

# **Preparación y caracterización de polímeros electroluminiscentes encapsulados en materiales nanoporosos inorgánicos**

ENCARNACIÓN PERIS SANCHIS

EDITORIAL  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**  
**Departamento de Química**  
**Instituto de Tecnología Química (UPV/CSIC)**



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
POLÍMEROS ELECTROLUMINISCENTES  
ENCAPSULADOS EN MATERIALES  
NANOPOROSOS INORGÁNICOS**

**TESIS DOCTORAL**

**Presentada por:**  
Encarnación Peris Sanchis

**Dirigida por:**  
Dr. Hermenegildo García Gómez

Valencia 2006



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



*Esta editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional.*

© Encarnación Peris Sanchis

Primera edición, 2013

© de la presente edición:

Editorial Universitat Politècnica de València

[www.editorial.upv.es](http://www.editorial.upv.es)

ISBN: 978-84-9048-026-7 (versión impresa)

Queda prohibida la reproducción, distribución, comercialización, transformación, y en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de todo o parte de los contenidos de esta obra sin autorización expresa y por escrito de sus autores.

D. Hermenegildo García Gómez, Profesor Catedrático de Química de la Universidad Politécnica de Valencia,

*CERTIFICA:* Que la presente tesis doctoral, titulada: “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS ELECTROLUMINISCENTES ENCAPSULADOS EN MATERIALES NANOPOROSOS INORGÁNICOS”, ha sido desarrollada por ENCARNACIÓN PERIS SANCHIS, bajo su dirección, en el Instituto de Tecnología Química (UPV/CSIC) de la Universidad Politécnica de Valencia.

D. Hermenegildo García Gómez

Valencia, 27 de Noviembre de 2006



No sería justo empezar a escribir esta memoria sin agradecer a aquellas personas y grupos de investigación que han hecho posible la realización de la presente Tesis Doctoral.

Quiero agradecer, en primer lugar, a mi director de tesis, **Prof. Dr. Hermenegildo García Gómez**, por brindarme la oportunidad de realizar la presente Tesis Doctoral, gracias por los conocimientos, buenas ideas transmitidas, por poner a mi alcance todos los medios necesarios para mi formación como investigadora y por el trato personal durante estos años. Realmente, todo cuanto sé es gracias a él y no bastan unas líneas para expresar mi agradecimiento en la presente Tesis. Gracias por todo de corazón.

Del mismo modo, muestro mi gratitud a la **Dra. Amparo Mifsud**, gerente del *Instituto de Tecnología Química*, por confiar en mi y ayudarme siempre que la he necesitado durante estos años. Cómo pasa el tiempo....

Al *Instituto de Tecnología Química* y en especial a su director el **Prof. Avelino Corma**, por haberme facilitado y permitido realizar el presente trabajo en dicho Instituto.

Al **Prof. David Cardin**, de la Universidad de Reading (Inglaterra), por haberme permitido realizar una estancia en su universidad durante tres meses.

Al **Prof. Vicente Fornés**, por las enseñanzas, apoyo y facilidades que me ha dado para realizar mi trabajo.

A la **Dra. Mercedes Álvaro** por estar ahí siempre que la he necesitado.

Al **Dr. Carlos Gómez**, de la *Universidad de Valencia*, por las medidas de resonancia de espín electrónico.

Al **Dr. Antonio Doménech**, de la *Universidad de Valencia*, por las medidas de electroquímica.

Al **Dr. Jordi Hernando**, de la *Universidad Autónoma de Barcelona*, por las medidas de espectroscopía de emisión de molécula única.

A la **Universidad Politécnica de Valencia**, por la beca de investigación que he recibido durante estos años y que ha hecho posible que esta Tesis se llevase a cabo.

También quiero expresar mi gratitud a la infinidad de personas que he conocido a lo largo de esta etapa, a todos mis **compañeros** del Instituto de Tecnología Química como del Departamento de Química, de los cuales no voy a dar nombres concretos ya que me extendería demasiado y aún así, me dejaría a alguien, prefiero que estos agradecimientos sean generales y de esta manera os sentiréis todos identificados. Gracias por vuestra amistad, cariño, conocimientos y tiempo que me habéis dedicado dentro y fuera del laboratorio.

Y ya fuera del radio valenciano, me situo en Reading (Inglaterra), donde conocí a **Noemí, Dani, Miriam y Adriana** con los que pasé tres meses en los que todos los días era fiesta. ¡¡Qué días aquellos!!

Y todo esto con el apoyo incondicional de mi familia de la que estoy orgullosa de formar parte. Mis grandes padres, **Paco y Encarna**, que creen en mí más de lo que nadie lo hará jamás, gracias por preocuparos cada segundo y estar ahí cada día. Gracias a mis hermanos, **Francisco y Cristina**, por ser como sois, **Francisco** con sus ideas sorprendentes de cada día y **Cristina** con su dulzura que la envuelve. Y a mis abuelos por su apoyo y preocupación que nunca olvidaré.

A **Xesc**, excelente investigador que además de ser todo para mí da sentido a mi vida.

¡¡ Muchas GRACIAS a todos !!

## Capítulo I INTRODUCCIÓN

1.1. Matrices inorgánicas .....	2
1.1.1. Zeolitas .....	2
1.1.1.1 Tipos de zeolitas .....	3
1.1.1.2 Composición .....	5
1.1.1.3 Utilidades .....	6
1.1.1.4 Basicidad .....	8
1.1.2. Materiales mesoporosos.....	9
1.1.3. Zeolitas deslaminadas: ITQ-2 .....	11
1.1.4. Arcillas laminares .....	14
1.1.5. Esferas.....	15
1.2. Polímeros conductores .....	20
1.3. Estabilización de especies orgánicas reactivas por encapsulación en materiales porosos.....	25
1.4. Referencias.....	29

## Capítulo II OBJETIVOS

OBJETIVOS.....	33
----------------	----

## Capítulo III ESTABILIZACIÓN DE POLÍMEROS ELECTROLUMINISCENTES CON ESTRUCTURA DE P-FENILENOVINILENO POR ENCAPSULACIÓN EN MATERIALES INORGÁNICOS POROSOS

3.1. Introducción .....	35
3.2. Preparación del PPV encapsulado en el interior de zeolitas.....	37

3.3. Caracterización de las muestras de PPV@zeolita.....	41
3.4. Fotoquímica del PPV encapsulado en zeolitas.....	46
3.5. Medidas de electroluminiscencia de las muestras de PPV@CsX.....	54
3.6. Conclusiones.....	55
3.7. Referencias.....	57

#### Capítulo IV

### SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DEL POLI-(2,5-DIMETOXI-P-FENILENOVINILENO) INCORPORADO EN EL ESPACIO INTERLAMINAR DE MONTMORILLONITA

4.1. Introducción.....	59
4.2. Encapsulación del dMeOPPv en faujasitas.....	60
4.3. Preparación del polímero dMeOPPv en montmorillonita.....	61
4.4. Caracterización de la muestra de dMeOPPv@montmorillonita.....	65
4.5. Propiedades fotoquímicas del material dMeOPPv@montmorillonita.....	69
4.6. Conclusiones.....	75
4.7. Referencias.....	76

#### Capítulo V

### SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DE DERIVADOS DEL PPV HOSPEDADOS EN MCM-41

5.1. Introducción.....	77
5.2. Preparación y caracterización de los polímeros conductores incorporados en la matriz porosa.....	79
5.3. Propiedades fotoquímicas de los polímeros encapsulados.....	85
5.4. Conclusiones.....	90
5.5. Referencias.....	91

## Capítulo VI

### ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE UNA ÚNICA MOLÉCULA. ESTUDIO DE MUESTRAS DE PNV@ESFERAS

6.1. Introducción .....	93
6.2. Preparación de PNV en el interior de esferas huecas de sílice .....	94
6.3. Propiedades fotoquímicas de muestras de PNV@esferas .....	101
6.4. Estudio mediante espectroscopía de molécula única de muestras de PNV@esferas.....	103
6.5. Conclusiones .....	108
6.6. Referencias.....	109

## Capítulo VII

### PREPARACIÓN DEL PEDOT ENCAPSULADO EN ZEOLITAS Y ESTUDIO DE SU CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

7.1. Introducción .....	111
7.2. Preparación de las muestras.....	113
7.3. Caracterización del PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2 .....	114
7.4. Medidas de conductividad del PEDOT@zeolita .....	118
7.5. Conclusiones.....	120
7.6. Referencias.....	121

## Capítulo VIII

### SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DEL POLI(1,4- DIETINILBENCENO) Y POLÍMEROS AFINES

8.1. Introducción .....	123
8.2. Proceso de polimerización <i>in situ</i> .....	126

8.3. Datos analíticos .....	127
8.4. Estudio espectroscópico .....	128
8.5. Estudio fotoquímico .....	131
8.6. Conclusiones .....	133
8.7. Referencias .....	134

## Capítulo IX

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLI(TIENILACETILENO) ENCAPSULADO EN ZEOLITA Y

9.1. Introducción .....	135
9.2. Preparación y caracterización de la muestra .....	138
9.3. Caracterización electroquímica de la muestra .....	140
9.4. Conclusiones .....	146
9.5. Referencias .....	147

## Capítulo X

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

10.1. Técnicas de caracterización .....	149
10.1.1. Análisis químico .....	149
10.1.2. Análisis termogravimétrico acoplado a análisis térmico diferencial .....	149
10.1.3. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno .....	150
10.1.4. Difracción de Rayos-X .....	151
10.1.5. Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .....	151
10.1.6. Espectroscopía de RMN $^{13}\text{C}$ en estado sólido por polarización cruzada (CP) .....	151
10.1.7. Espectroscopía Ultravioleta Visible de reflectancia difusa .....	151
10.1.8. Espectroscopía IR .....	152

10.1.9. Espectroscopía Raman .....	153
10.1.10. Resonancia de espín electrónico.....	154
10.1.11. Medidas Electroquímicas .....	154
10.1.12. Fotoluminiscencia en estado estacionario .....	155
10.1.13. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo.....	155
10.1.14. Fotólisis de Destello Láser .....	156
10.1.15. Microscopía electrónica de barrido .....	156
10.1.16. Microscopía electrónica de transmisión .....	157
10.1.17. Espectroscopía de emisión de molécula única .....	157
10.2. Procedimientos de síntesis.....	159
10.2.1. Encapsulación del PPV en zeolitas NaX y NaY .....	159
10.2.2. Encapsulación del dMeOPPV en montmorillonita .....	160
10.2.3. Encapsulación de PNV, PHPV y POPV en MCM-41 .....	161
10.2.4. Síntesis de esferas huecas organosilíceas.....	161
10.2.5. Encapsulación del PNV en esferas huecas.....	162
10.2.6. Encapsulación del PEDOT en zeolita NaX, NaY e ITQ-2 .....	162
10.2.7. Encapsulación del PDEB, PENaf y PEFé en zeolita NaX.....	163
10.2.8. Síntesis del tienilacetileno .....	164
10.2.9. Encapsulación del poli(tienilacetileno) en zeolita NaY .....	165
10.2.10. Preparación de celdas para medidas de electroluminiscencia y de conductividad .....	
10.3. Referencias .....	167

## Capítulo XI

### CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.....	169
-------------------	-----



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

---

<b>1.1. Matrices inorgánicas</b> .....	2
<b>1.1.1. Zeolitas</b> .....	2
<i>1.1.1.1 Tipos de zeolitas</i> .....	3
<i>1.1.1.2. Composición</i> .....	5
<i>1.1.1.3. Utilidades</i> .....	6
<i>1.1.1.4. Basicidad</i> .....	8
<b>1.1.2. Materiales mesoporosos</b> .....	9
<b>1.1.3. Zeolitas deslaminadas: ITQ-2</b> .....	11
<b>1.1.4. Arcillas laminares</b> .....	14
<b>1.1.5. Esferas</b> .....	15
<b>1.2. Polímeros conductores</b> .....	20
<b>1.3. Estabilización de especies orgánicas reactivas por     encapsulación en materiales porosos</b> .....	25
<b>1.4. Referencias</b> .....	29



## INTRODUCCIÓN.

---

Una de las líneas de investigación en química supramolecular que ha atraído más interés en las últimas dos décadas ha consistido en la preparación, caracterización y estudio de las propiedades de sistemas donde un huésped orgánico se encuentra incorporado en los espacios internos de sólidos inorgánicos porosos o laminares.<sup>1-3</sup> Entre los sólidos inorgánicos que se han utilizado más ampliamente para llevar a cabo esta química supramolecular se encuentran los aluminosilicatos cristalinos microporosos denominados zeolitas,<sup>4,5</sup> así como materiales con estructuras relacionadas denominados zeotipos, en los que el retículo cristalino contiene otros heteroátomos además de silicio (Fe,<sup>6-9</sup> Ti,<sup>10</sup> Ga,<sup>6,11</sup> Sn<sup>12,13</sup> ...), o incluso, en los que el silicio no forma parte de la composición del material (como en los aluminofosfatos tipo AIPOs,<sup>14</sup> SAPOs<sup>15</sup> o MeAPOs,<sup>16</sup> alumino- y galogermanatos,<sup>17-19</sup> ...). Además de zeolitas y materiales relacionados, se han utilizado también en la preparación de este tipo de sistemas supramoleculares aluminosilicatos laminares, tales como las arcillas, que son capaces de incorporar compuestos orgánicos en sus galerías interlaminares. Así mismo, y al objeto de ampliar el intervalo de compuestos orgánicos que pueden adsorberse y reducir así las limitaciones debidas al tamaño de poro que poseen las zeolitas actualmente disponibles, esta química supramolecular se ha extendido a silicatos mesoporosos estructurados, entre los que constituye un ejemplo destacado la MCM-41.<sup>20,21</sup> Por otra parte, relacionado con sílices amorfas porosas pero que poseen una morfología de partícula muy definida con una baja dispersidad, la química supramolecular basada en la incorporación de moléculas orgánicas en el interior de sólidos inorgánicos se ha expandido al empleo de esferas de sílice amorfa.<sup>22</sup>

La presente Tesis doctoral se encuentra dentro de esta química supramolecular, ya que nuestro estudio se ha dirigido a la preparación de polímeros orgánicos conjugados en el interior de matrices inorgánicas. Puesto que nuestros materiales contienen dos componentes, un polímero orgánico que presenta propiedades optoelectrónicas de potencial

aplicabilidad, y otro componente inorgánico que actúa como matriz inerte, en la presente Introducción vamos a comentar brevemente aquellas características de ambos componentes que poseen una mayor relevancia a la hora de entender las propiedades que resultan en el material supramolecular. En primer lugar, se presenta la estructura, composición y característica de las matrices inorgánicas que se han utilizado en la presente Tesis doctoral. Seguidamente describiremos los tipos y características de polímeros orgánicos conjugados, así como los métodos de síntesis y las características estructurales de las que derivan sus propiedades optoelectrónicas. En este caso, haremos especial hincapié en las limitaciones que han dificultado la implantación de este tipo de polímeros en aplicaciones comerciales en dispositivos optoelectrónicos. En una tercera parte de esta Introducción comentaremos las propiedades específicas que derivan de la construcción del sistema supramolecular compuesto orgánico-matriz inorgánica y que no se encuentra en ninguno de los dos componentes por separado. A la vista de los antecedentes que se van a presentar se intentará justificar la motivación que ha originado la presente Tesis doctoral y los objetivos concretos que se persiguen.

## **1.1. Matrices inorgánicas.**

### **1.1.1. Zeolitas.**

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos tridireccionales (tectosilicatos) cuya estructura primaria está compuesta por átomos de silicio y aluminio rodeados por cuatro átomos de oxígeno, formando tetraedros que comparten sus vértices.<sup>23,24</sup> La composición química de una zeolita se puede representar mediante la fórmula general  $M_{x/n}^{n+}(Al_xSi_yO_{2(x+y)})^x \cdot zH_2O$ , donde M representa cationes, en general metales alcalinos o alcalino-térreos, protones (en la forma ácida de las zeolitas) u otros cationes como el  $NH_4^+$ . La relación y/x puede estar comprendida entre 1 (en la sodalita) e infinito (en las silicalitas).<sup>25</sup> La sustitución isomórfica en la red de la zeolita de un átomo de silicio por un átomo de aluminio crea un defecto de carga negativa en la red que está compensado por la presencia de cationes M alojados en el espacio intracristalino.

Las unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  ó  $\text{AlO}_4$  constituyen las unidades estructurales primarias de las zeolitas. Al unirse, adoptan la forma de distintos poliedros, formando así las unidades estructurales secundarias o SBU's (*Secondary Building Units*),<sup>26</sup> cuya combinación puede dar lugar a una gran variedad de estructuras zeolíticas diferentes. La secuencia regular de estos tetraedros y SBU's determina un sistema de canales y cavidades regulares de escala nanométrica, definiendo diferentes estructuras porosas mono o multi-direccionales. La existencia de estos vacíos interiores proporciona a estos sólidos una gran superficie específica, que generalmente es considerablemente mayor que la superficie externa de la partícula.

El sistema de microporos de estos sólidos se encuentra abierto al exterior, de manera que permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea, en función del tamaño relativo del substrato y de las dimensiones de los microporos. Este hecho, asociado a la posibilidad de generar centros activos en el interior de los canales y cavidades, ha originado el uso de términos como tamices moleculares y reactores microscópicos que expresan la relación entre la red cristalina del silicato y la molécula huésped.

#### ***1.1.1.1 Tipos de zeolitas.***

Las zeolitas pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios estructurales. La clasificación más común de estos materiales se basa en criterios cristalográficos y fundamentalmente en la estructura de la celda unidad<sup>27</sup>. Otra clasificación, más apropiada en nuestro caso, tiene en cuenta el tamaño de los microporos y su topología. Así, si la secuencia de unión de sus unidades estructurales secundarias da lugar a un sistema de canales con entradas definidas por anillos de 8, 10, 12 ó 14 unidades tetraédricas, se dice que las zeolitas resultantes son de tamaño de poro pequeño, mediano, grande o extragrande, respectivamente. Otro posible criterio de clasificación de las zeolitas hace referencia al grado de interconexión de sus canales, de forma que existen zeolitas con sistemas de poros mono-, di- o tridireccionales. Únicamente, las zeolitas de poro medio o superior permiten la incorporación de moléculas orgánicas que contengan un anillo aromático. En la *Tabla 1.1* se presenta la estructura de diferentes zeolitas de poro medio, grande y extragrande.

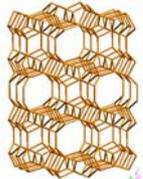
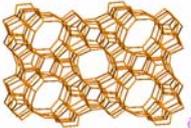
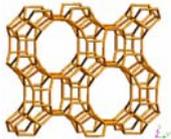
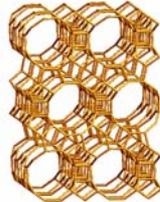
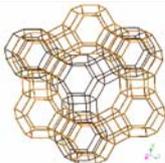
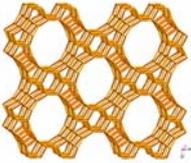
Tipo de poro	Tamaño de poro Å	n° de unidades tetraédricas	Direcciones canales	Ejemplos	Vista en 3D
Medio	4.8 x 3.5 [010] 5.4 x 4.2 [001]	8 10	2	Ferrierita	
Medio	5.6 x 5.3 [010] 5.1 x 5.5 [100]	10 10	2	ZSM-5	
Grande	6.5 x 7.0 [001] 5.7 x 5.6 [001]	12 10	1	Mordenita	
Grande	7.6 x 6.4 [100] 5.6 x 5.6 [001]	12 12	3	Beta	
Grande	7.4 x 7.4 [111]	12	3	Y	
Extragrande	8.2 x 8.1 [010]	14	1	UTD-1	

Tabla 1.1. Algunos ejemplos de zeolitas con tamaños de poro medio, grande y extragrande.

### 1.1.1.2. Composición.

#### a) Naturaleza del catión.

La naturaleza iónica del enlace entre el catión de compensación de carga y la red de la zeolita permite el intercambio de éste por otro catión orgánico o inorgánico sin que la estructura cristalina sea alterada. Un ejemplo relevante es el intercambio de iones alcalinos ( $\text{Na}^+$ ) por  $\text{NH}_4^+$ , que tras la calcinación de la zeolita de lugar a la eliminación de  $\text{NH}_3$  y a la formación de  $\text{H}^+$  ligados a la estructura (grupos  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ ), obteniéndose de esta forma una zeolita que posee propiedades ácidas.

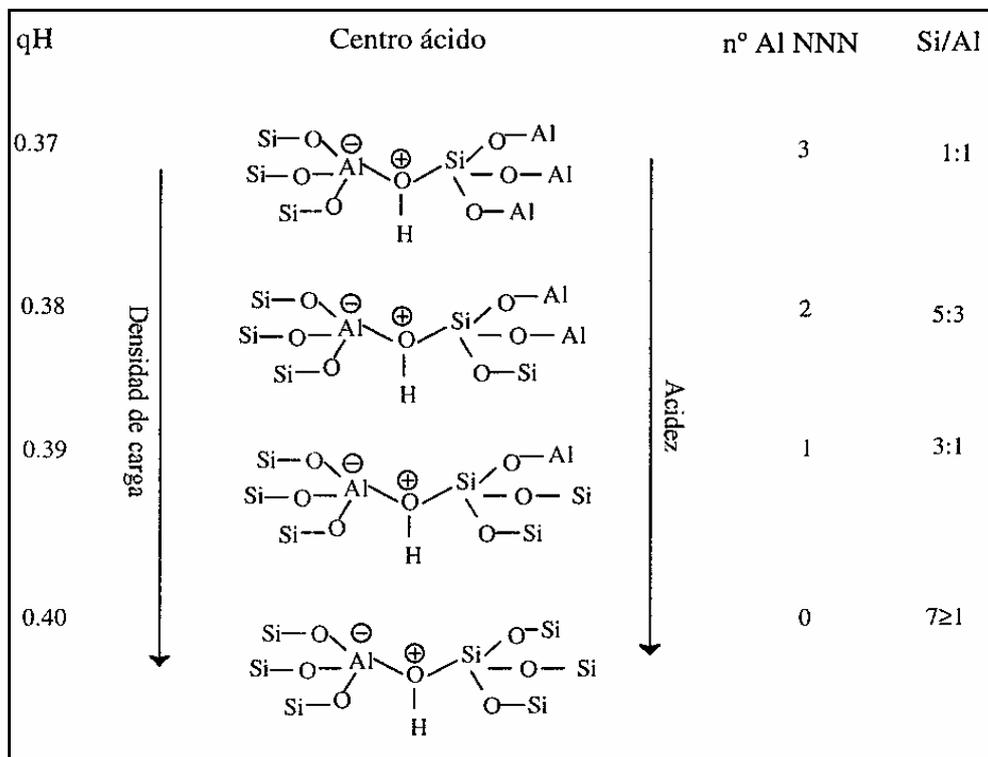
#### b) Influencia de la relación Si/Al.

La relación Si/Al en una zeolita determina el contenido de cargas negativas en la red y, por tanto, de cationes compensadores de carga. Además, la densidad de átomos de aluminio en el interior de los microporos define una mayor o menor polaridad de los espacios interiores permitiendo, de esta manera, controlar la hidrofobia-hidrofilia del material. En general, la hidrofobicidad aumenta a medida que disminuye el contenido de aluminio en la red.

La acidez de las zeolitas, tanto de tipo Lewis como Brønsted, ha sido ampliamente estudiada. Los métodos más usados para su caracterización se basan en el espectro infrarrojo de la muestra tras la adsorción de piridina<sup>28</sup>. Estos métodos dan información acerca de la naturaleza, densidad, localización y entorno de estos centros ácidos.

La composición química alrededor de un centro ácido asociado a los Al de la red es uno de los factores que más afectan a la fortaleza de los mismos. Los centros ácidos Brønsted están asociados a los protones que pertenecen a estructuras puente  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ , y la fuerza ácida de cada uno de ellos depende de la composición de las sucesivas esferas de coordinación<sup>29</sup>. Mediante cálculos teóricos se predice una variación en la densidad de carga del protón en función del número de átomos de Al en la segunda esfera<sup>30</sup> (*Esquema 1.1*), lo cual indicaría que la fuerza ácida de un centro activo aumenta al disminuir el número de Al presentes en su segunda esfera de coordinación (*Number of Next Neighbors, NNN*).<sup>31</sup> Estos cálculos explicarían la estrecha relación existente entre la relación Si/Al de la muestra y la distribución de fuerza ácida medida experimentalmente. Así una disminución de Al de red

produce materiales con un menor número de centros ácidos totales pero de mayor fuerza ácida.



Esquema 1.1. Variación de la densidad de carga del protón (qH) en función del número de Al en la segunda esfera de coordinación (NNN).

### 1.1.1.3. Utilidades.

Las zeolitas tienen un gran interés industrial y atendiendo a sus aplicaciones, éstas pueden agruparse principalmente en tres categorías: como adsorbentes (o tamices moleculares), como intercambiadores iónicos o como catalizadores en fase heterogénea.

*a) Tamiz molecular*

Debido a la variedad en el tamaño de sus canales y a sus propiedades hidrófobas/hidrófilas, las zeolitas se emplean como “tamices moleculares” para la adsorción física de compuestos. Esta adsorción se utiliza en el secado de gases y disolventes, en la separación de los componentes del aire, en la extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, y en la separación de hidrocarburos lineales y ramificados, así como en la separación de isómeros de la fracción C<sub>8</sub> en alquilaromáticos.

*b) Intercambiadores iónicos*

Las aplicaciones más importantes de las zeolitas como intercambiadores iónicos se dan como aditivos de detergentes en sustitución de los polifosfatos como intercambiadores de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, en la extracción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en aguas residuales por intercambio iónico y, en la captura de iones radioactivos presentes en aguas de enfriamiento de centrales nucleares.

*c) Catalizadores heterogéneos*

Actualmente, una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas es su uso como catalizadores ácidos en fase heterogénea. La presencia de protones como cationes de intercambio pueden llegar a convertir a las zeolitas en sólidos con acidez fuerte a temperaturas elevadas.

La estructura cristalina de la zeolita, que también influye sobre la fuerza ácida de los distintos centros activos, tiene además un papel importante en el comportamiento catalítico de la zeolita como consecuencia de la denominada “selectividad de forma”. Así, el diámetro de los poros, la forma y las dimensiones del espacio confinado alrededor de los centros activos pueden introducir selectividad respecto a la difusión, a la adsorción, a la formación del estado de transición y, por tanto, respecto al producto final de una reacción. Como ejemplo se puede citar la obtención selectiva del p-xileno por metilación de tolueno catalizada por ZSM-5.<sup>24,32</sup>

La utilización de las zeolitas como catalizadores ácidos en fase heterogénea se ha desarrollado considerablemente en los últimos años y, de hecho, estos materiales han reemplazado completamente a otros catalizadores ácidos convencionales en procesos multi-toneladas de la industria petroquímica,<sup>33</sup> como el craqueo catalítico en lecho fluidizado

(FCC), isomerización de xilenos y alquilación de benceno y derivados. Comparativamente, la implantación de las zeolitas como catalizadores en fase heterogénea en procesos de química y química fina es escasa. Estos procesos se llevan a cabo, en muchos casos, en fase líquida y a temperaturas moderadas.<sup>34-37</sup> Sin embargo, desde el punto de vista de la generalización del uso de las zeolitas como catalizadores, existe siempre una limitación en cuanto a las dimensiones de los substratos orgánicos que pueden difundir por el interior de los microporos de las zeolitas convencionales.<sup>38</sup>

Además de estas tres aplicaciones “clásicas” descritas hasta ahora, las zeolitas se han propuesto en años recientes<sup>1-3</sup> como matrices inorgánicas para desarrollar materiales compuestos de tecnología avanzada, en los que se encapsulan diversas especies (moléculas orgánicas, partículas semiconductoras, polímeros conductores, etc). Las aplicaciones previstas para estos materiales cubren áreas como la fotoquímica y fotocatalisis, materiales ópticos y optoelectrónicos, sensores químicos, por citar algunos ejemplos.

#### **1.1.1.4. Basicidad.**

Además de catalizadores ácidos cuando los cationes de compensación de carga son protones (centros Brønsted) o contienen centros Lewis (cationes de compensación de carga o aluminio extrared), las zeolitas pueden presentar también carácter básico. Estos centros básicos se encuentran localizados en los oxígenos de la red, y particularmente en aquellos que poseen una alta densidad de carga negativa. Al igual que en el caso de zeolitas ácidas, ha habido un gran interés por determinar la distribución de la fuerza básica de los centros y su dependencia de los parámetros de composición y estructura. Durante el desarrollo de este estudio se van a emplear zeolitas que poseen propiedades básicas.

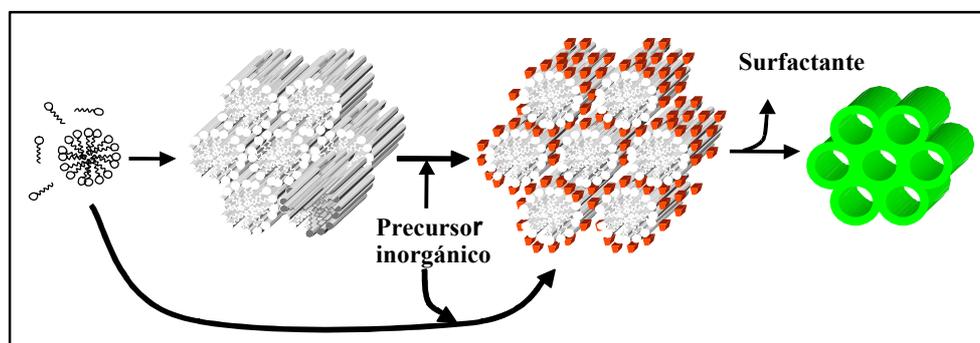
Como consecuencia de los estudios llevados a cabo combinando moléculas sonda con resultados de reacciones catalíticas, existen numerosos datos experimentales que apoyan el hecho de que la fuerza básica de los centros depende fundamentalmente de dos parámetros de la composición de las zeolitas.<sup>39-41</sup> El primero de ellos es el contenido de aluminio, de modo que la fuerza básica aumenta al aumentar el contenido en aluminio en red. Esta relación entre el contenido de aluminio y la fuerza básica es la opuesta a la que se

observa para la fuerza ácida. El hecho de que las zeolitas más básicas sean aquellas con un alto contenido en aluminio hace que las faujasitas X (Si/Al~1.5) e Y (Si/Al~2.5) sean las más apropiadas como bases. Otro tipo de zeolitas, tales como las zeolita beta o ZSM-5, son zeolitas que generalmente se preparan con un bajo contenido en aluminio, por lo que tienen una fuerza básica inferior a la de las faujasitas. Además de la relación Si/Al, el otro parámetro que influye en la basicidad es la naturaleza del catión de compensación de carga. Así la fuerza básica de los centros aumenta a medida que disminuye la densidad de carga del catión de intercambio. De esta manera las zeolitas más básicas son las que contienen Cs (carga +1, radio iónico 1.81 Å) como catión de intercambio y las menos básicas las que poseen Li (carga +1, radio iónico 0.90 Å) como cationes de intercambio.

En el presente estudio resulta de gran importancia en el capítulo de polímeros conductores en el interior de zeolitas el preparar matrices con carácter básico que puedan promover la polimerización en el interior de los poros y por ello se emplean materiales como CsX y CsY.

### **1.1.2. Materiales mesoporosos.**

La obtención en 1991 de “sílice mesoporosa periódica”, denominada MCM-41 (*Mobil Composition of Matter 41*), supuso un avance conceptual significativo en la síntesis de materiales porosos.<sup>20,21</sup> El silicato MCM-41 era el primer material poroso con un empaquetamiento hexagonal de canales de tamaño de poro uniforme con un diámetro interno entre 2-10 nm (tamaño “mesoscópico”). La preparación de la MCM-41 se consigue a través de una policondensación hidrolítica de precursores silicato, como Si(EtO)<sub>4</sub>, “dirigida” por un surfactante (*Esquema 1.2*). Desde la síntesis de la MCM-41, una gran variedad de compuestos inorgánicos han sido obtenidos con la estructura de materiales mesoporosos, incluyendo óxidos metálicos y fosfatos metálicos.



Esquema 1.2. Síntesis del silicato mesoporoso MCM-41.

En un material mesoporoso se pueden introducir centros ácidos si durante su síntesis además de una fuente de silicio se encuentra presente otra de aluminio, produciéndose la co-condensación de ambos formándose un aluminosilicato mesoporoso. Igualmente se pueden introducir otros elementos además del silicio y del aluminio, como por ejemplo el titanio.<sup>42</sup>

Las propiedades de porosidad y área superficial de los materiales mesoporosos son excelentes. Así, la MCM-41 se encuentra entre los materiales que poseen un mayor volumen de poro, que puede llegar a ser de hasta  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , con superficies específicas superiores a los  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Mediante microscopía electrónica de transmisión se pone de manifiesto que los materiales mesoporosos se encuentran *estructurados* o que son *periodicos*. Estas dos palabras se han utilizado para distinguir estos silicatos mesoporosos de las zeolitas, que son materiales cristalinos. En los materiales cristalinos existe una celda unidad que se repite en las tres direcciones del espacio. Así, en las zeolitas los microporos son regulares y periódicos y además la red y cada átomo de las paredes tiene una periodicidad. En los materiales mesoporosos en cambio los átomos de silicio y oxígeno de las paredes se encuentran dispuestos al azar, por lo que no existe ninguna celda unidad. Sin embargo, a pesar de que las paredes son de sílice amorfa, los canales se disponen de forma tan regular debido al efecto plantilla del surfactante que la difracción de Rayos X indica que el material presenta ordenación a larga distancia. Así, en el difractograma de un material mesoporoso

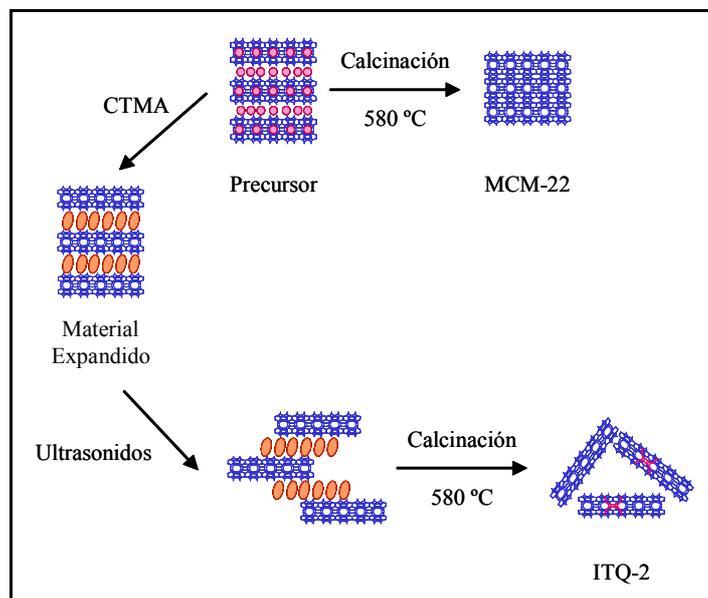
aparecen picos característicos de difracción a bajo ángulo ( $2\theta < 5^\circ$ ), debidos al ordenamiento de los canales, mientras que no aparecen los picos de difracción a ángulos medios ( $10 < 2\theta < 50^\circ$ ) característicos de las zeolitas, y que son debidos a la cristalinidad de sus paredes.

Como consecuencia de la distribución uniforme de los mesoporos estos materiales son atractivos para aplicaciones en cromatografía, química supramolecular y catálisis, ya que constituyen una extensión lógica de las zeolitas. Pero mientras que las zeolitas tiene un tamaño de poro en el intervalo de los microporos, los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 tienen diámetros muy superiores y, por tanto, son adecuados para incorporar huéspedes más voluminosos

### **1.1.3. Zeolitas deslaminadas: ITQ-2.**

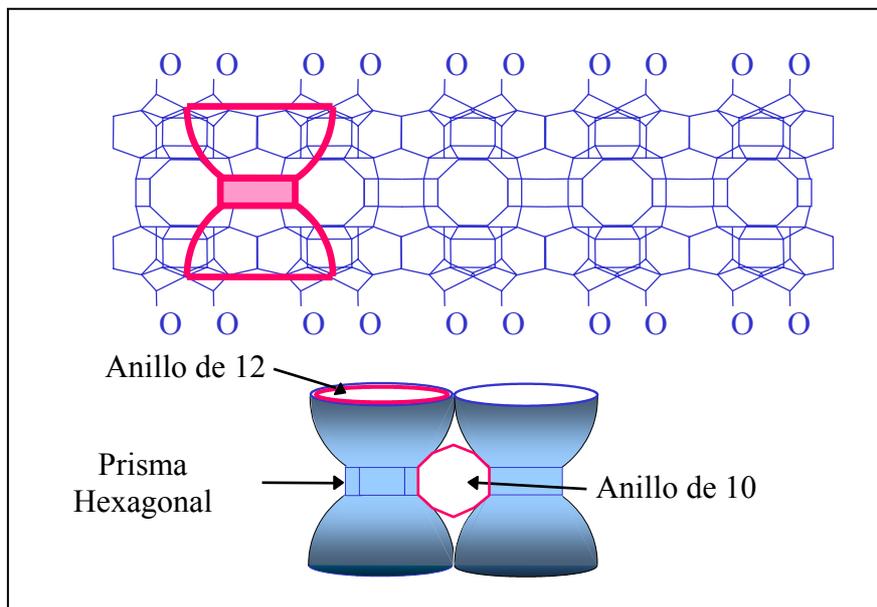
La síntesis de materiales mesoporosos del tipo MCM-41<sup>20,21,43</sup> constituyó un avance significativo en el campo de la catálisis y de la química supramolecular que emplea zeolitas y zeotipos. La preparación de estos silicatos demostró que era posible sintetizar materiales con poros de dimensiones controlables y de tamaño muy superior a los que se dan en zeolitas convencionales. Sin embargo, las propiedades de estos materiales mesoporosos distan mucho de ser óptimas. En particular dos son los problemas que presentan los materiales mesoporosos para su aplicación en procesos sustituyendo a las zeolitas, y ambos inconvenientes están relacionados y derivan de la falta de estructura cristalina y naturaleza amorfa de las paredes de los materiales mesoporosos. El primer problema es la falta de estabilidad térmica de los materiales mesoporosos, sobre todo en presencia de humedad y cuando los canales se han vaciado de las moléculas directoras de estructura.<sup>44</sup> Así por ejemplo, se ha descrito que el simple almacenamiento de muestras de MCM-41 previamente calcinadas en viales cerrados conduce a una progresiva pérdida de porosidad. Igualmente el tratamiento de muestras de MCM-41 con disoluciones acuosas da lugar a una importante pérdida de ordenamiento estructural. En segundo lugar, la estructura amorfa de estos materiales hace que los centros ácidos, así como otros sitios catalíticos en general, no tengan la misma actividad que las zeolitas.

En este contexto, un nuevo material que combina la estabilidad térmica característica de las zeolitas junto con una gran área superficial totalmente accesible consiste en la zeolita deslaminada ITQ-2.<sup>45</sup> La preparación de este material deriva directamente del conocimiento obtenido acerca de la formación de la zeolita MCM-22. Esta zeolita de tamaño de poro medio se obtiene por calcinación de un precursor laminar, el cual al ser sometido a las temperaturas de calcinación típicas no sólo tiene lugar la descomposición de la sal de amonio que se emplea como agente director de la estructura sino que además la estructura laminar del silicato condensa por la formación masiva de puentes siloxano entre las láminas. La condensación de las láminas viene a dar lugar a la estructura final tridimensional de la zeolita MCM-22. Si el sólido laminar precursor en vez de ser calcinado a temperaturas elevadas se somete a intercambio iónico, donde el hexametilaminio (HMI) que se utiliza como agente director de estructura se intercambia por una sal de amonio cuaternaria, hexadeciltrimetilamonio (CTMA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>) de mayor tamaño, se produce un hinchamiento y una separación de las láminas zeolíticas. Si en este momento, se procede a tratamiento con ultrasonidos de alta energía, se produce el desordenamiento de las láminas (*Esquema 1.3*).



*Esquema 1.3. Proceso de preparación de la ITQ-2.*

Cuando este precursor cristalino en el que las láminas zeolíticas se encuentran desordenadas se calcina, ya no se produce la formación de la zeolita MCM-22 sino que se obtiene una nueva estructura zeolítica laminar que se conoce con el nombre de ITQ-2. La estructura cristalina de la lámina de ITQ-2 está formada por dos componentes morfológicos. Uno de ellos, son “copas” de 7.2 Å de diámetro y 7.8 Å de profundidad, que se encuentran dispuestas en el plano principal superior e inferior de la lámina. El segundo componente son canales sinusoidales de 10 átomos de oxígeno que transcurren por entre las láminas y cuyos ejes son paralelos a los planos. El *Esquema 1.4*, muestra los dos componentes morfológicos característicos de la estructura ITQ-2. Como consecuencia de esta estructura, este nuevo material presenta una gran superficie accesible entorno a 800 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, con una reducida microporosidad residual debida a los canales de 10 miembros.<sup>46</sup> Estas dos características son opuestas a la de las zeolitas convencionales, las cuales poseen una gran superficie interna y una elevada microporosidad, y son similares a la de los materiales del tipo MCM y SBA. Sin embargo, a diferencia de los materiales mesoporosos, la estructura cristalinas de las láminas (25 Å de espesor) de la misma naturaleza que las zeolitas, dotan a la ITQ-2 de una extraordinaria estabilidad térmica e hidrotérmica.



*Esquema 1.4. Estructura cristalina de la zeolita ITQ-2.*

Por consiguiente, la ITQ-2 constituye un soporte de una elevada área superficial y cristalinidad donde las especies adsorbidas se encuentran depositadas en posiciones externas. Por tanto, aquellas propiedades que deriven del encaje espacial entre el huésped y la matriz porosa no deberían tener lugar en este sistema. Por el contrario, aquellas propiedades que se originan como consecuencia de la alta área superficial del soporte deberían igualmente ocurrir cuando se emplea la zeolita deslaminada ITQ-2 como matriz.

#### **1.1.4. Arcillas laminares.**

Las arcillas son aluminosilicatos que pueden contener otros metales, tales como hierro y magnesio, en su composición. Su estructura primaria está formada por una capa octaédrica que contiene aluminio y otros metales que se encuentra entre una capa superior y otra inferior de tetraedros  $\text{SiO}_4$ . Esta estructura constituida por tres capas puede extenderse en las dos dimensiones formando planos (arcillas laminares), o bien puede haber una inversión periódica en los vértices de los tetraedros pasando la capa tetraédrica de superior a ser inferior y viceversa, con lo que se producen escalones en la estructura (arcillas fibrosas).

Como en el caso de las zeolitas, las arcillas requieren cationes de compensación de carga en un número que es función del contenido de aluminio y de la valencia del catión. En el caso de las arcillas laminares, estos cationes se encuentran situados entre las láminas (en las galerías interlaminares) y la gran fuerza electrostática entre los cationes y las láminas determina que éstas se encuentren lo más próximas posible, sin dejar espacio vacío entre ellas.

El empaquetamiento de las láminas determina que no sea posible incluir entre ellas moléculas orgánicas neutras apolares. Sin embargo, disolventes polares capaces de solvatar cationes pueden producir el hinchamiento de las láminas, aumentando así la distancia entre las mismas como consecuencia del mayor tamaño de los cationes solvatados con respecto al catión desnudo. Este hinchamiento entre las láminas se pone de manifiesto de una forma muy simple y convincente en el difractograma de Rayos X, donde el pico de difracción correspondiente a los planos (100) que corresponde a la dirección perpendicular a las láminas, se desplaza a ángulos más bajos (distancias mayores) como consecuencia del

hinchamiento. Por otra parte, este hinchamiento (denominado en inglés *swelling*) también puede llegar a producir un cambio en la apariencia visual y textural del material. Así, por ejemplo, cuando una arcilla laminar se introduce en agua se observa como el material aumenta de volumen (solvatación de los cationes de intercambio) pudiendo llegar incluso a formarse una suspensión coloidal en la que, como consecuencia de la separación de las láminas a distancia infinita, se produce la aparente disolución de la arcilla.

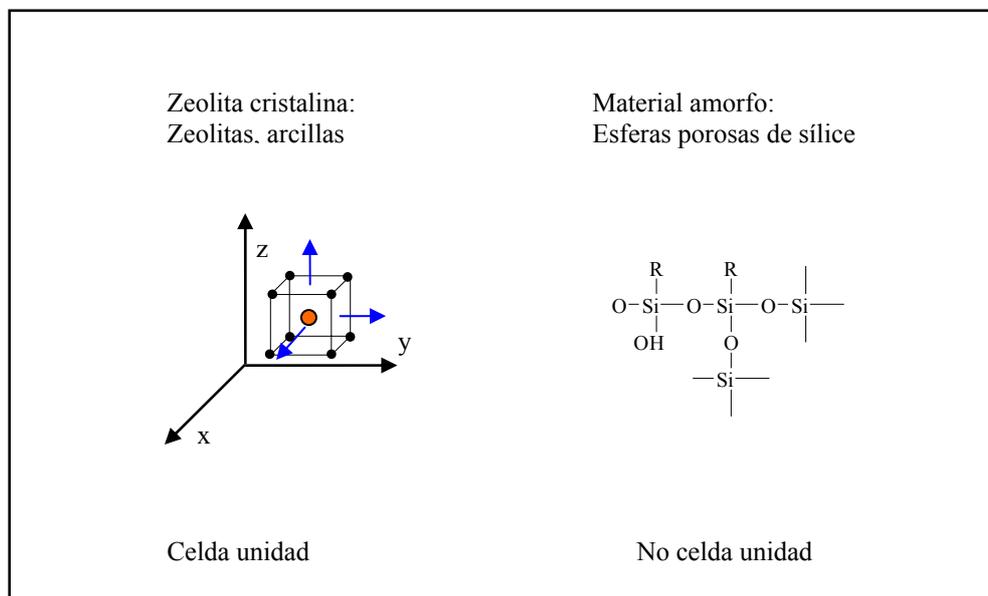
Las arcillas se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza y constituyen un componente habitual en suelos. En algunos lugares, las arcillas se encuentran en una elevada pureza libres de carbonatos, sulfatos y otros minerales. De estos lugares se obtienen materiales de gran pureza que se han empleado como matrices con topología bidimensional para incorporar huéspedes orgánicos. Uno de los tipos de arcillas laminares más comunes es la montmorillonita, que es un aluminosilicato que contiene principalmente potasio como catión de compensación de carga. En nuestro estudio hemos utilizado la montmorillonita natural procedente de Gador (Almería), que se caracteriza por su elevada pureza.

A diferencia de las zeolitas que poseen una estructura rígida y que sólo pueden acomodar huéspedes de tamaño inferiores a las aberturas de sus poros, las montmorillonitas pueden variar el espacio interlaminar adaptándose al tamaño de cualquier huésped, siempre que éste sea suficientemente polar para compensar las fuerzas de la acción Coulómbica que mantienen unidas las láminas del aluminosilicato. Así por consiguiente, compuestos iónicos polares que no caben en zeolitas podrían sin embargo incorporarse en montmorillonita, donde no habría limitación del tamaño del huésped ya que las láminas se pueden expandir hasta la distancia necesaria.

#### **1.1.5. Esferas.**

Otro tipo de material poroso que tiene interés como matriz donde incorporar huéspedes son esferas huecas de sílice porosa.<sup>47</sup> Mientras que los huéspedes anteriores, a excepción de los materiales mesoporosos descritos en la sección 1.1.2, presentan una estructura cristalina donde existe una celda unidad que se repite en las tres direcciones del espacio, hecho que se refleja en el difractograma de Rayos X, en este tipo de esferas huecas las paredes silíceas de las partículas son amorfas y por tanto no existe regularidad

estructural que se repita estrictamente en el espacio. Aunque es evidente que los únicos enlaces que forman la matriz son siempre Si-O-Si-O, Si-O-H, o en el caso de esferas organosilíceas Si-R, estos se encuentran distribuidos al azar (*Esquema 1.5*).



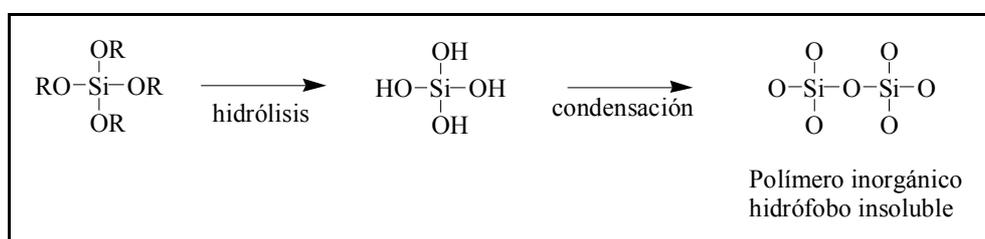
*Esquema 1.5. Orden a largo alcance en las zeolitas y estructura amorfa presente en las esferas.*

Debido a esta falta de cristalinidad, los poros de este tipo de esferas no tienen una dimensión uniforme ni se repiten exactamente, sino que presentan diferente tortuosidad y trayectoria además de variar en el diámetro.

Sin embargo, también en contraste con las zeolitas y los sólidos cristalinos relacionados, las esferas pueden prepararse con una morfología esférica y con una distribución de tamaño notablemente estrecha y en el rango de los micrómetros.<sup>47,48</sup> Así, mientras que muchas zeolitas cristalizan habitualmente en diferentes morfologías y con una notable variación en formas y tamaños de una partícula a otra, en el caso de estas matrices todas las partículas son esféricas y prácticamente idénticas. El origen de esta forma esférica es la tensión superficial que durante la formación de las partículas hidrófobas en medio

alcohólico o acuoso hace que la minimización de energía del sistema conteniendo dos fases determine que la menor superficie de contacto corresponda a partículas esféricas.

El procedimiento de obtención de esferas macizas (método de Stöber<sup>48</sup>) consiste en la hidrólisis controlada de un precursor alcoxilano (típicamente el tetraetilortosilicato, TEOS) en medio etanólico en presencia de agua y de amoníaco. Una preparación típica consiste en mezclar dos disoluciones bajo agitación, una de ellas conteniendo el alcohol y la fuente de silicio, y la segunda conteniendo alcohol, agua y amoníaco. El *Esquema 1.6* ilustra el procedimiento de obtención de las esferas.



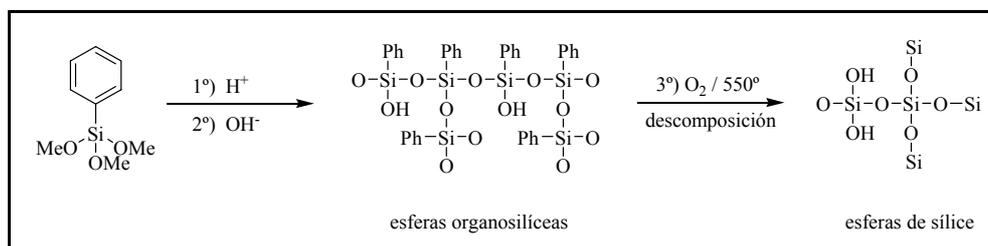
*Esquema 1.6. Procedimiento de síntesis de las esferas macizas.*

Durante la formación de estas partículas y en la etapa de condensación se produce un grado de entrecruzamiento variable que se traduce en la desaparición de grupos silanoles y la aparición de átomos de silicio tetra- o tripodalmente unido a la estructura, es decir, átomo de silicio unidos a 4 (tetrapodal) ó 3 (tripodal) átomos de silicio en la segunda esfera de coordinación. Cuanto mayor es el grado de condensación mayor es la dureza y la resistencia mecánica de las partículas esféricas. Por el contrario, si la condensación es suave existe gran cantidad de átomos de silicio bipodales (átomos de silicio con dos grupos silanoles) que determinarían que la partícula estuviera formada principalmente por “fibras” de sílice, con lo que la resistencia mecánica de estas partículas es muy inferior a aquéllas en las que el grado de entrecruzamiento es muy superior. La distribución de los átomos de silicio entre átomos bi- ( $Q^2$ ), tri- ( $Q^3$ ) o tetra- ( $Q^4$ ) podales se puede determinar experimentalmente de forma simple por espectroscopía RMN-<sup>29</sup>Si donde cada uno de estos tipos de silicio aparece a un desplazamiento químico diferente. Así, las bandas  $Q^2$  aparecen centradas a -90 ppm, las bandas  $Q^3$  entorno a los -100 ppm y las bandas  $Q^4$  a -110 ppm.

Dado que el RMN en estado sólido tiende a dar bandas anchas que derivan de la existencia de anisotropía y de entornos químicos similares pero diferentes es generalmente necesario proceder a la deconvolución del espectro de RMN en estado sólido para determinar los porcentajes precisos de los diferentes tipos de átomos de silicio. Por otra parte, aunque menos útil que la espectroscopía de RMN, la espectroscopía de infrarrojo sirve para establecer la densidad de grupos silanoles que posee el material, y que está relacionado con la mayor o menor concentración de átomos bi- y tri- podales en el material.

Existe un cierto grado de control sobre el nivel de entrecruzamiento que resulta en la formación de partículas (y por tanto sus propiedades mecánicas) y las condiciones de síntesis de las partículas. Particularmente importantes son las proporciones de amoníaco/agua/fuente de silicio y el orden y velocidad de mezcla de las disoluciones de los reactivos. Parámetros que también ejercen la influencia en el tamaño y en la resistencia de las partículas son la velocidad de agitación, la temperatura del sistema y el tiempo de reacción.

Por otra parte, además de las esferas macizas, se pueden conseguir esferas porosas huecas empleando como fuente de silicio organosilanos en lugar de o en combinación con tetraetoxisilano.<sup>47</sup> Entre los organosilanos que permiten formar esferas huecas se encuentra el feniltrimetoxisilano (*Esquema 1.7*). La síntesis de estas esferas consiste en dos etapas consecutivas en las que a partir del compuesto organosilano se produce en primer lugar la hidrólisis de los grupos alcoxi en medio ácido. La posterior adición de base origina la condensación de los grupos silanoles intermedios con formación de puentes siloxano que resultan en la formación del sólido insoluble y la hidrofobización del material. La hidrólisis y condensación de este precursor en las condiciones anteriormente descritas permiten obtener esferas cuyas dimensiones varían entre 300-700 nm aproximadamente; más aun, tras la síntesis el componente orgánico presente en las esferas puede descomponerse por tratamiento a temperaturas superiores a 550 °C en atmósfera de oxígeno. En general, estos procesos de calcinación producen un aumento en la persistencia de la forma esférica y a la resistencia mecánica de las esferas. Este hecho es debido a que el tratamiento térmico provoca la condensación térmica de grupos silanoles con formación de puentes siloxano.



Esquema 1.7. Proceso de obtención de esferas organosilíceas huecas: 1º) Hidrólisis ácida; 2º) Condensación básica.; 3º) Calcinación.

En el presente trabajo hemos procedido al empleo de esferas huecas porosas obtenidas por condensación de feniltrimetoxisilano. Estas esferas han sido sometidas a calcinación en atmósfera de oxígeno antes de proceder a la incorporación del polímero orgánico. Como se ha comentado anteriormente, la motivación principal del empleo de estas esferas como hospedadores surge de la morfología de las partículas que las hace especialmente adecuadas para la preparación de películas uniformes y cristales fotónicos.<sup>49</sup>

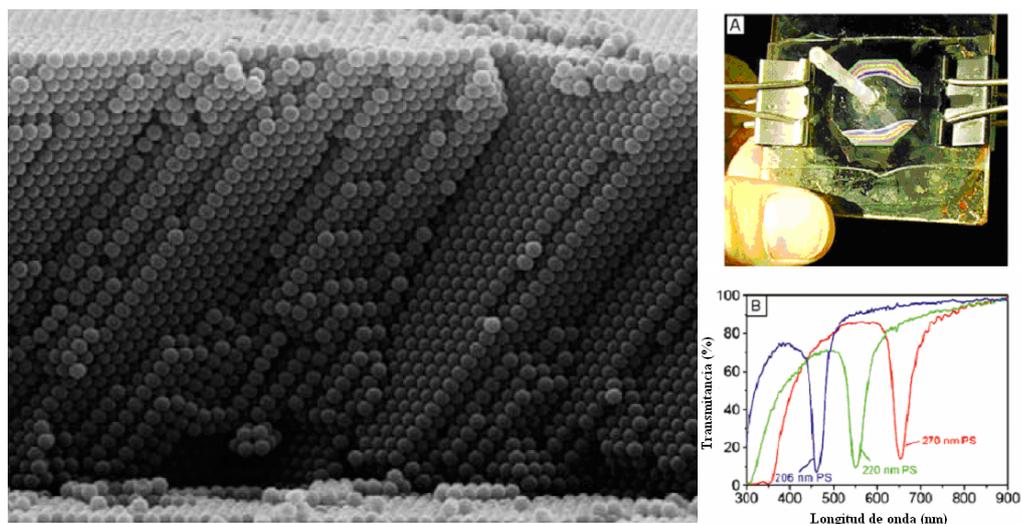


Figura 1.1. Imagen de un ópalo. A) Ópalo preparado entre dos láminas de vidrio, en el que pueden apreciarse franjas de color debidas a la difracción de la luz visible en sus distintas “caras cristalográficas”. B) Dependencia del máximo de difracción (dentro de la zona visible del espectro) del diámetro de las esferas que forman el ópalo.

La *Figura 1.1* muestra un ejemplo de cristal fotónico donde se pone de manifiesto cómo el ordenamiento regular de estas esferas puede ser tan notable que producen la impresión de un cristal. De hecho estos “cristales” son capaces de difractar la radiación electromagnética como lo hace un cristal de un sólido cristalino, pero con la particularidad que la radiación electromagnética que se difracta se encuentra en la longitud de onda de la zona del visible, por lo que, estos cristales presentan color que deriva de la difracción de la luz en su interior (como se aprecia en la *Figura 1.1 A y B*).<sup>49</sup> La longitud de onda de la luz absorbida depende de las dimensiones de las esferas y de la distancia entre ellas.

## 1.2. Polímeros conductores.

Desde que Hermann Staudinger propusiera la estructura macromolecular de los compuestos sintetizados por la unión repetida de moléculas monoméricas, este tipo de compuestos han atraído un gran interés principalmente como materiales sintéticos sustitutivos de otros materiales naturales. Desde el punto de vista de sus propiedades, los polímeros se pueden clasificar como termoplásticos, fibras, elastómeros o resinas, encontrando todos ellos aplicaciones para la fabricación de objetos, tejidos, materiales elásticos o resistentes, etc.

Más recientemente, se ha desarrollado un tipo de polímeros donde existen orbitales  $n$  y  $\pi$  conjugados a lo largo de toda la cadena polimérica, por lo que se produce el efecto de “conjugación” extendida a lo largo de toda la macromolécula. El caso del sistema conjugado más simple corresponde al 1,3-butadieno, cuyos orbitales moleculares derivan del solapamiento de cuatro orbitales atómicos tipo  $2p_z$ , e idealmente el sistema covalente posee densidad electrónica deslocalizada en los cuatro átomos de carbono (*Figura 1.2*).

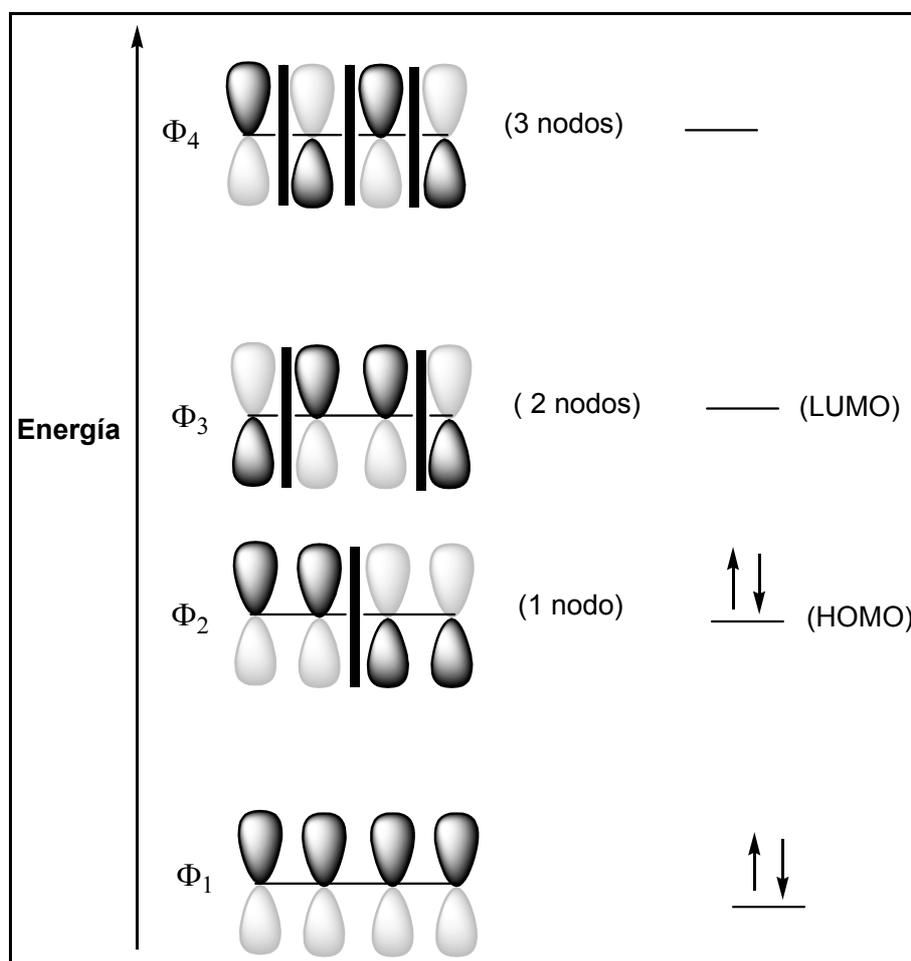
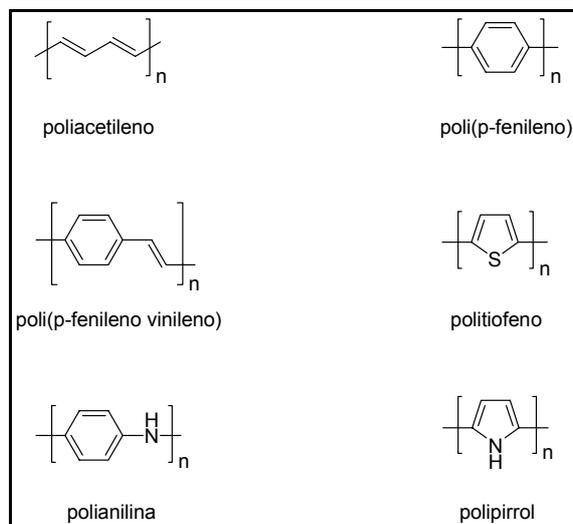


Figura 1.2. Sistema de orbitales moleculares del butadieno.

De igual manera, en el caso de polímeros conjugados existen orbitales ocupados que abarcan todos los átomos que constituyen el polímero. La principal consecuencia de esta conjugación es el aumento notable de la conductividad eléctrica de estos materiales.<sup>50-</sup>  
<sup>52</sup> Así, mientras que los polímeros convencionales no conjugados se encuentran entre los materiales que mejor aíslan de la corriente eléctrica, los polímeros conjugados pueden llegar a exhibir una conductividad eléctrica cercana a la de un metal. Por este motivo, estos polímeros conjugados se conocen también como polímeros conductores.

Un hecho importante es que la conductividad eléctrica de los polímeros conductores varía significativamente en varios órdenes de magnitud en función de que existan vacantes electrónicas (huecos o  $h^+$ ) o electrones en exceso. Esas cargas positivas o negativas se deslocalizan en regiones del polímero conductor que abarcan unas pocas unidades monoméricas (denominadas polarones), y pueden migrar fácilmente a lo largo de toda la cadena. Este cambio de la conductividad eléctrica que ocurre en polímeros conductores es similar al que se da en materiales inorgánicos descritos como semiconductores, tales como el silicio y que son la base de la tecnología electrónica actual. Por tanto, sería posible desarrollar una electrónica análoga basada en materiales orgánicos semiconductores.

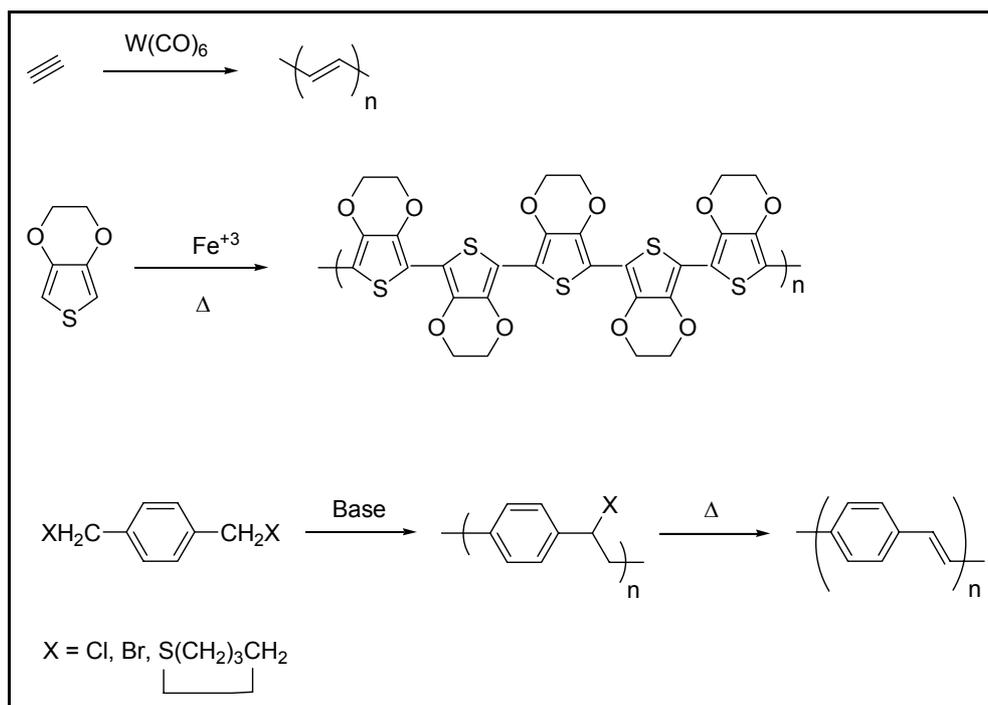
Las propiedades tan notables de los polímeros conductores determinaron la concesión del premio Nóbel de química a Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa en el año 2000, los cuales contribuyeron al conocimiento de los métodos de síntesis, estructuras, electroquímica, y otras propiedades de polímeros conductores.<sup>50-52</sup> El *Esquema 1.8.* muestra la estructura de algunos de los polímeros conductores más comunes.



*Esquema 1.8. Estructura de algunos polímeros conductores.*

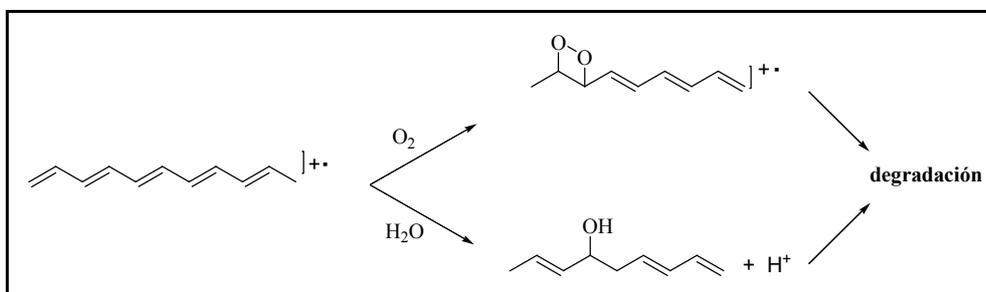
De interés en la presente Tesis doctoral son el poliacetileno, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y el poli(fenilvinileno) (PPV) y derivados. El poliacetileno se obtiene por polimerización del monómero conteniendo un triple enlace, empleando catalizadores organometálicos, tales como por ejemplo el  $W(CO)_6$ , a temperaturas moderadas.

Más fácil de polimerizar resulta el 3,4-etilendioxitiofeno. La presencia del puente etilendioxi aumenta la densidad electrónica del anillo de tiofeno y hace que este monómero sea especialmente proclive a sufrir polimerizaciones en presencia de ácidos de Lewis moderados y en particular nitrato de hierro (III). Por otra parte, el procedimiento de polimerización del PPV transcurre en dos etapas, formándose un intermedio polimérico no conjugado que, por eliminación de un grupo saliente (un haluro o un grupo sulfonio), da finalmente lugar al polímero con dobles enlaces. El *Esquema 1.9* resume los procedimientos habituales descritos para la obtención de estos polímeros.



Esquema 1.9. Síntesis de tres tipos de polímeros conjugados.

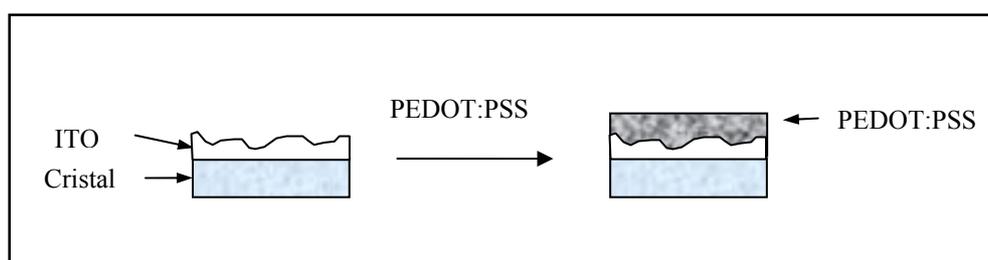
El poliacetileno ha sido descrito por MacDiarmid como un electrodo adecuado para baterías de litio,<sup>53</sup> pero la baja estabilidad de este polímero ha impedido su aplicación, limitándose el interés de estas baterías a un interés académico para demostrar la conductividad y su facilidad de intervenir en procesos redox. Tampoco el PPV y derivados han encontrado hasta ahora aplicaciones comerciales a pesar de que el PPV presente actividad como material electroluminiscente y en celdas solares por su capacidad de generar corriente eléctrica al absorber energía luminosa.<sup>54</sup> En el caso de la electroluminiscencia donde la energía eléctrica es transformada en energía luminosa, el PPV posee el interés adicional de que la luz emitida es de color verde-amarillo.<sup>55</sup> Sin embargo, al igual que en el caso del poliacetileno, la presencia en el PPV de dobles enlaces conjugados hace que este material tenga tendencia a sufrir degradación por reacción del polarón con el oxígeno o la humedad ambiente. Dado que todas las aplicaciones de los polímeros conductores implican la generación de polarones, éstos han de sufrir degradación a no ser que se trabaje en condiciones totalmente anaeróbicas y secas (*Esquema 1.10*). Por otra parte, el PPV como tal es extremadamente insoluble en disolventes orgánicos, por lo que la preparación de películas de este material es difícil, requiriéndose generalmente la polimerización *in situ*.



*Esquema 1.10. Esquema de degradación.*

En contraste a los poliacetilenos y PPV, el PEDOT es junto con la polianilina uno de los polímeros conductores más ampliamente utilizado en nanotecnología. Cuando se encuentra en estado polarón es conductor de huecos y las cargas positivas se compensan utilizando un poliestireno con grupos sulfónico. El compuesto PEDOT-poliestireno es

comercialmente asequible y presenta una buena solubilidad y estabilidad en agua. Por otra parte, la presencia de poliestireno facilita que las películas formadas con este material sean uniformes. Así, el compuesto de PEDOT con poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) encuentra amplio uso para recubrir ánodos conductores transparentes de óxido mixto de Indio/Estaño (electrodo ITO). Estos electrodos presentan una gran rugosidad y una falta de uniformidad, por lo que la adición de una capa de PEDOT:PSS disminuye la rugosidad convirtiéndola en una superficie en lisa, favoreciendo el transporte de huecos a la región entre los electrodos (*Esquema 1.11*).



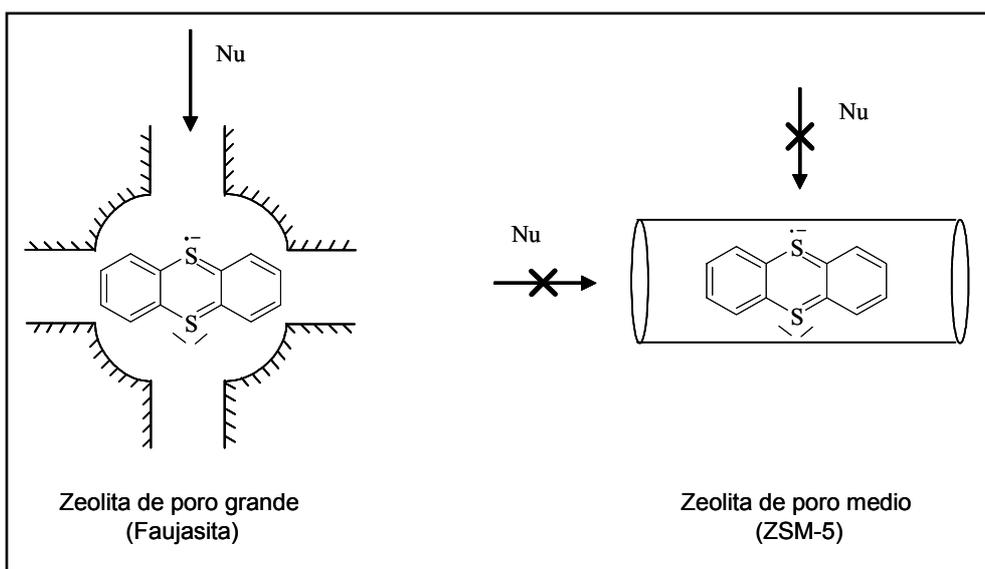
*Esquema 1.11. Uso más general del PEDOT como polímero conductor para recubrir el electrodo de ITO.*

### 1.3. Estabilización de especies orgánicas reactivas por encapsulación en materiales porosos.

Uno de los motivos principales por los que se ha llevado a cabo el presente estudio es el poder aumentar la estabilidad y procesabilidad de polímeros conductores mediante su incorporación en matrices rígidas inorgánicas. En la literatura existen ejemplos notables en los que se ha conseguido aumentar la persistencia y el tiempo de vida de especies orgánicas reactivas por encapsulación en el interior de zeolitas y matrices micro/mesoporosas relacionadas.<sup>56-58</sup> Así, por ejemplo, el catión radical tiantrenio es una especie que tiene un tiempo de vida inferior al milisegundo cuando se genera en disolución por fotoionización de un electrón mediante la técnica de destello láser. Esa misma especie tiene un tiempo de vida de minutos cuando se genera en ácido sulfúrico concentrado. En contraste a las

situaciones anteriormente descritas, se han conseguido preparar muestras del catión radical tiantrenio que ha persistido durante más de cinco años sin sufrir ningún decaimiento cuando esta especie se genera en el interior de la zeolita ZSM-5.

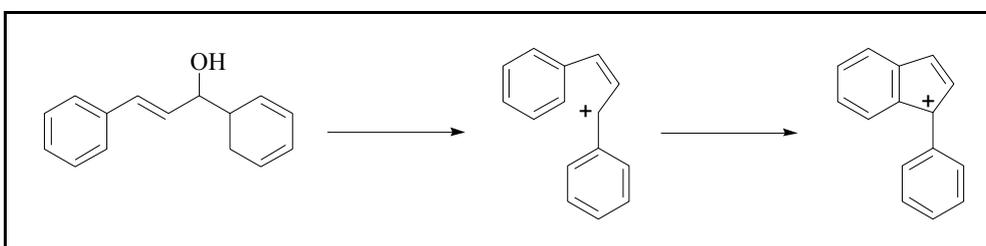
La razón más plausible para esta dramática estabilización del catión radical tiantrenio cuando se encuentra incorporado en los canales de la zeolita de poro medio ZSM-5 sería que la matriz rígida de la zeolita protege el centro reactivo (átomo de azufre) de la molécula, impidiendo el acceso de reactivos nucleófilos o reductores a este centro. Así, cuando en lugar de ZSM-5 se emplea una zeolita de poro grande tal como la mordenita o faujasita Y, la estabilidad de este catión radical es función del espacio libre de la matriz alrededor de la molécula huésped adsorbida. El *Esquema 1.12* ilustra la racionalización de la persistencia del catión radical en base al impedimento estérico que ejerce la estructura de la zeolita alrededor del centro reactivo.



*Esquema 1.12. Modelo que sirve para justificar la persistencia del catión radical tiantrenio en el interior de los poros de la zeolita en función de su tamaño.*

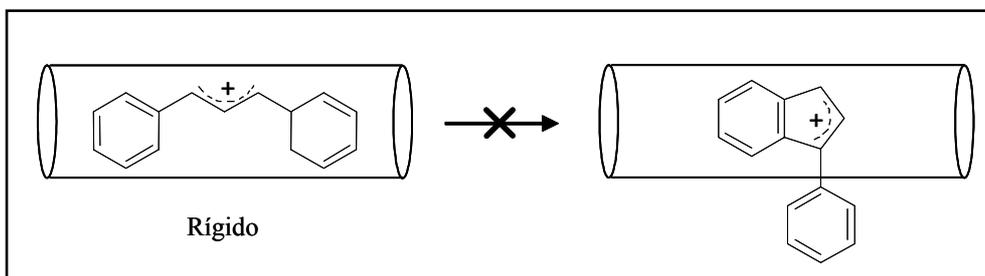
Otro ejemplo notable de estabilización de especies orgánicas reactivas por encapsulación en el interior de zeolitas lo constituyen los cationes alílicos  $\alpha,\omega$ -difeníl

sustituídos. El compuesto más simple con esta estructura es el catión 1,3-difenilpropenilo. Este catión se puede formar convenientemente a partir del 1,3-difenilpropenol por protonación con ácidos (*Esquema 1.13*). Sin embargo, este catión cuando se genera incluso en ácido mágico o ácidos fluorosulfónicos, sufre una reacción intramolecular del tipo Friedel-Crafts dando lugar a un catión indenilo. Esta ciclación intramolecular requiere una conformación cisoide alrededor del enlace C-C en las posiciones 2,3 con carácter parcial de doble enlace, viniendo a encontrarse al carbono 1 y la posición orto del anillo fenólico en una gran proximidad.



*Esquema 1.13. Inestabilidad del catión 1,3-difenilpropenilo por ciclación intramolecular a partir de la conformación cisoide 2,3.*

Sin embargo, cuando este mismo catión se incorpora en los canales de la ZSM-5 (diámetro 5.5 Å) el ajuste entre las dimensiones del grupo fenilo (5.4 Å) y el canal obliga a que este carbocatión adopte una conformación rígida todo-trans en la que los carbonos soportando carga positiva se encuentran alejados de los grupos fenilos distales, por lo que la ciclación intramolecular no puede ocurrir (*Esquema 1.14*).



*Esquema 1.14. Ilustración de la persistencia del catión 1,3-difenilpropenilo por encapsulación en el interior de zeolitas de poro medio.*

En el caso del catión 1,3-difenilpropenilo esta persistencia es al igual que en el caso del triantreno catión radical superior a cinco años. Es más este catión pervive incluso cuando la zeolita se suspende en agua. En contraste el agua reacciona instantáneamente con este mismo catión cuando se encuentra en disolución que lo que su generación requiere de medios totalmente anhidros.

Estos dos precedentes junto con otros muchos similares descritos en la bibliografía sirven para ilustrar el papel que la matriz rígida de la zeolita puede jugar estabilizando especies altamente reactivas.<sup>56-58</sup> Especialmente relacionado con el presente trabajo por su analogía estructural es el caso de los cationes alílicos difenilsustituidos y el PPV. Así, uno de los propósitos de la Tesis es determinar la estabilidad del PPV y otros polímeros que contienen dobles enlaces conjugados cuando se encuentran alojados en el interior de zeolitas. Tal como se ha comentado anteriormente, el principal factor que determina esta estabilidad es el encaje fino entre la matriz y el huésped de manera que no exista espacio libre entre ellos que haga posible el ataque de reactivos externos.

Por otra parte, los sistemas supramoleculares derivados del empleo de zeolitas o aluminosilicatos análogos presentan la ventaja de su mayor procesabilidad y la posibilidad de formar películas finas y uniformes sobre superficies conductoras.

#### 1.4. Referencias.

- 
- [1] G. D. Stucky, *Prog. Inorg. Chem.*, **1992**, 40, 99.
- [2] G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 612.
- [3] J. Caro, J. F. Marlow, M. Wübbenhorst, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 41.
- [4] D. W. Breck. "Zeolite Molecular Sieves". Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [5] R. M. Barrer. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites". Academic Press, New York, **1982**.
- [6] C. T.-W. Chu, C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1569.
- [7] T. Inri, H. Matsuda, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa, A. Miyamoto, *J. Catal.*, **1986**, 98, 491.
- [8] A. J. Chandwadkar, R. N. Bhat, P. Ratnasamy, A. N. Kotasthane, V. P. Shiralkar, S. G. Hedge, S. B. Kulkarni, *Zeolites*, **1986**, 6, 253.
- [9] R. Szostak, T. L. Thomas, *J. Catal.*, **1986**, 100, 555.
- [10] G. Perego, M. Taramasso, B. Notari, *US Patt.* 4410501, **1983**.
- [11] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, S. Nakata, H. Shouji, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1997**, 12, 25.
- [12] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, **2002**, 412, 423.
- [13] N. K. Mal, A. V. Ramaswamy, *Chem. Commun*, **1997**, 425.
- [14] S. T. Wilson, S. Oak, B. M. Lok, E. M. Flanigen, W. Plains, *US Patt.* 4310440, **1982**.
- [15] B. M. Lok, C. A. Messina, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *US Patt.* 4440871, **1984**.
- [16] S. T. Wilson, S. Oak, E. M. Flanigen, *US Patt.* 4567029, **1986**.
- [17] L. Lerot, G. Poncelet, M. L. Dubru, J. J. Fripiat, *J. Catal.*, **1975**, 37, 396.
- [18] J. B. Nagy, M. Guelton, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **1978**, 55, 43.
- [19] M. H. Tuilier, A. Lopez, J. L. Guth, H. Kessler, *Zeolites*, **1991**, 11, 662.
- [20] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [21] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Smith, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- [22] B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena, H. García, *Inorg. Chim. Acta*, en imprenta.
- [23] R. M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves". **1978**.

- [24] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, (Eds), “*Introduction to Zeolite Science and Practice: 2nd Completely Revised and Expanded Edition*”, en *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 137.
- [25] E. M. Flanigen, R. L. Patton, en *U.S.* 7 pp. ((Union Carbide Corp., USA). Us, **1978**.
- [26] H. Van Koningsveld, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 137, 69.
- [27] W. M. Meier, D. H Olson, “*Atlas of zeolite structure types*”, *Zeolites*, **1992**, 12, 206.
- [28] J. Arribas, A. Corma, V. Fornes, F. Melo, *J. Catal.*, **1987**, 108, 135.
- [29] J. B. Uytterhoeven, R. Schoonheydt, B. V. Liengme, W. K. Hall, *J. Catal.*, **1969**, 13, 425.
- [30] I. N. Senchenya, V. B. Kazanski, S. Beran, *J. Physl Chem.*, **1986**, 90, 4857.
- [31] L. A. Pine, P. J. Maher, W. A. Wachter, *J. Catal.*, **1984**, 85, 466.
- [32] J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 65, 21.
- [33] B. W. Wojciechowski, A. Corma, *Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry, and Kinetics*, **1990**.
- [34] M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *J. Catal.*, **1991**, 130, 138.
- [35] M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, S. Iborra, J. Primo, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1991**, 110, 275.
- [36] M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo, A. Corma, *Catal. Lett.*, **1990**, 4, 85.
- [37] M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, **1989**, 51, 113.
- [38] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 111.
- [39] D. Barthomeuf, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 66, 1.
- [40] H. Hattori, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 537.
- [41] A. Corma, V. Fornes, R. M. Martin-Aranda, H. Garcia and J. Primo, *Appl. Catal.*, **1990**, 59, 237.
- [42] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Catal.* **1995**, 156, 65.
- [43] P. Behrens, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 127.
- [44] X. S. Zhao, F. Audsley, G. Q. J. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4143.
- [45] A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, **1998**, 396, 353.
- [46] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [47] H. J. Hah, J. S. Kim, B. J. Jeon, S. M. Koo, Y. E. Lee, *Chem. Commun.*, **2003**, 1712.

- 
- [48] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1962**, 26, 62.
- [49] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 693.
- [50] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574.
- [51] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581.
- [52] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591.
- [53] D. MacInnes, M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Chem. Commun*, **1981**, 37.
- [54] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 841.
- [55] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [56] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3947.
- [57] S. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev.*, **2003**, 4, 19.
- [58] K. B. Yoon, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 321.



**CAPÍTULO II**  
**OBJETIVOS**

---

**OBJETIVOS..... 33**



## OBJETIVOS.

---

El objetivo general de la presente Tesis doctoral consiste en la preparación de materiales compuestos por un polímero conductor embebido en el interior de una matriz de aluminosilicato. El propósito a largo plazo sería conseguir materiales que, manteniendo las propiedades y prestaciones de polímeros conductores tales como capacidad de almacenar carga, conductividad eléctrica, electroluminiscencia y respuesta fotovoltaica, exhibieran además una mejor procesabilidad y durabilidad, que son los factores que limitan su aplicación comercial. Aunque la matriz de la zeolita jugaría en este estudio un papel pasivo e inerte, en el caso de que la síntesis y las propiedades de los materiales híbridos fueran prometedoras es posible imaginar que se podrían preparar zeolitas donde la presencia de heteroátomos en la red les permitiera jugar un papel activo en los fenómenos de conducción y transporte de cargas. Así, con este fin, se van a preparar una serie de materiales que servirán para desarrollar dispositivos basados en la presencia de capas finas micrométricas depositadas sobre electrodos.

Más específicamente, los objetivos concretos de cada uno de los capítulos de la presente Tesis doctoral son los siguientes:

1. Formar el polímero conjugado con estructura de para-fenilenoquinodimetano en el interior de faujasitas mediante la polimerización *in situ* del monómero. El material se caracterizará por métodos espectroscópicos y analíticos, determinándose sus propiedades fotoquímicas.
2. Preparar derivados del PPV con sustituyentes alcoxi o conteniendo como núcleo aromático una unidad de derivados de naftaleno, incorporados en diferentes matrices sólidas, tales como arcillas laminares, sílices mesoporosas y esferas

huecas de sílice. Se determinarán las propiedades analíticas y espectroscópicas de estos materiales, en los que se establecerá la existencia o no de estabilización del polímero por incorporación dentro de la matriz inorgánica. Igualmente serán objeto de estudio las propiedades fotoquímicas de estos materiales compuestos.

3. Preparar el polímero conductor con estructura de PEDOT en el interior de zeolitas y determinar sus propiedades de conducción eléctrica.
4. Preparar derivados de poliacetileno con estructuras de (2-tienil)-, (1-naftil-) y (9-fenantril)-acetileno encapsulados en el interior de zeolitas. Se trata de obtener una serie de derivados de poliacetileno que contengan sustituyentes con capacidad de estabilizar cargas positivas y de emitir fluorescencia. Igualmente se estudiará el caso del 1,4-dietinilbenceno, que posee múltiples modos de polimerizar, por lo que las características del polímero resultante dependerán del tipo de polímero que se forme preferentemente en el interior de los poros de la zeolita.

A la vista de los resultados que se obtengan en la presente Tesis doctoral se habrá conseguido avanzar en una nueva generación de materiales basados en encapsulación en zeolitas que puedan tener aplicación en nanotecnología.

**CAPÍTULO III**

**ESTABILIZACIÓN DE POLÍMEROS  
ELECTROLUMINISCENTES CON ESTRUCTURA  
DE P-FENILENOVINILENO POR  
ENCAPSULACIÓN EN MATERIALES  
INORGÁNICOS POROSOS**

---

<b>3.1. Introducción .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. Preparación del PPV encapsulado en el interior de zeolitas .....</b>	<b>37</b>
<b>3.3. Caracterización de las muestras de PPV@zeolita.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4. Fotoquímica del PPV encapsulado en zeolitas .....</b>	<b>46</b>
<b>3.5. Medidas de electroluminiscencia de las muestras de PPV@CsX.....</b>	<b>54</b>
<b>3.6. Conclusiones .....</b>	<b>55</b>
<b>3.7. Referencias .....</b>	<b>57</b>



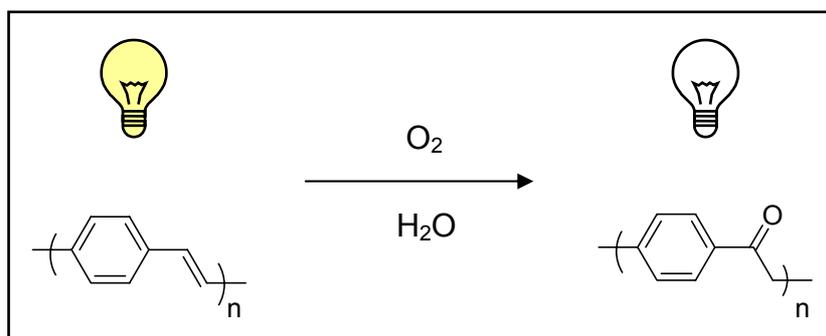
## **ESTABILIZACIÓN DE POLÍMEROS ELECTROLUMINISCENTES CON ESTRUCTURA DE P-FENILENOVINILENO POR ENCAPSULACIÓN EN MATERIALES INORGÁNICOS POROSOS.**

---

### **3.1. Introducción.**

Los polímeros orgánicos con estructura de p-fenilenovinileno (PPV) son un tipo de polímeros orgánicos conjugados que presentan la propiedad denominada electroluminiscencia.<sup>1</sup> La electroluminiscencia y más específicamente, ha motivado que el PPV haya atraído una atención considerable debido a las aplicaciones prometedoras como materiales activos para la elaboración de diodos emisores de luz orgánicos, comúnmente denominados OLEDs.<sup>1,2</sup> Se ha realizado un gran esfuerzo investigador encaminado a la síntesis de derivados del PPV y de compuestos estructuralmente relacionados tales como los derivados fluorados, y alcoxi sustituidos entre otros<sup>3,4</sup> con el fin de mejorar las propiedades electroluminiscentes, facilitar la fabricación del dispositivo luminoso y aumentar la estabilidad de este tipo de polímero conjugado.

Es sabido que el uso de OLEDs de PPV bajo condiciones ambientales o en presencia de humedad produce una disminución gradual de su respuesta electroluminiscente debido al ataque del oxígeno y del agua, con lo que el PPV sufre una rápida degradación.

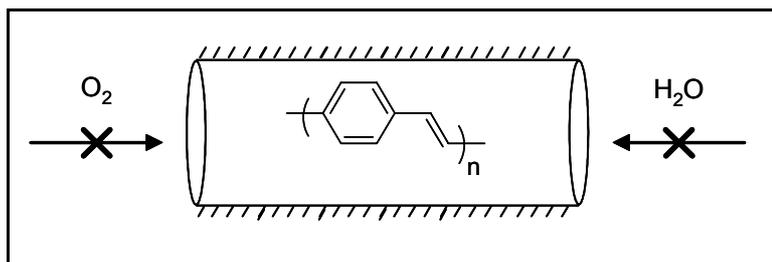


Esquema 3.1. Estructura del PPV junto con el origen de su degradación.

Una metodología viable que ha sido descrita en algunos casos para estabilizar especies orgánicas reactivas con carga consiste en su incorporación dentro de la matriz rígida de hospedadores porosos, tales como zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos.<sup>5-7</sup> Nuestro trabajo se ha dirigido a estudiar la posibilidad de obtener PPV dentro de zeolitas. La encapsulación de polímeros orgánicos conductores dentro de las zeolitas o de otros silicatos porosos ha sido un tema que se ha venido desarrollando desde los 80 y que tiene como objetivo el control de las propiedades del polímero y el aumento de su estabilidad por aislamiento e inmovilización dentro de la matriz rígida de los hospedadores inorgánicos.<sup>6,8-10</sup>

La encapsulación de PPV en el interior de los poros de zeolitas podría, al igual que en los casos precedentes, resultar en un aumento de la estabilización del huésped (PPV) dentro de los espacios confinados de los microporos de la zeolita. Esta protección frente a la degradación ambiental se ha propuesto que deriva de las restricciones geométricas impuestas por la estructura de la zeolita al ataque del oxígeno y de la humedad cuando el hospedador y el huésped encajan ajustadamente uno en el interior del otro (*Esquema 3.2*).<sup>5</sup> En este Capítulo describimos una estrategia para llevar a cabo la síntesis *in situ* de oligómeros de fenileno vinileno a partir de un monómero adecuado incorporado dentro de los microporos de zeolitas básicas del tipo estructural FAU (faujasitas X e Y). Las evidencias espectroscópicas que se presentarán avalan el éxito de la síntesis y los resultados obtenidos confirmarán que la fotoluminiscencia del PPV no se ve alterada por la

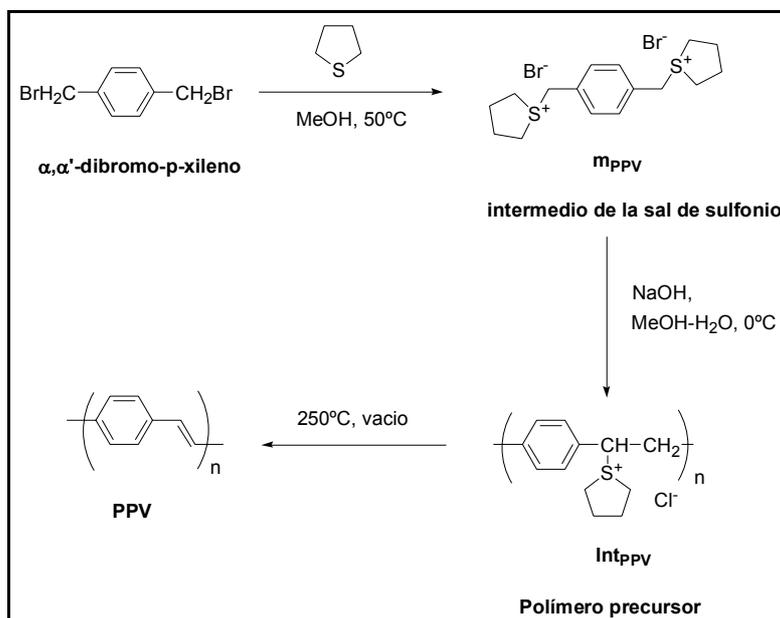
encapsulación dentro de las faujasitas X e Y, y además que la estabilidad de este polímero conjugado trabajando bajo condiciones ambientales aumenta notablemente. Se ha observado además una débil electroluminiscencia para celdas preparadas con el PPV encapsulado en zeolita.



Esquema 3.2. Ilustración que presenta el origen de la estabilización por encapsulación de PPV en el interior de zeolitas.

### 3.2. Preparación del PPV encapsulado en el interior de zeolitas.

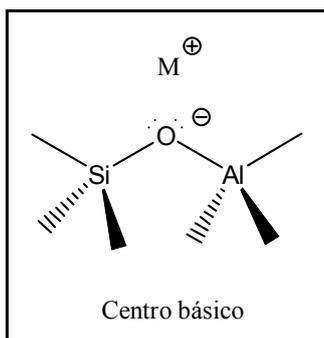
Debido a la baja solubilidad y al gran tamaño molecular, la difusión del PPV dentro de los poros de la zeolita no es posible. Por lo tanto, para proceder a la encapsulación del PPV dentro de zeolitas, nos propusimos emular el procedimiento sintético del PPV en disolución descrito en la literatura.<sup>1,2</sup> Este proceso consiste en la polimerización en medio básico del monómero dibromuro de p-fenilendimetileno-1,1'-bis(tetrahidrotiofen-1-io) ( $m_{PPV}$ ). Así, cuando este monómero se trata con una base fuerte (típicamente tert-butóxido potásico o hidróxido sódico) se forma un polímero intermedio, el poli(1-(S-tetrahidrotiofenio)-p-fenilenoetileno) ( $Int_{PPV}$ ), donde ya se ha formado el esqueleto polimérico pero aún están presentes grupos tetrahidrotiofenos que interrumpen la conjugación. Finalmente, este polímero intermedio (que no tiene todavía propiedades electroluminiscentes) se trata térmicamente a presión reducida para favorecer la eliminación térmica de los grupos tetrahidrotiofenio y su evacuación fuera del sistema, para dar lugar así el polímero PPV.



Esquema 3.3. Etapas de la síntesis del PPV en disolución.

Nuestra hipótesis de partida fue que el carácter básico de los oxígenos negativos de la estructura de las faujasitas X e Y, particularmente cuando en éstas se intercambian el catión sodio por otros cationes de metales alcalinos de mayor radio, podía ser suficiente para abstraer un protón del monómero  $m_{PPV}$ , promoviendo así la oligomerización dentro de los poros de la zeolita por ataque nucleofílico del anión resultante sobre los metilenos con un grupo tetrahidrotiofeno como grupo saliente.<sup>11</sup> Sin embargo, cuando se emplearon zeolitas en su forma sódica NaX y NaY a pesar de ensayar la polimerización a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, no se observó en ningún caso la formación del PPV. Estos resultados negativos se pueden justificar como debidos a que la fuerza básica de la faujasita en su forma sódica es demasiado débil para promover la abstracción de un protón del monómero y formación de anión.<sup>12,13</sup> Por tanto, con el fin de aumentar la fuerza básica de los centros los siguientes ensayos en nuestro intento de obtener el PPV encapsulado en zeolita consistieron en aumentar la fuerza básica de los centros de la zeolita para intentar conseguir los valores de  $pK_b$  necesarios para promover la polimerización.

Como punto de partida en nuestro intento de aumentar la basicidad de los oxígenos de las zeolitas se tuvo en cuenta que la distribución de fuerza básica de los centros en zeolitas intercambiadas con cationes de metales alcalinos ha sido medido experimentalmente de varias maneras incluyendo como más generales el uso de moléculas sonda, en las que por técnicas espectroscópicas se estudia su interacción con los centros básicos del material o mediante reacciones test para las cuales los requisitos de la fuerza básica están bien establecidos.<sup>11,14-22</sup> Ambas metodologías han permitido llegar a las mismas conclusiones que se resumen considerando que la fuerza básica de las zeolitas aumenta con el contenido de aluminio de la estructura cristalina y disminuye cuando aumenta la densidad de la carga del ión alcalino-metálico<sup>23</sup>. Así, bajo condiciones idénticas, la faujasita X (relación Si/Al = 1.6) tiene centros básicos más fuertes que la faujasita Y (relación Si/Al = 2.4) y la fuerza básica de las muestras intercambiadas con cationes alcalinos disminuye en el siguiente orden:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+$ .<sup>11</sup>

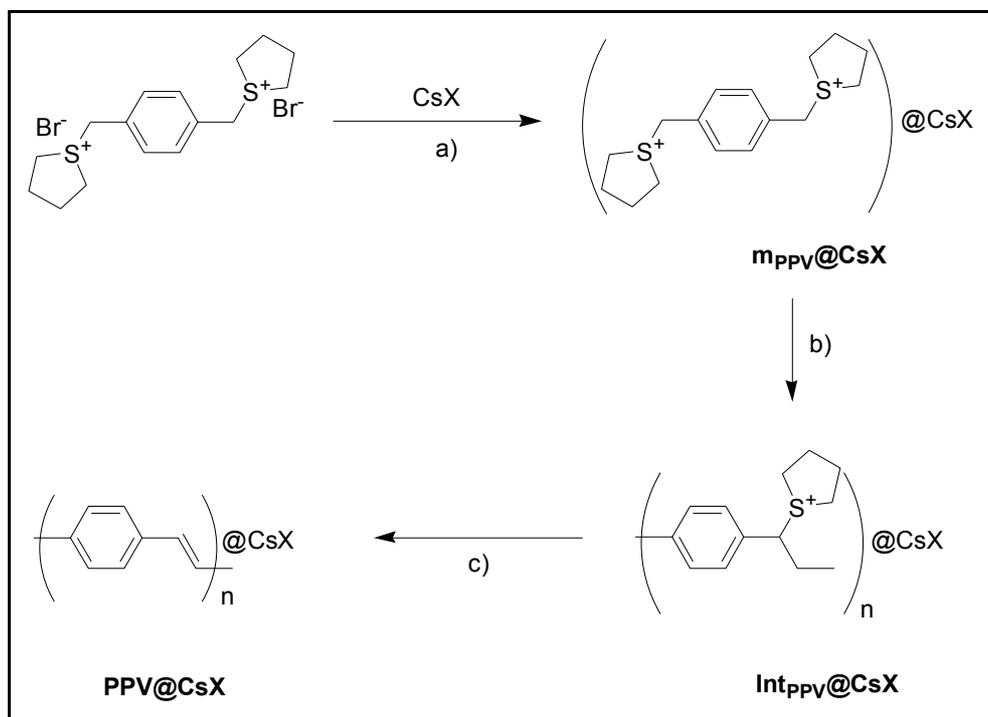


*Esquema 3.4. La densidad electrónica de los oxígenos de la red de la zeolita depende de la naturaleza del catión y del contenido de aluminio de la red.*

Basados en este conocimiento sobre la fuerza básica de los centros de la zeolita y con el objeto de utilizar materiales más básicos que pudieran llegar a promover la polimerización por abstracción de un protón del monómero, se procedió al intercambio de zeolitas comerciales NaX (Aldrich, 13X) y NaY (PQ, CBV-100) con iones  $Cs^+$  o  $K^+$  (proceso que es sabido aumenta la basicidad de la zeolita). Mediante análisis elemental se

determinó que para las faujasitas X e Y el porcentaje de intercambio de iones  $\text{Cs}^+$  por  $\text{Na}^+$  alcanzó unos valores del 45 y 70 %, respectivamente. En el caso del intercambio de  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{K}^+$  los niveles de intercambio fueron significativamente más altos, obteniéndose unos porcentajes del 60 y 85 % de intercambio para las zeolitas X e Y, respectivamente. Tras la introducción del catión alcalino, la siguiente etapa consistió en la incorporación del monómero en el interior de la zeolita. El monómero  $m_{\text{PPV}}$  se sintetizó a su vez a partir del  $\alpha$ - $\alpha'$ -dibromo-p-xileno, según el procedimiento que se indica en el *Esquema 3.3* y que se halla descrito en la literatura.<sup>1</sup>

Los primeros ensayos de preparación del PPV se realizaron con la zeolita CsX que es el material más básico de la serie. La carga de  $m_{\text{PPV}}$  en la zeolita CsX determinada mediante análisis elemental fue del 12 % en peso, correspondiendo a un porcentaje próximo del 18% de la capacidad total de intercambio iónico de la zeolita X. De acuerdo con el aumento de la fuerza básica proporcionado por la presencia de  $\text{Cs}^+$ , la adsorción del monómero  $m_{\text{PPV}}$  en la CsX dio lugar tras un calentamiento prolongado a un sólido amarillo, que en base a los datos de la literatura atribuimos a la oligomerización de  $m_{\text{PPV}}$  para formar el polímero intermedio  $\text{Int}_{\text{PPV}}@\text{CsX}$ . Usando la zeolita CsY se obtuvieron resultados completamente análogos. Comparando este resultado alcanzado con la zeolita CsX con el que hemos comentado anteriormente para las zeolitas NaX e NaY podemos concluir que tal como habíamos anticipado la basicidad de los centros de la estructura de la zeolita desempeña un papel crucial promoviendo la oligomerización *in situ* del PPV. Así, las zeolitas NaX y NaY, al ser menos básicas que las correspondientes CsX y CsY, son incapaces de promover la condensación del monómero  $m_{\text{PPV}}$ . En este contexto la KX y KY demostraron un comportamiento similar a la CsX y cuando se incorporó el monómero  $m_{\text{PPV}}$  en ellas también se observó la formación de los oligómeros de PPV. Finalmente, calentando las zeolitas que contenían el polímero intermedio ~ a 200 °C a vacío durante 24 h se obtuvieron muestras de  $\text{PPV}@zeolita$ . El *Esquema 3.5* resume el procedimiento experimental seguido en la preparación del PPV.



Esquema 3.5. Procedimiento experimental para la muestra de PPV, en el interior de la zeolita CsX: a) intercambio iónico, b) polimerización y c) eliminación.

### 3.3. Caracterización de las muestras de PPV@zeolita.

Para poder demostrar la formación del PPV y determinar la pureza del oligómero encapsulado en el interior de zeolitas, el sólido híbrido obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. El espectro de UV-Vis registrado mediante la técnica de reflectancia difusa se presenta en la *Figura 3.1*. Este espectro consiste en una banda ancha presentando una longitud de onda máxima de 250 nm, junto con un hombro a 400 nm que posee el inicio de la absorción a 500 nm. Además se ha ido registrando la formación del PPV a distintas temperaturas hasta observar su formación como puede verse en la *Figura 3.1*. Este espectro coincide con el publicado para el del PPV puro.<sup>24</sup>

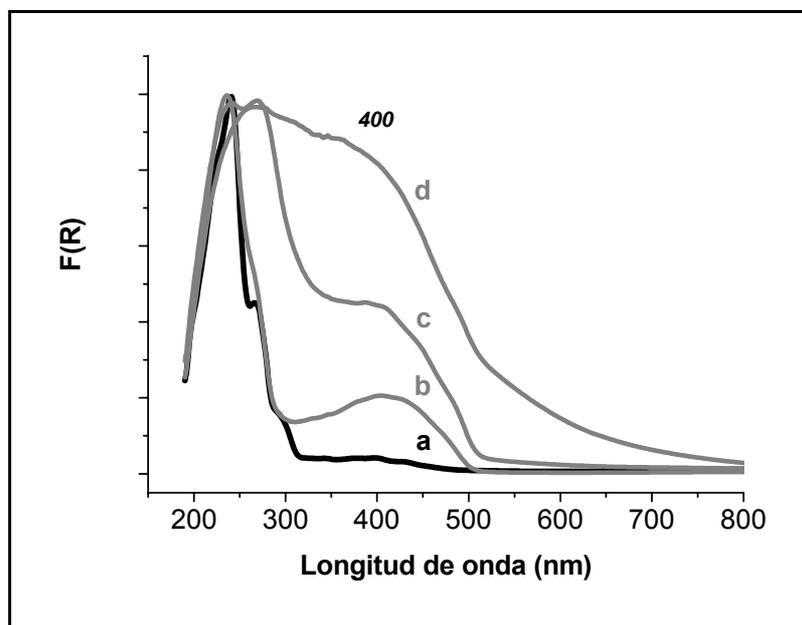


Figura 3.1. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa (representado como la función Kubelka-Munk de la reflectancia:  $F(R) = (1-R)^2 / 2R$ , donde  $R$  representa la reflectancia de la muestra) de PPV@CsX. La banda a) representa el monómero en el interior de la zeolita sin calentar y las bandas b), c) y d) la formación del polímero a medida que aumentamos la temperatura del tratamiento térmico: 160 °C (b), 200 °C (c) y 220 °C (d).

Asimismo, se obtuvo el espectro IR de la muestra PPV@CsX, preparada como pastilla autosoportada y tras desgasificar a 200 °C y a vacío para eliminar el agua adsorbida. La Figura 3.2 muestra el espectro de PPV@CsX comparándolo con el espectro de IR registrado para una muestra de PPV puro obtenida siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.<sup>1</sup> En esta figura puede verse que, aunque ambos espectros no coinciden completamente, es posible reconocer en PPV@CsX las bandas del polímero PPV puro. Por otra parte, el polímero intermedio Int<sub>PPV</sub> presenta un espectro de IR notablemente diferente. El espectro de IR registrado para Int<sub>PPV</sub>@CsX se muestra en la Figura 3.3 donde también se compara con el espectro de PPV@CsX. Estos espectros apoyan que la formación del PPV encapsulado en la zeolita X ha tenido lugar con éxito.

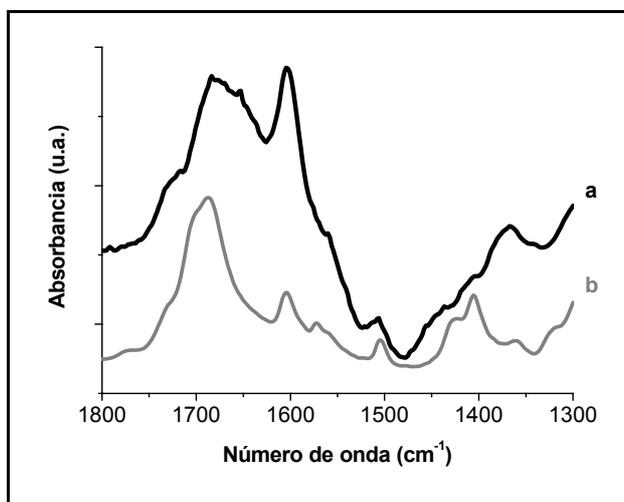


Figura 3.2. Región aromática del espectro FT-IR de la muestra PPV@CsX registrado a temperatura ambiente después de desgasificar la muestra a 200 °C y a vacío de 10<sup>-2</sup> Pa durante 1h (a) y el de una muestra de PPV puro (b).

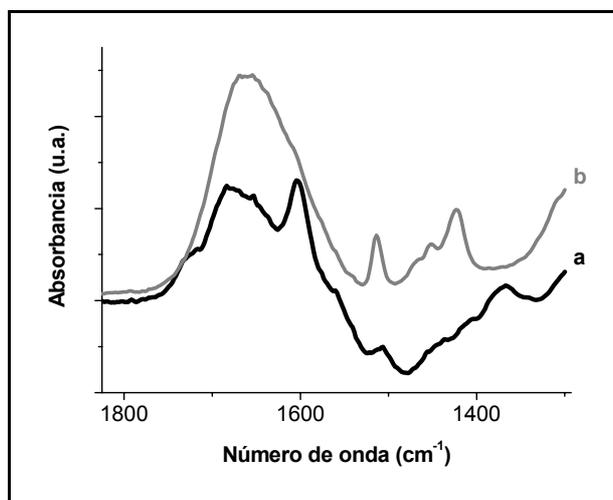
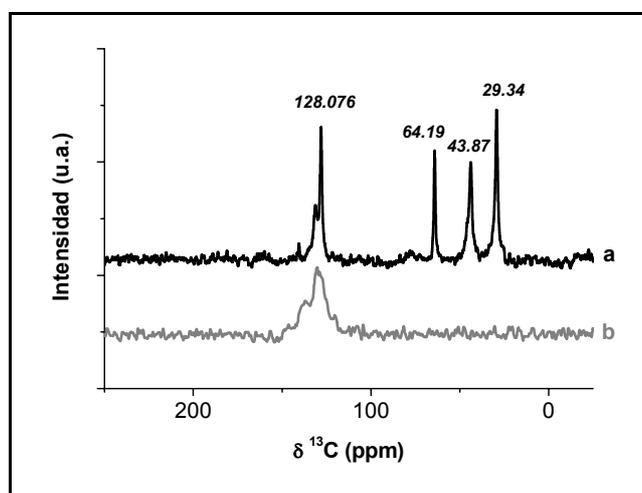


Figura 3.3. Región aromática del espectro FT-IR de las muestras PPV@CsX (a) e Int<sub>PPV</sub>@CsX (b). Ambos espectros se registraron a temperatura ambiente después de desgasificar las muestras a vacío de 10<sup>-2</sup> Pa durante 1h.

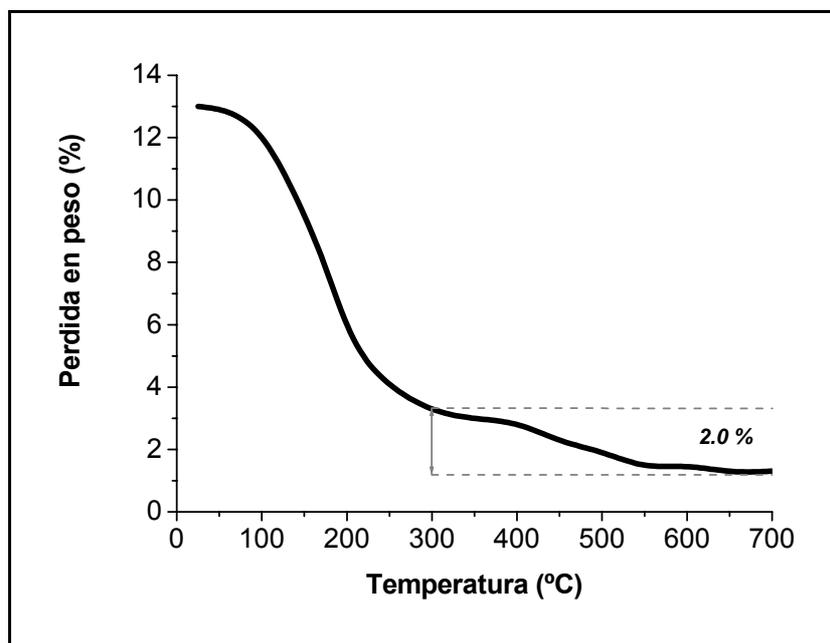
Los datos de espectroscopia de RMN en estado sólido para las muestras de PPV@zeolita también apoyan la presencia de PPV en el interior de las zeolitas. Así, la *Figura 3.4* muestra los espectros de RMN en estado sólido registrados por giro en ángulo mágico obtenido mediante polarización cruzada  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ , ( $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  CP-MAS), correspondientes a las muestras  $\text{Int}_{\text{ppv}}@\text{CsX}$  y  $\text{PPV}@\text{CsX}$ . En el espectro de la muestra  $\text{Int}_{\text{ppv}}@\text{CsX}$  pueden observarse todas las señales esperadas de acuerdo con su estructura. Particularmente, notamos la presencia de tres picos intensos que corresponden a los carbonos  $\text{sp}^3$  de los grupos de tetrahidrotiofeno y de los puentes de etileno. En cambio, la característica principal del espectro de la muestra  $\text{PPV}@\text{CsX}$  es la ausencia de señales correspondientes a carbonos  $\text{sp}^3$  por debajo de 100 ppm. Esto indica la ausencia de cantidades residuales del monómero disulfonio  $m_{\text{ppv}}$  o del oligómero precursor  $\text{Int}_{\text{ppv}}@\text{CsX}$  que tiene grupos laterales sulfonio. De hecho, el espectro de  $\text{RMN-}^{13}\text{C}$  de muestras sólidas de  $\text{PPV}@\text{CsX}$  solamente presenta una señal ancha a 128.076 ppm correspondiente a los carbonos  $\text{sp}^2$  según lo esperado para la estructura del polifenileno. Los datos espectroscópicos presentados en. Las *Figuras 3.1-4* dan una idea de la calidad de oligómero conjugado formado y del nivel de impurezas que pueden estar presentes en las muestras.



*Figura 3.4. Espectros de  $\text{RMN-}^{13}\text{C}$  en estado sólido registrado para  $\text{Int}_{\text{ppv}}@\text{CsX}$  (a) y  $\text{PPV}@\text{CsX}$  (b).*

Un punto interesante que no ha sido posible determinar es el número de unidades promedio y, por tanto, la longitud media de las cadenas del PPV encapsulado en el interior de la zeolita. Así, a pesar de haber intentado extracciones sólido-líquido del  $\text{Int}_{\text{PPV}}@\text{CsX}$  o del  $\text{PPV}@\text{CsX}$  usando  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{CH}_3\text{CN}$  como disolventes, no se logró extraer en ninguno de los casos cantidades detectables de ningún material orgánico. Tampoco tuvieron éxito los intentos de disolver la zeolita con HF y posterior análisis de la materia orgánica en disolución, pues en estas condiciones se produce la degradación completa del oligómero, lo que hace incierta cualquier estimación sobre su longitud media de cadena. Además estaría por ver si el polímero PPV liberado del hospedador inorgánico es soluble en estos medios fuertemente ácidos o si, por el contrario, tampoco el análisis sería posible. Por tanto, de una forma indirecta a la vista de los resultados es razonable asumir que los oligómeros contienen suficientes unidades de fenileno vinileno como para que sus propiedades espectroscópicas sean indistinguibles de las de un polímero de PPV puro y que no sea posible su extracción. Sin embargo, parece evidente que dado el impedimento estérico y la cantidad limitada de monómero disponible, las cadenas poliméricas del PPV deberían ser considerablemente más cortas que cuando la polimerización se lleva a cabo en disolución.

Una vez demostrado que tenía lugar la formación de los oligómeros encapsulados de PPV, la carga final del polímero se determinó por análisis elemental (combustión de carbono y azufre) y termogravimétrico (TG). Ambas técnicas analíticas dieron valores similares, indicando que la carga del PPV en la muestra se encuentra en torno al 2% en peso de PPV con respecto al sólido total. Por otra parte, el análisis del contenido de azufre en  $\text{PPV}@\text{zeolita}$  indica que este elemento está presente en una cantidad residual por debajo del 0.03 % en peso; es decir, por debajo de 1 átomo de azufre por cada 400 átomos de carbono o de un átomo de azufre por cada 50 unidades de fenileno vinileno. Este dato, junto con la ausencia en los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  de señales debidas a  $\text{C sp}^3$ , proporciona una evidencia firme en apoyo de que el polímero intermedio  $\text{Int}_{\text{PPV}}@\text{CsX}$  se transforma de forma cuantitativa en el polímero de PPV. Es más, el bajo contenido de azufre detectado podría ser debido simplemente a la presencia de especies inorgánicas de azufre, y no necesariamente a restos de polímero  $\text{Int}_{\text{PPV}}@\text{CsX}$  o de monómero de partida.



*Figura 3.5. Perfil termogravimétrico de la muestra de PPV@CsX. La pérdida de peso hasta 250° podría corresponder a la desorción de agua adsorbida, mientras que el porcentaje corresponde a la combustión/degradación del PPV.*

El análisis termogravimétrico, además, proporciona información valiosa sobre la estabilidad térmica del polímero incorporado en la zeolita, característica que es importante para la posible aplicación de este material híbrido. El perfil termogravimétrico de la muestra se reproduce en la *Figura 3.5*. Como se puede ver, después de una desorción inicial de agua que ocurre a temperaturas inferiores a 250 °C se observa una pérdida de peso del 2 % entre 300 °C y 550 °C, que es atribuible a la degradación y a la combustión del polímero.

#### **3.4. Fotoquímica del PPV encapsulado en zeolitas.**

El espectro de fotoluminiscencia de la muestra PPV@CsX se registró empleando una longitud de onda de excitación de 400 nm. La *Figura 3.6* muestra este espectro de fluorescencia para el sólido PPV@CsX (2% en peso de polímero) y que coincide

notablemente con el obtenido para el PPV puro (curva 2 en la Figura 3.6.a) o con el que puede encontrarse en la literatura.<sup>25</sup> Esta similitud incluye la presencia de estructura en la banda de emisión que es característica del PPV, que se extiende desde 500 nm hasta abarcar completamente la zona visible del espectro

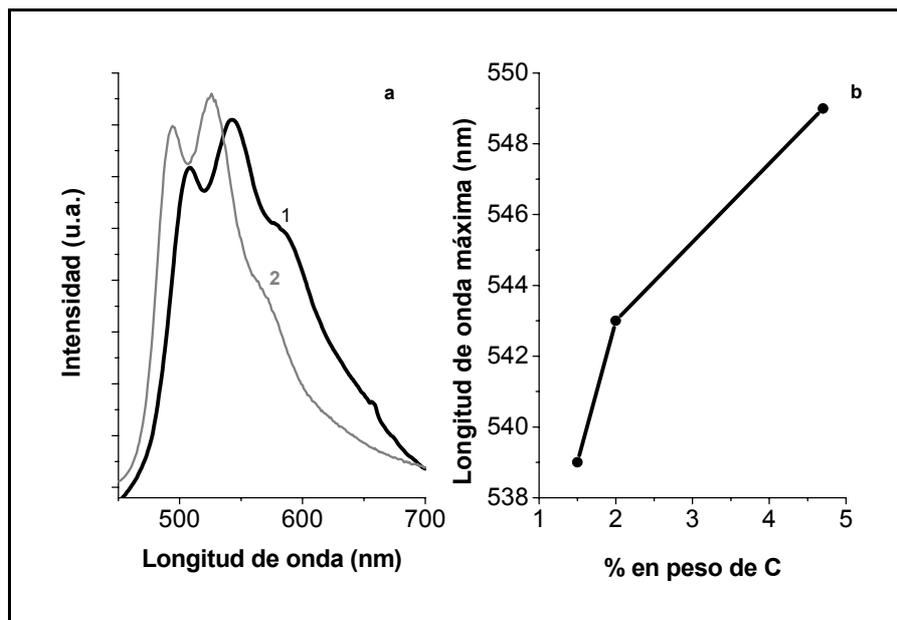


Figura 3.6. a) Espectros de emisión registrados a temperatura ambiente excitando a 400 nm para la muestra de PPV@CsX con un 2% en peso de PPV (curva 1) y para el polímero de PPV puro (curva 2), ambas muestras purgadas con flujo de N<sub>2</sub>. b) Longitud de onda del primer pico de emisión del PPV@CsX frente al % en peso de C para tres muestras distintas de PPV@CsX difiriendo en el contenido del polímero.

Con respecto a la longitud de onda de los máximos de emisión se pudo observar, además, que se produce un ligero desplazamiento del espectro de emisión de hasta 10 nm hacia el rojo a medida que aumenta la carga del polímero (para muestras con un contenido de PPV comprendido entre el 1.5 y el 4.7 % en peso). Este efecto se muestra en uno de los gráficos de la Figura 3.6 y se puede interpretar como un reflejo de que las cadenas de

polímero aumentan su longitud a medida que aumenta la carga del polímero en el sólido final. De acuerdo con el comportamiento habitual de muchos compuestos orgánicos fluorescentes una disminución de la temperatura en la cual se registra la emisión produce un aumento de la intensidad de la emisión, hecho que también se observa para las películas puras de PPV.

Como ya comentamos en la introducción de este capítulo, una de las propiedades tecnológicas más relevantes del PPV es su uso como material electroluminiscente para la construcción de OLEDs. Sin embargo, las películas del polímero de PPV presentan dos desventajas importantes: (i) su baja fotoestabilidad, ya que en presencia de oxígeno se generan especies reactivas de oxígeno y en el polímero (polarones) capaces de degradar el polímero; y (ii) una disminución de los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia debido a la generación de estados excitados triplete de PPV. La primera razón es la causa de que en la elaboración de dispositivos electroluminiscentes que utilizan capas micrométricas de PPV como material activo las condiciones experimentales de humedad y oxígeno presentes durante todo el proceso de preparación del dispositivo y de operación del mismo determinan críticamente el rendimiento final del dispositivo y su tiempo de operación. Se hace necesaria por tanto la deposición de las capas finas bajo atmósfera controlada y el sellado perfecto del dispositivo. Ambas condiciones dificultan y encarecen el proceso industrial del dispositivo OLED.

La fotoquímica del PPV y, especialmente, la de algunos de sus derivados, ha sido estudiada, por lo que son conocidos los diversos estados excitados y especies transientes que pueden formarse tras excitación luminosa<sup>26</sup>. El estudio de la fotoquímica del PPV@CsX es relevante en el contexto de conocer los procesos que pueden influir en su eficacia fotoluminiscente y en su fotoestabilidad. Así, la generación fotoquímica del estado excitado triplete de PPV no sólo es negativa desde el punto de vista de la electroluminiscencia, puesto que conduce a una disminución del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, sino que también es capaz de dar lugar, en presencia de O<sub>2</sub>, a especies reactivas de oxígeno que pueden actuar en la degradación del polímero. Por otra parte, para que pueda darse la electroluminiscencia es necesario que tenga lugar la formación de intermedios cargados de PPV tipo polarón (huecos) y anión radical que emitan cuando se produjera su recombinación de cargas. Por estas razones, creímos interesante someter la

muestra de PPV@CsX a fotólisis de destello láser para determinar la naturaleza de las especies transitorias generadas fotoquímicamente en la escala de tiempos inferiores al milisegundo.

Mediante el estudio con la técnica de destello láser pudimos constatar que, a diferencia del PPV puro, el PPV encapsulado en zeolita presenta una estabilidad tan notable que el material se puede someter a exposición continuada de pulsos de láser (355 nm, 10 mJ x pulso<sup>-1</sup>) en atmósfera de oxígeno sin que se produzca la descomposición masiva del polímero orgánico. Un experimento análogo utilizando una película de PPV puro produce en idénticas condiciones una destrucción masiva del polímero tras exposición a unos cuantos pulsos. Esta fotoestabilidad de los oligómeros de PPV encapsulados se puede explicar como consecuencia del encaje ajustado entre las cadenas de PPV y la faujasita alcalina.<sup>5</sup> Incluso estando simultáneamente presentes en ciertas partes de los poros internos moléculas de agua y de oxígeno, las restricciones geométricas impiden el acercamiento correcto del O<sub>2</sub> a los enlaces dobles C=C y además el estado de transición no se puede acomodar fácilmente dentro de los poros debido a la falta de espacio.

Precedentes de este efecto de estabilización de una molécula orgánica adsorbida en el interior de zeolitas por restricciones espaciales han sido comentados en la Introducción.

La *Figura 3.7* muestra el espectro de absorción de reflectancia difusa para la muestra PPV@CsX medido 40 μs después de la excitación con láser. El espectro obtenido cuando la muestra de PPV@CsX es purgada con N<sub>2</sub> (●) consiste en una absorción continua que abarca todo el intervalo de longitudes de onda y cuya intensidad disminuye gradualmente hacia longitudes de onda más largas. El espectro del transiente obtenido tras purgar la muestra con O<sub>2</sub> es muy similar, aunque la intensidad de la señal se reduce cerca del 50% y su perfil se simplifica. Por otra parte, todos los decaimientos temporales registrados a diversas longitudes de onda para la muestra purgada con N<sub>2</sub> o con O<sub>2</sub> coinciden cuando son normalizados a la misma intensidad, lo cual sugiere que el espectro corresponde a una sola especie que absorbe en todo el intervalo de longitudes de onda.

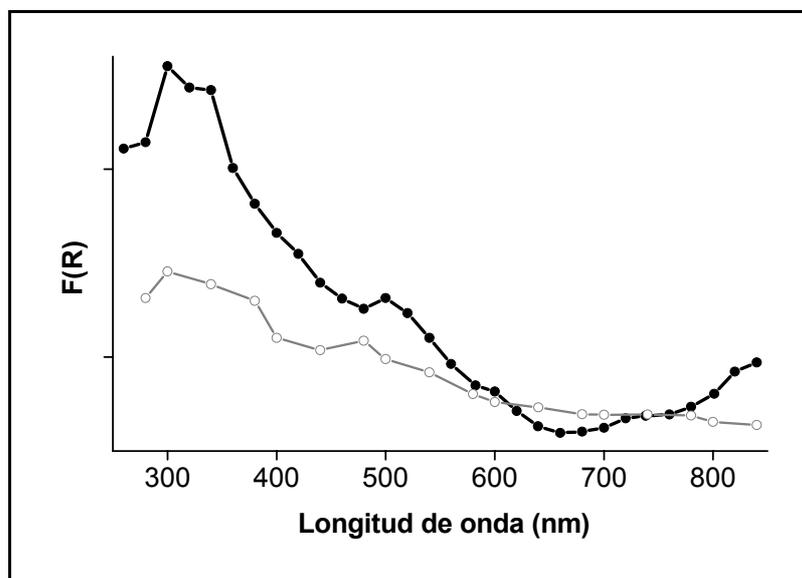


Figura 3.7. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de especies transitorias obtenidos 40  $\mu$ s después del pulso del láser a 355 nm para la muestra PPV@CsX, bajo purga de  $N_2$  (●) u  $O_2$  (○).

Pudimos observar que la intensidad de la señal debida a la especie transitoria no decae completamente en el tiempo, ni siquiera 1 ms después del pulso del láser (el tiempo más largo que es capaz de registrar nuestro sistema de medida). Sin embargo, aunque el perfil temporal completo de la señal no pudo ser registrado, una estimación del tiempo de vida medio de la especie transitoria a partir del ajuste a una cinética de primer orden del decaimiento temporal en el intervalo de tiempos medido da lugar a un valor de 0.338 ms, como se muestra en la *Figura 3.8*.

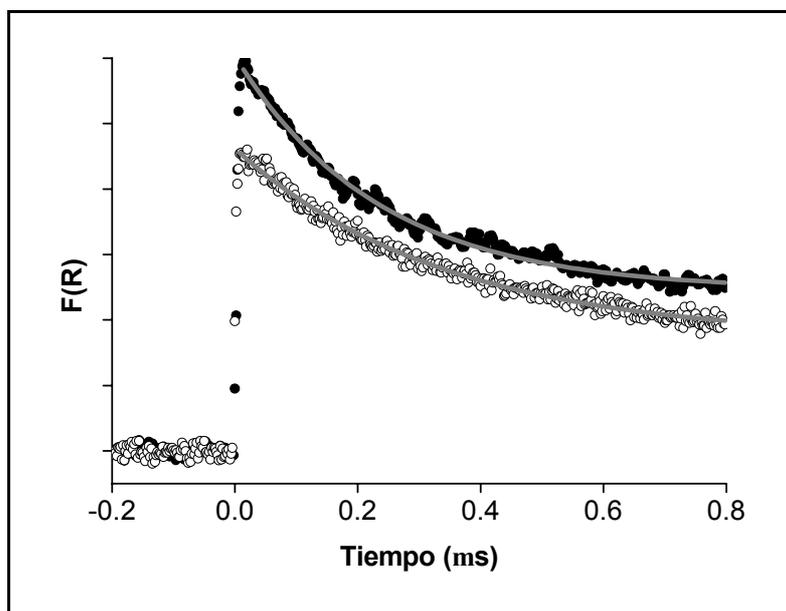
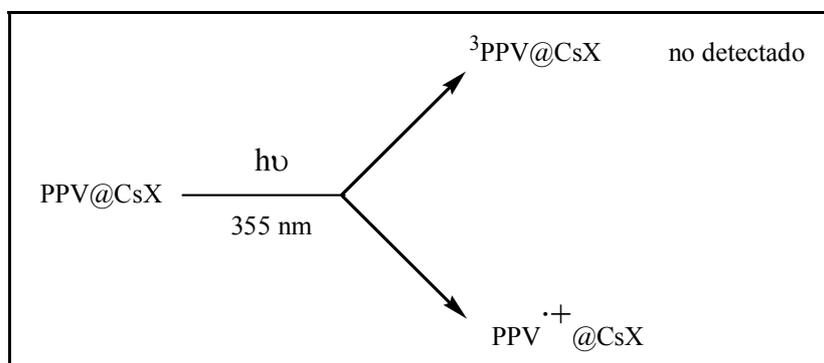


Figura 3.8. Decaimiento de la señal a 340 nm de la muestra PPV@CsX bajo atmósfera de N<sub>2</sub> (●) y de O<sub>2</sub> (○). Las líneas continuas muestran el mejor ajuste de la señal a un decaimiento monoexponencial.

Con respecto a la naturaleza de la especie responsable del espectro transitorio que se registra tras fotólisis de destello láser, lo más probable es que no corresponda exclusivamente a los estados excitados tripletes del PPV. De hecho, estudios llevados a cabo con polímeros de PPV estructuralmente relacionados han caracterizado estos estados excitados triplete con una banda de absorción a 600 nm y se sabe que debido a su estado de espín son completamente desactivados por el oxígeno.<sup>27-29</sup> Por consiguiente, al menos cuando el espectro de especie transitoria se registra bajo atmósfera de oxígeno, es razonable descartar que éste sea debido a estados excitados tripletes.

Teniendo en cuenta el espectro óptico típico para un polímero conductor,<sup>6</sup> nosotros proponemos que la especie transitoria responsable del espectro recogido en la *Figura 3.7* se puede asignar al polarón correspondiente de PPV. Nuestra asignación está de acuerdo con la capacidad bien contrastada de las zeolitas de generar y favorecer la formación de

cationes radicales cuando moléculas aromáticas ricas en electrones adsorbidas en su interior son excitadas por absorción de luz.<sup>5</sup> Además, podemos así explicar el hecho de que el espectro de absorción obtenido no se corresponda con los publicados para el estado excitado triplete de PPV análogos.<sup>27,29</sup> Por otra parte el tiempo de vida medio tan largo que ha sido medido y la insensibilidad de la intensidad de señal a la presencia de O<sub>2</sub> están también de acuerdo con esta asignación. No obstante, es necesario señalar aquí que el simple hecho de que el O<sub>2</sub> no sea capaz de desactivar completamente la señal no es concluyente para descartar un estado excitado triplete, ya que la difusión del O<sub>2</sub> en el interior de las zeolitas puede verse impedida de manera que sea incapaz de interaccionar con todas las moléculas en estado excitado triplete. De hecho, aunque con una constante de inhibición más pequeña, es de esperar que el oxígeno también sea capaz de reaccionar con el polarón del PPV, ya que este proceso es el que se cree produce en parte la degradación del polímero. Sin embargo, una prueba adicional a favor de nuestra asignación del transiente generado por excitación con pulso del láser al polarón del PPV se obtuvo a partir del experimento con muestras de zeolita que contenían encapsulado en su interior simultáneamente PPV y C<sub>60</sub>, y cuyos resultados describiremos más adelante.



Esquema 3.6. Especies del PPV fotogeneradas y detectadas durante el experimento de destello láser.

La influencia beneficiosa de la encapsulación de PPV en su estabilidad se pone claramente de manifiesto al considerar que al exponer la muestra PPV@CsX a 100 disparos

consecutivos del láser con una energía de  $10 \text{ mJ}\cdot\text{pulso}^{-1}$  en atmósfera de  $\text{O}_2$ , tan sólo se observan cambios de menor importancia en sus propiedades espectroscópicas. Sin embargo, cuando una muestra de  $\text{PPV}@CsX$  fue expuesta a 300 disparos del láser de  $20 \text{ mJ}\cdot\text{pulso}^{-1}$  sí pudo observarse entonces la desaparición de la fotoluminiscencia característica del PPV. Este hecho demuestra que la estabilización del PPV en el interior de la zeolita, aunque destacable, no es completa. Vale la pena mencionar aquí que el PPV puro que no se encuentra encapsulado es degradado inmediatamente tras unos pocos pulsos de láser, incluso a energías de irradiación menores que  $10 \text{ mJ}\cdot\text{pulso}^{-1}$ .

Para obtener una evidencia adicional de que en los experimentos de fotólisis de destello láser usando la muestra de  $\text{PPV}@CsX$  la excitación fotoquímica da lugar a la generación de polarones de PPV, preparamos una muestra en la cual ciertas cavidades de la zeolita contenían fullereno  $\text{C}_{60}$ . La idea que hay tras la preparación de esta muestra es el conocido aumento en la eficacia de formación del polarón del polímero de PPV puro cuando está dopado con  $\text{C}_{60}$  debido a que este último actúa como aceptor de electrones<sup>30</sup>. Para la obtención de la muestra  $[\text{PPV}-\text{C}_{60}]@CsX$  se siguió un procedimiento por etapas que consistió en: 1) preparación de la muestra  $\text{C}_{60}@NaX$  por mezcla mecánica de  $\text{NaX}$  y  $\text{C}_{60}$  seguida de tratamiento térmico a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>31</sup> 2) intercambio iónico de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Cs}^+$ ; y 3) adsorción del monómero del PPV seguido de su polimerización térmica según el procedimiento descrito anteriormente. La carga de  $\text{C}_{60}$  determinada a partir del análisis elemental fue de una molécula por cada 15 supercajas.

En principio, de acuerdo con los artículos sobre películas submicrométricas de PPV dopadas con  $\text{C}_{60}$ , se puede anticipar que la eficiencia en la formación del polarón de PPV debería aumentar por la presencia de un buen aceptor de electrones como es el  $\text{C}_{60}$ . Puesto que el anión radical del  $\text{C}_{60}$  tiene una banda de absorción característica en la región del infrarrojo cercano con una longitud de onda del máximo de absorción a  $1050 \text{ nm}$ , esta banda cae fuera de la ventana espectral disponible para nuestro fotomultiplicador. Por tanto, el espectro de especie transitoria correspondiente a la muestra  $[\text{PPV}-\text{C}_{60}]@CsX$  debería corresponder principalmente al polarón del PPV. Efectivamente, los espectros de absorción del transiente obtenidos para las muestras  $[\text{PPV}-\text{C}_{60}]@CsX$  y  $\text{PPV}@CsX$  fueron esencialmente idénticos, lo cual apoya nuestra asignación del espectro de especie transitoria al polarón de PPV. Este experimento pone además de manifiesto el potencial de la

compartimentalización del espacio que definen las cavidades de las zeolitas para organizar parejas de moléculas dador-aceptor de electrones.

### 3.5. Medidas de electroluminiscencia de las muestras de PPV@CsX.

Por lo que sabemos, los materiales supramoleculares basados en la encapsulación de huéspedes en zeolitas no habían sido nunca antes utilizados para la construcción de dispositivos electroluminiscentes. La preparación de dispositivos electroluminiscentes basados en zeolitas no es una posibilidad obvia puesto que la operación correcta del dispositivo depende del transporte rápido y eficiente de electrones y huecos dentro de la zeolita. En principio, este transporte de huecos y electrones, así como el bajo contenido de PPV en la zeolita, son las dos desventajas limitantes que pueden influir negativamente en la eficacia de los LEDs orgánicos basados en zeolitas (ZeoLEDs).

Con el fin de evaluar el uso potencial de las muestras de PPV@CsX en zeoLEDs preparamos una celda electroluminiscente conteniendo el polímero orgánico encapsulado procediendo de la siguiente manera. Sobre un electrodo transparente de óxido de indio y estaño soportado sobre vidrio que había sido previamente limpiado se delimitó una superficie de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  con cinta adhesiva de doble cara (con un espesor de  $50 \text{ }\mu\text{m}$ ). El cuadro delimitado por la cinta adhesiva se rellenó de forma homogénea mediante una cuchilla con una suspensión de la muestra de PPV@CsX en acetilacetona. Por otra parte se usó como contraelectrodo una lámina de aluminio. A dicho dispositivo se le aplica una diferencia de potencial entre 1-6 V. Como se observa en la *Figura 3.9* la máxima intensidad de electroluminiscencia se observó para 5 V. En cualquier caso, la eficacia de electroluminiscencia observada es bastante baja, debido probablemente a la inyección ineficaz de electrones y huecos desde los electrodos al polímero encapsulado.

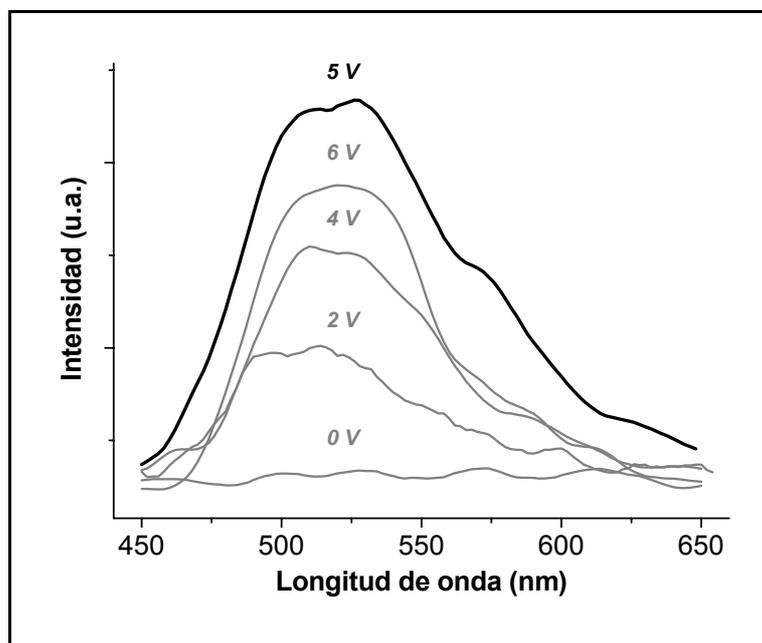


Figura 3.9. Electroluminiscencia de la muestra PPV@CsX a distintos voltajes.

### 3.6. Conclusiones.

Los resultados presentados muestran que es posible sintetizar PPV encapsulado en faujasita X intercambiada con iones cesio y potasio. La presencia de estos cationes alcalinos aumenta la basicidad de los centros. En dichas muestras hemos observado características espectroscópicas y fotoluminiscentes propias del PPV y se han conseguido evidencias que indican que el PPV encapsulado es más estable que el PPV puro. Así, el material PPV@zeolita se sometió a fotólisis de destello láser en presencia de oxígeno sin experimentar la descomposición completa y tan sólo pudo observarse la degradación del polímero después de una larga exposición a pulsos de láser de elevada potencia. Mediante la técnica de destello láser también hemos detectado la formación del polarón del PPV, que en el caso de estar encapsulado en zeolitas no requiere la presencia de ningún aceptor de electrones adicional. La propia estructura de la zeolita puede actuar aceptando electrones y por lo tanto, la presencia de C<sub>60</sub> no altera el espectro transiente que ya es debido en un

elevado porcentaje a los polarones. Por otra parte, aunque la detección de electroluminiscencia en la muestra PPV@CsX contribuye un hecho relevante, la débil intensidad de la misma hace necesario desarrollar estrategias para intentar mejorar su eficiencia a fin de hacer posible su uso en celdas electroluminiscentes.

### 3.7. Referencias.

- 
- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [2] P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 3225.
- [3] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 1982.
- [4] T. Ohnishi, T. Noguchi, T. Nakano, M. Hirooka, I. Murase, *Synth. Met.*, **1991**, 41, 309.
- [5] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3947.
- [6] T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, 102, 295.
- [7] D. Cardin, S. Constantine, A. Gilbert, A. Lay, M. S. Galletero, M. Álvaro, H. García, F. Márquez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3141.
- [8] D. Cardin, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 553.
- [9] N. Herron, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **1995**, 21, 283.
- [10] P. Enzel, T. Bein, *Synth. Met.*, **1993**, 55, 1238.
- [11] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.* **1990**, 59, 237.
- [12] A. Corma, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1991**, 233, 17.
- [13] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 43.
- [14] R. J. Davis, *J. Catal.*, **2003**, 216, 396.
- [15] C. O. Veloso, A. C. Pinto, E. N. Santo, J. L. F. Monteiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 3782.
- [16] U. Rymas, M. Hunger, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 125, 197.
- [17] P. Ugliengo, E. Garrone, A. M. Ferrari, A. Zecchina, C. Otero Arean, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4839.
- [18] J. Zhu, Y. Chun, Y. Wang, Q. Xu, *Catal. Today*, **1999**, 51, 103.
- [19] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.*, **1996**, 38, 521.
- [20] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Lasperas, P. Geneste, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 78, 623.
- [21] R. B. Borade, M. Huang, A. Adnot, A. Sayari, S. Kaliaguine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 1625.
- [22] J. C. Vadrine, *ACS Symp. Ser.*, **1985**, 279, 257.

- [23] D. Barthomeuf, D. en *Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility*; J. Fraissard, L Petrakis, (Eds.), NATO ASI Series C; Kluwer Academic: Dordrecht, **1994**, 444, 181.
- [24] D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Chem. Commun.*, **1992**, 1685.
- [25] P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Cymer, A. B. Holmes, R. W. Jacson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10117.
- [26] N. T. Harrison, G. R. Hayes, R. T. Phillips, R. H. Friend, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 1881.
- [27] A. P. Monkman, H. D. Madriguera, S. M. Miguel, I. Hamblett, S. Navaratman, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 307, 303.
- [28] M. J. Leng, S. Jegllinski, X. Wei, E. R. Benner, Z. V. Vardeny, F. Guo, S. Mazumda, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 72, 156.
- [29] L. P. Candeiaas, G. Padmanaban, S. Ramakvisham, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 349, 394.
- [30] P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 81202/1.
- [31] G. Sastre, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, S. Nicolopoulos, J. M. Gonzalez Calbet, M. Vallet Regi, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 10184.

## CAPÍTULO IV

# SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DEL POLI-(2,5-DIMETOXI-P- FENILENOVINILENO) INCORPORADO EN EL ESPACIO INTERLAMINAR DE MONTMORILLONITA

---

<b>4.1. Introducción</b> .....	59
<b>4.2. Encapsulación del dMeOPPv en faujasitas</b> .....	60
<b>4.3. Preparación del polímero dMeOPPv en montmorillonita</b> .....	61
<b>4.4. Caracterización de la muestra de dMeOPPv@montmorillonita</b> .....	65
<b>4.5. Propiedades fotoquímicas del material dMeOPPv@montmorillonita</b> ...	69
<b>4.6. Conclusiones</b> .....	75
<b>4.7. Referencias</b> .....	76



## SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DEL POLI-(2,5-DIMETOXI-P-FENILENOVINILENO) INCORPORADO EN EL ESPACIO INTERLAMINAR DE MONTMORILLONITA.

---

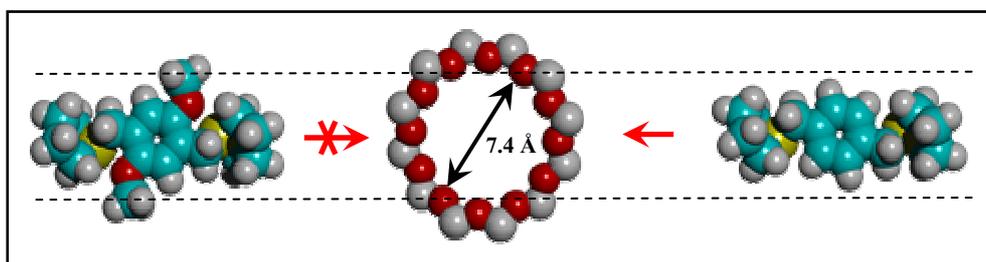
### 4.1. Introducción.

En el capítulo anterior de esta Tesis describimos la preparación del poli(para-fenilenovinileno) (PPV) encapsulado en el interior de zeolitas tipo faujasita<sup>1</sup>. Como ya comentamos, una de las limitaciones más importantes del PPV en relación con su aplicabilidad en dispositivos electroluminiscentes es que se degrada gradualmente por oxidación de sus dobles enlaces C=C, lo que conduce a la pérdida de sus propiedades<sup>2-5</sup>. Un efecto destacable que quedó demostrado tras su encapsulación en el interior de zeolitas fue el aumento de estabilidad térmica y química del polímero<sup>1</sup>. Esta estabilidad se puso de manifiesto de forma simple exponiendo la zeolita conteniendo el PPV a numerosos disparos con láser (10 mJ·pulso<sup>-1</sup>) en presencia de aire, sin que se observara la descomposición del polímero. De hecho, es un fenómeno general observado frecuentemente en química supramolecular anfitrión-huésped que la estabilidad de los huéspedes incorporados aumente dramáticamente con la encapsulación.<sup>6</sup> Este efecto es particularmente notable en aquellos casos en que el huésped encaja justo en el interior del esqueleto rígido e inerte de la zeolita. Se ha determinado además que el PPV encapsulado en faujasitas exhibe una débil electroluminiscencia y, por tanto, es un material prometedor con posibles aplicaciones en diodos orgánicos emisores de luz (PLEDs, siglas del inglés Polymeric Light Emitting Diodes).<sup>1</sup>

## 4.2. Encapsulación del dMeOPPv en faujasitas.

Los PPV dialcoxisustituidos con largas cadenas alcoxi en posición relativa *para* han sido incluso más estudiados que el propio PPV no sustituido,<sup>7,8</sup> ya que se ha descrito que la presencia de dos grupos alcoxi aumenta la eficiencia de la electroluminiscencia. Este aumento de la eficiencia de la electroluminiscencia proviene de la habilidad de estos grupos sustituyentes para ceder densidad electrónica al esqueleto polimérico, facilitando considerablemente la formación del polarón correspondiente, ya que se cree que la ineficiente formación de polarones es la etapa limitante del rendimiento de las celdas basadas en PPV. Además, una cadena alcoxi larga confiere al PPV algo de solubilidad en disolventes orgánicos y facilita su procesabilidad.<sup>8</sup>

A la luz de estos resultados, y como continuación del trabajo previo iniciado con el PPV encapsulado en faujasitas, quisimos ampliar nuestro estudio a un derivado del PPV con dos grupos metoxi en posición 2,5. Para ello, el monómero que pensamos utilizar fue el (2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)-bis-(metileno-S-tetrahidrotiofenio) ( $m_{dMeOPPv}$ ). Nuestro primer intento de preparar este polímero derivado del PPV mediante reacción *in situ* del monómero  $m_{dMeOPPv}$  pre-adsorbido en el interior de una faujasita (siguiendo el método usado anteriormente para el PPV puro) no dio el resultado esperado. La razón de ello es que el monómero  $m_{dMeOPPv}$  tiene unas dimensiones demasiado grandes con respecto al diámetro de las aperturas de las cavidades de la zeolita (como se muestra en el *Esquema 3.1.*), por lo que el monómero no puede ser adsorbido en la superficie interna del sólido y por tanto no puede producirse la formación del polímero en el interior. De hecho, todos los ensayos de adsorción del monómero  $m_{dMeOPPv}$  fallaron a pesar de que se intentó también llevar a cabo la adsorción a la temperatura de ebullición del agua. A dichas temperaturas el monómero no es estable y reacciona en la disolución, formándose un polímero gomoso amarillo claramente separado del polvo de la zeolita. Por otra parte, el análisis elemental de las faujasitas tras los ensayos de incorporación del monómero reveló en todos los casos que el contenido de C y de S era insignificante. A la vista de la imposibilidad de incorporar el monómero en zeolitas con tamaño de poro grande se pensó en la posibilidad de buscar otros materiales que actuarán como anfitriones más adecuados, por lo que se consideró la encapsulación en arcillas laminares y, en particular en montmorillonita.



**Monómero dMeOPPV**

**Anillo faujasita**

**Monómero PPV**

*Esquema 4.1. Dimensiones relativas a escala de los monómeros del PPV y del dMeOPPV estimadas mediante optimización de las geometrías por mecánica molecular en relación con la dimensión cristalográfica de las ventanas de 12 miembros que dan acceso a las cavidades de una faujasita.*

### 4.3. Preparación del polímero dMeOPPV en montmorillonita.

Las zeolitas y las arcillas laminares tienen en común que ambos tipos de materiales son aluminosilicatos cristalinos con un retículo cargado negativamente y con cationes alcalinos compensadores de carga alojados en los espacios intercristalinos.<sup>6,9,10</sup> La estructura cristalina de ambos tipos de materiales define unos espacios internos en los que es posible hospedar especies orgánicas.<sup>11-13</sup> La principal diferencia entre ellos es la topología de los espacios intracristalinos accesibles. La geometría del espacio accesible para especies orgánicas adsorbidas en arcillas laminares está comprendida entre los planos bidimensionales que definen las láminas tal y como se muestra en la *Figura 4.1*.

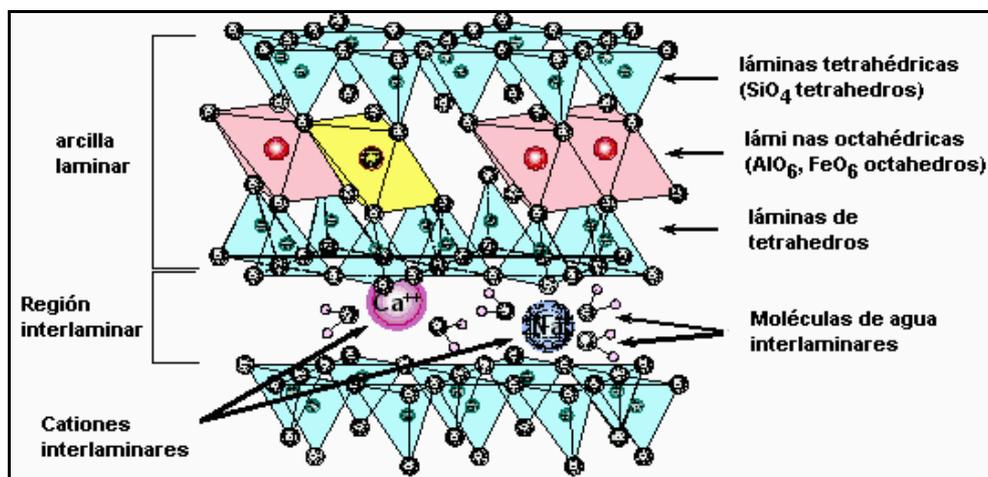


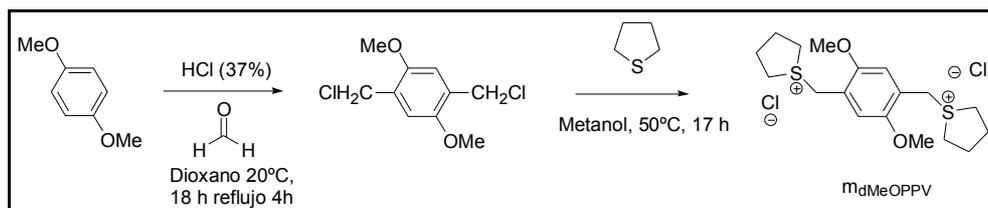
Figura 4.1. Estructura de Montmorillonita  $M'_x (Si M_y) O (OH) \cdot n H_2O$ , donde  $M$ : Al, Fe y  $M'$ : Na, Ca.

En contraste con las zeolitas, donde los microporos son rígidos e indeformables, la distancia entre las láminas de la montmorillonita puede variar para adaptarse al tamaño y volumen de los huéspedes alojados, dando lugar al fenómeno conocido comúnmente como “hinchado”.<sup>11</sup>

Al igual que las zeolitas las arcillas laminares también han sido utilizadas ampliamente como materiales capaces de actuar como anfitriones en química supramolecular.<sup>11</sup> Sin embargo, en contraste con las zeolitas, la capacidad de adsorción de las arcillas está limitada a huéspedes catiónicos y empleando en la adsorción disolventes muy polares.<sup>14,15</sup> El origen de esta diferencia es que la interacción Coulómbica entre las láminas y los cationes alcalinos en los espacios interlaminares es tan fuerte que las láminas tienden a estar tan juntas como sea posible y el espacio interlaminares disponible para adsorción es en condiciones iniciales despreciable. Sin embargo, la distancia interlaminares puede expandirse si las fuerzas electrostáticas se debilitan lo suficiente lo que requiere el empleo de disolventes polares, con lo que se pueden introducir huéspedes polares en estas posiciones.

En el caso específico de la síntesis del dMeOPPv encapsulado en la montmorillonita, resulta muy favorable el hecho de que el monómero presente dos cargas positivas, haciendo posible así su adsorción en el espacio interlaminar de la arcilla por intercambio iónico. En el caso de la montmorillonita resulta, sin embargo, irrelevante el hecho estructural resaltado en el *Esquema 4.1* de que el tamaño del monómero precursor del dMeOPPv con dos grupos metoxilo sea algo superior al del monómero del PPV. Simplemente en el caso de la montmorillonita, la distancia interlaminar se ajusta a las dimensiones del huésped y no son fijas como en el caso de las zeolitas.

El monómero precursor del dMeOPPv no es comercial, por lo que fue necesario sintetizarlo previamente. Para ello, seguimos el método previamente usado en la literatura y que se ilustra en el *Esquema 4.2*.<sup>16</sup> La síntesis empieza con el dimetil éter de la hidroquinona y consiste en una etapa de clorometilación seguida de una sustitución nucleofílica con tetrahidrotiofeno. Ambas etapas transcurren con excelentes rendimientos.

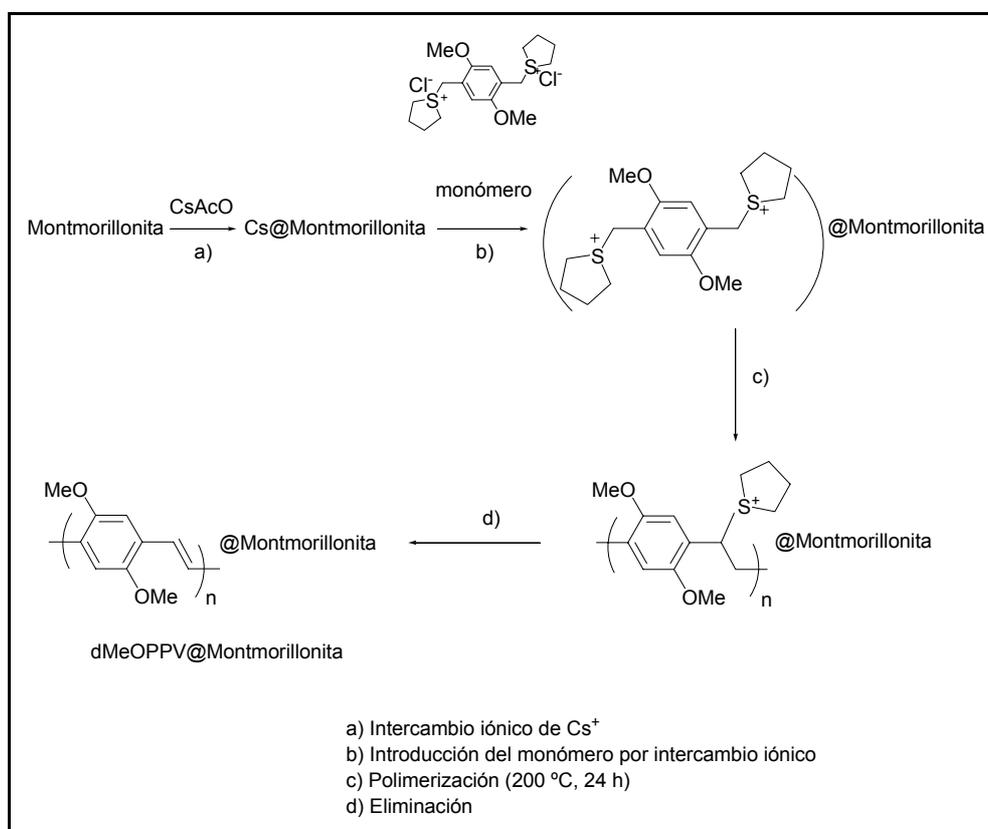


*Esquema 4.2. Síntesis del monómero (2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)-bis-(metileno-S-tetrahidrotiofenio) ( $m_{dMeOPPv}$ ).*

Antes de proceder a la adsorción del monómero  $m_{dMeOPPv}$  en la montmorillonita y a su posterior polimerización *in situ* en los espacios interlaminares, es necesario introducir centros básicos en el soporte sólido. Siguiendo la estrategia que ya discutimos en el capítulo anterior para el caso del PPV encapsulado en faujasitas, procedimos a intercambiar la montmorillonita con cationes  $Cs^+$  mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de acetato de cesio filtrando con abundante agua y seguido de calcinación para eliminar los posibles restos de acetato que hubieran podido quedar ocluidos.

A continuación, la incorporación del monómero en la montmorillonita se llevó a cabo agitando una solución del monómero en metanol con la arcilla previamente sometida a

tratamiento térmico. Tras el intercambio, la muestra se filtró y se extrajo con diclorometano para eliminar el exceso de monómero no adsorbido. La polimerización del monómero para formar el polímero poli(2,5-dimetoxi-para-fenileno) (dMeOPPV) se realizó calentando el sólido en un horno tubular. El progreso de la polimerización se puede observar visualmente, ya que la muestra cambia gradualmente de color blanco a anaranjado intenso. El procedimiento de síntesis seguido para la formación del dMeOPPV@Montmorillonita se resume en el *Esquema 4.3*.



Esquema 4.3. Proceso experimental seguido para la preparación del dMeOPPV@Montmorillonita.

#### 4.4. Caracterización de la muestra de dMeOPPv@montmorillonita.

Los análisis elementales de la montmorillonita resultante tras la polimerización indicaron un contenido de C y de S de 9 y 1 % en peso respectivamente. Estos valores corresponden al 15 % de la capacidad total de ión intercambio iónico de la montmorillonita inicial.

La presencia del polímero en el material dMeOPPv@Montmorillonita se confirmó mediante técnicas espectroscópicas. Para poder disponer de una muestra de referencia con la que confrontar los espectros de nuestro material, preparamos una muestra de dMeOPPv puro (en ausencia de montmorillonita) siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.<sup>8,16</sup> El espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de la muestra dMeOPPv@Montmorillonita presenta las bandas de absorción características del dMeOPPv a 238, 315, 360 y 440 (Figura 4.2). Estas bandas de absorción coinciden apreciablemente con las que se registran para una disolución del polímero dMeOPPv puro y son totalmente diferentes a las que presenta el monómero.<sup>8</sup>

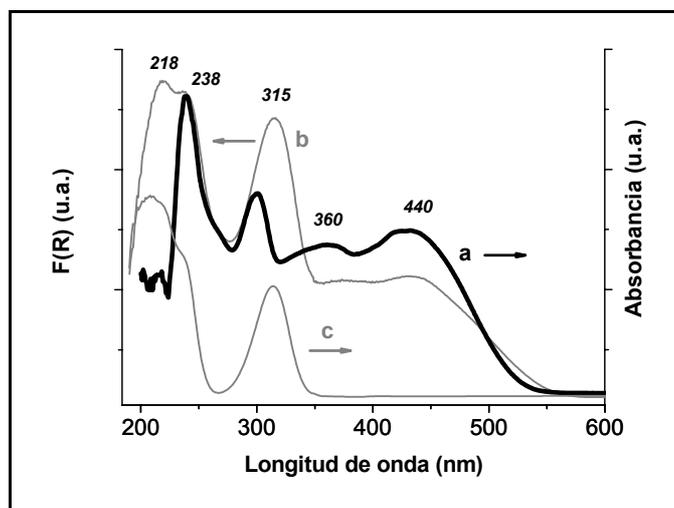
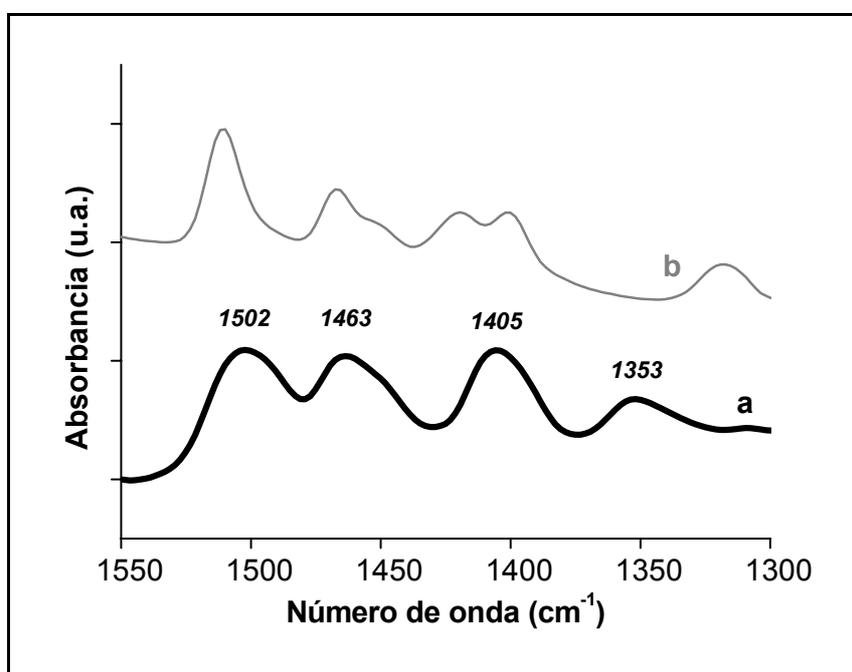


Figura 4.2. a) Espectro UV-vis de una disolución del polímero dMeOPPv en  $CH_2Cl_2$  registrado por transmisión; b) espectro UV-Vis registrado por la técnica de reflectancia difusa del dMeOPPv@Montmorillonita; c) espectro del monómero  $m_{dMeOPPv}$  en  $H_2O$ .

En la *Figura 4.3* se compara la región aromática del espectro IR del dMeOPPV@Montmorillonita con el de una muestra de polímero puro. El espectro IR tomado como huella dactilar en las zonas donde el material que actúan de anfitrión no absorbe constituye uno de los criterios más firmes para confirmar la identidad del componente orgánico adsorbido. Como puede verse en esta figura, el espectro del IR dMeOPPV@Montmorillonita coincide relativamente bien con el del polímero dMeOPPV puro, aunque se registró un pequeño desplazamiento en el número de ondas de las bandas que en el caso de la muestra dMeOPPV puro aparecen a 1502, 1463, 1405 y 1353  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figura 4.3. Región aromática del espectro de FT-IR del polímero dMeOPPV de referencia (a) y del dMeOPPV@Montmorillonita registrado a temperatura ambiente después de evacuar la muestra a 200 °C bajo  $10^{-2}$  torr durante 1h (b).*

Una prueba adicional a favor de la polimerización del dMeOPPV en la montmorillonita se obtuvo mediante la espectroscopia RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido por

comparación con el polímero de referencia obtenido en fase homogénea. El espectro del dMeOPPv@Montmorillonita muestra una señal a 55 ppm que podría corresponder a los carbonos  $sp^3$  de los grupos metoxi, así como unas señales a 151, 127 y 112 ppm que corresponden a los carbonos  $sp^2$  característicos para la estructura del polifenileno. Como puede apreciarse en la Figura 4.4 el espectro de RMN- $^{13}C$  del dMeOPPv@montmorillonita coincide notablemente con el polímero dMeOPPv puro de referencia.

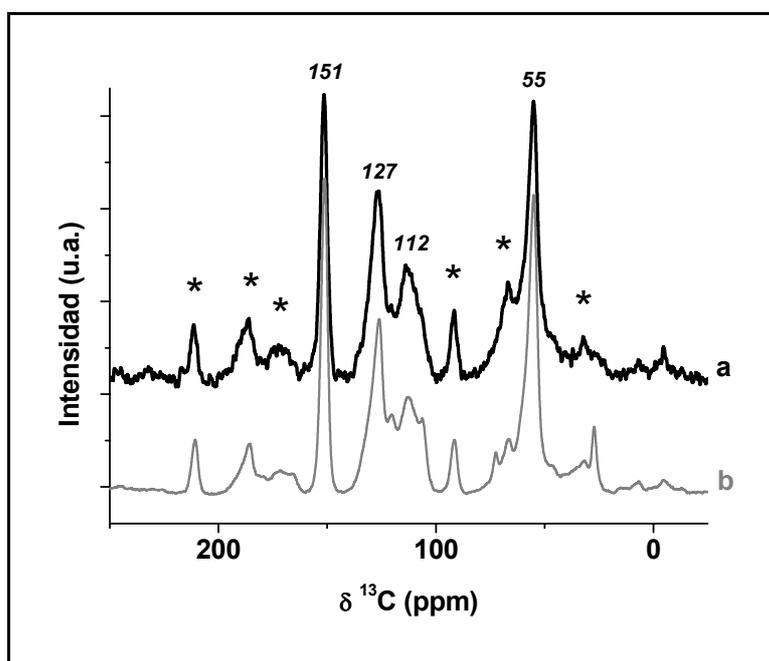


Figura 4.4. Espectro de RMN- $^{13}C$  en estado sólido registrado para el polímero dMeOPPv de referencia (a) y para el dMeOPPv@Montmorillonita (b). Las bandas de rotación han sido indicadas con un asterisco (\*).

Para asegurarnos que la incorporación del monómero y el proceso térmico posterior de la polimerización no afectan a la estructura cristalina de la montmorillonita sino únicamente al espaciado interlamilar, se registraron los difractogramas de rayos X de

la montmorillonita antes y después de la polimerización. Ambos difractogramas muestran los picos previstos para la estructura de la montmorillonita, pero el pico  $d_{100}$  se ve desplazado desde valores de ángulo  $2\theta$  de  $7^\circ$  a  $6^\circ$  tras la incorporación del polímero, lo que aplicando la fórmula de difracción de Bragg equivale a pasar de un espaciado interplanar de  $12.6 \text{ \AA}$  a otro de  $14.7 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estos datos de difracción de rayos X permiten concluir que el proceso de polimerización no ha cambiado la estructura laminar de la montmorillonita, sino solamente ha producido un aumento de la distancia entre las capas, de manera que sea posible alojar el polímero en el espacio interlamilar de la arcilla (Figura 4.5).

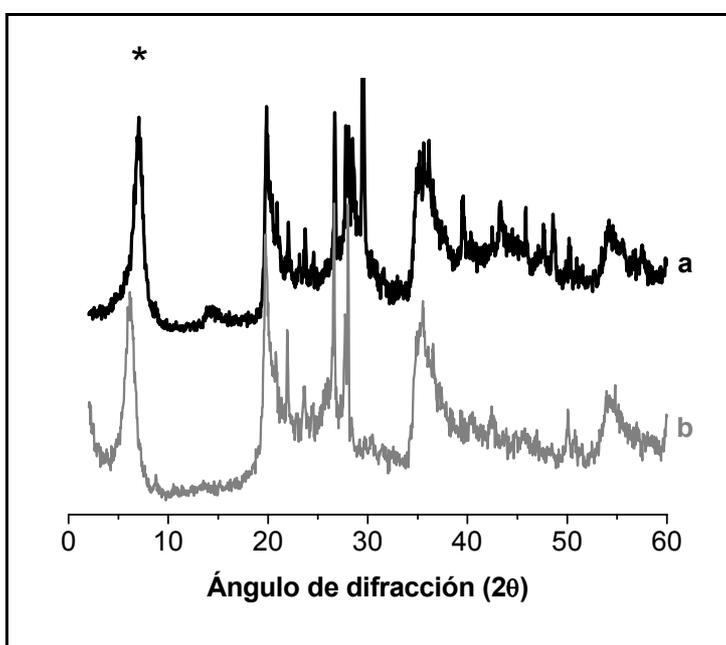
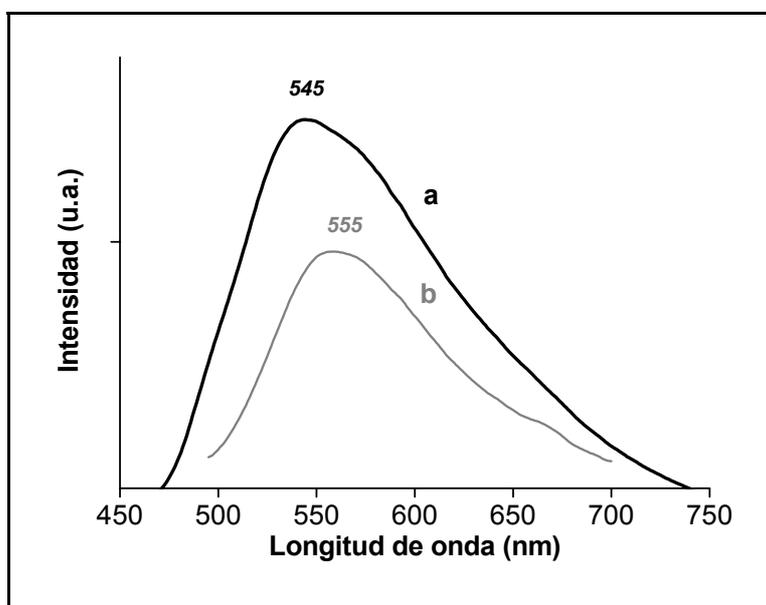


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de la montmorillonita (a) y del *dMeOPPV@Montmorillonite* (b). El pico  $d_{100}$  se ha indicado con un asterisco (\*).

#### 4.5. Propiedades fotoquímicas del material dMeOPP<sub>V</sub>@montmorillonita.

Una vez comprobado que el polímero dMeOPP<sub>V</sub> se ha formado con éxito y que sus propiedades espectroscópicas eran comparables a las del polímero puro no encapsulado, se pasó a estudiar las propiedades fotofísicas del material híbrido supramolecular dMeOPP<sub>V</sub>@Montmorillonita. La *Figura 4.6* muestra el espectro de fotoluminiscencia de esta muestra obtenido excitando a una longitud de onda de 440 nm. El polímero dMeOPP<sub>V</sub> dentro de la montmorillonita presenta una banda de emisión con un máximo a 555 nm que está desplazado unos 10 nm hacia longitudes de onda mayores con respecto a la muestra de polímero puro.<sup>16</sup>



*Figura 4.6. Espectros de emisión ( $\lambda_{ex}$ 440 nm) registrados a temperatura ambiente en atmósfera abierta de las muestras dMeOPP<sub>V</sub> (a) y dMeOPP<sub>V</sub>@Montmorillonita (b).*

Vimos en el capítulo anterior que el PPV puro muestra una banda de emisión estructurada característica, que sin embargo no está presente en el polímero de dMeOPP<sub>V</sub>.<sup>1</sup>

La presencia de los grupos metoxi en la estructura del polímero causa la pérdida de la estructura fina de la banda de emisión. Ambos polímeros, PPV y dMeOPPv, incorporados dentro de zeolitas o montmorillonita presentan un espectro de fotoluminiscencia con un máximo alrededor de 550 nm. Esta emisión de luz verde hace a los polímeros orgánicos muy atractivos para su uso en diodos de polímeros electroluminiscentes (PLEDs).

Como sucede con el polímero de PPV, su derivado dMeOPPv exhibe una fotoestabilidad muy baja en presencia de oxígeno el cual es capaz de producir la desaparición de las propiedades fotoluminiscentes por degradación parcial del polímero. El oxígeno reacciona especialmente rápido con los polarones y especies transitorias del polímero con carácter de catión radical. Pudimos observar además que la irradiación con láser de una capa de dMeOPPv puro provocaba la descomposición del polímero en cuestión de minutos de exposición, como se deduce por la desaparición de la banda de absorción característica del polímero (*Figura 4.7*). Cuando el polímero de dMeOPPv se incorpora en las capas de montmorillonita su estabilidad aumenta notablemente. Así, una capa de dMeOPPv@Montmorillonita se pudo someter a irradiación del láser (energía de 10 mJ·pulso<sup>-1</sup> del láser) bajo oxígeno sin que se observara la descomposición masiva del polímero encapsulado (*Figura 4.7*).

La fotoestabilidad del dMeOPPv@Montmorillonita también es superior a la de otros derivados alquiloxi del PPV puros con cadenas alquílicas más largas. Estos derivados dialquiloxi se utilizan más extensamente que el dMeOPPv debido a su mayor solubilidad y procesabilidad. Esta mayor estabilidad se demostró sometiendo el 2,5-bis(hexiloxi)PPV, (dHexOPPv), y el 2,5-bis(3',7'-dimetiloctiloxy)PPV, (d[dMeOc]OPPv), a la misma prueba de fotoestabilidad frente a pulsos de láser. Según lo esperado, la degradación observada para las películas de los polímeros puros sigue básicamente el mismo patrón que en el caso de la muestra dMeOPPv. Esto no es sorprendente considerando que la principal diferencia estructural entre el dMeOPPv y los otros derivados alcoxi es la longitud de la cadena alquil y no la estructura base del polímero conductor que es la que sufre degradación oxidativa.

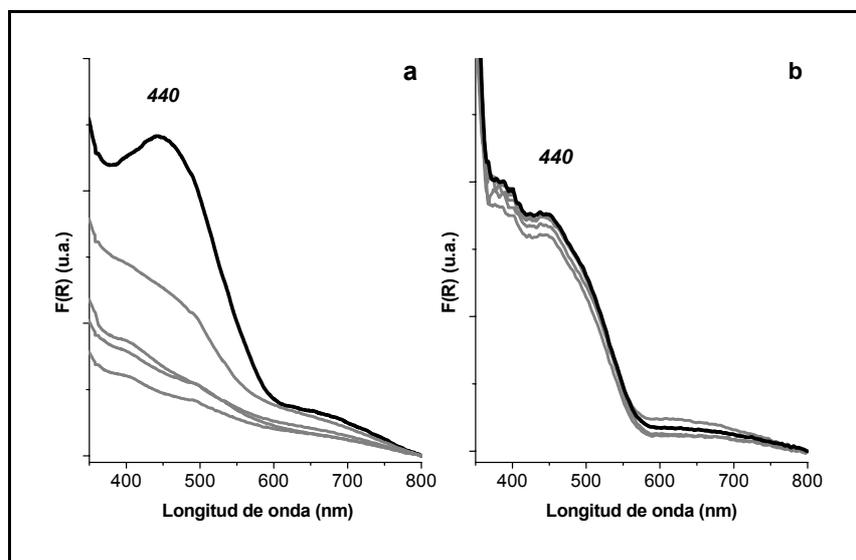


Figura 4.7. a) Espectros UV-Visible de reflectancia difusa de una capa de dMeOPPv puro después de la irradiación con láser de 355 nm ( $10 \text{ mJ-pulso}^{-1}$ ) durante 0, 1, 1.5, 2 y 3 minutos a 1 Hz de frecuencia de disparo. b) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de la muestra dMeOPPv@Montmorillonita sometida a las mismas condiciones de irradiación que en la figura a).

Una vez demostrada la notable fotoestabilidad del dMeOPPv@Montmorillonita sometimos la muestra a fotólisis de destello láser para determinar la naturaleza de las especies transitorias generadas fotoquímicamente en escala de tiempo de submilisegundos. La Figura 4.8 muestra los espectros de absorción de especie transitoria registrados para esta muestra de polímero encapsulado tanto bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  como de  $\text{O}_2$ , obtenidos 1.4 ms después de la excitación con láser de 355 nm. Ambos espectros consisten en una banda de absorción continua que se extiende por todo el rango de longitud de onda cuya intensidad disminuye gradualmente hacia longitudes de onda más largas. No se observan diferencias significativas entre los espectros registrados en  $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2$ . Los perfiles temporales de las señales medidos a diferentes longitudes de onda resultaron idénticos en todos los casos, lo que sugiere que los espectros corresponden a la absorción de una sola especie transitoria

(Figura 4.8). Esta especie transitoria no sufre desactivación en presencia de  $O_2$  lo que está de acuerdo con la coincidencia de los espectros registrados en atmósfera de  $N_2$  y de  $O_2$ .

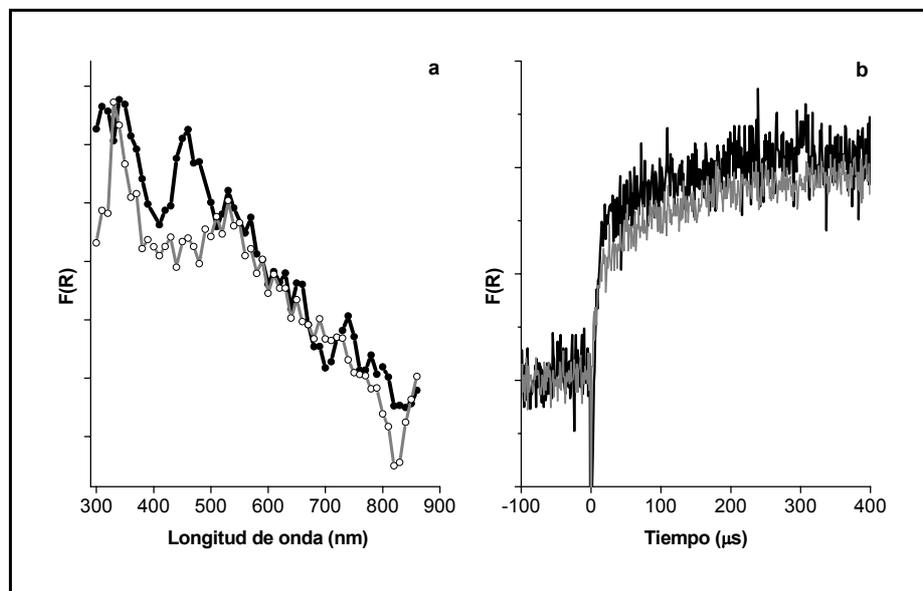


Figura 4.8. a) Espectros UV-Vis medido por la técnica de reflectancia difusa ( $F(R)$  corresponde a la función Kubelka-Munk de la reflectancia) resuelto en el tiempo obtenido para la muestra *dMeOPP*@Montmorillonita registrados en atmósfera de  $N_2$  (●) y  $O_2$  (○) 1.4 ms después de la excitación con láser de 355 nm. b) Perfil temporal de las señales registradas a 350 nm (curva negra) y a 450 nm (curva gris) para una muestra de *dMeOPP*@Montmorillonita purgada con  $N_2$ .

Los perfiles temporales de las señales a 350 y 450 nm mostrados en la Figura 4.8.b. presentan un aumento progresivo de su intensidad, y no decaen incluso 5 ms después del pulso del láser (la escala de tiempo más larga disponible en nuestro instrumento de medida). Además de un aumento instantáneo de la señal a tiempo cero, el perfil temporal muestra un segundo crecimiento más lento que tiene lugar en la escala de tiempo de microsegundos. El tiempo de vida medio para la formación de las especies transientes se estimó en  $\sim 10 \mu s$ , a partir del ajuste de la señal a una cinética de primer orden. Puesto que

estas señales no decaen en nuestra escala de tiempo, solamente se puede deducir que el tiempo de vida de estas especies transientes es más largo de 5 ms. Esta especie transitoria tiene por tanto tiempo de vida más largo que el que se registró en el Capítulo III para el caso del PPV@CsX ( $\tau=338 \mu\text{s}$ ), lo que refleja probablemente la influencia de los sustituyentes metoxi dadores de densidad electrónica en la estabilidad de la especie transitoria.

El crecimiento de esta señal debe estar acompañado del decaimiento de otra especie en la misma escala de tiempos ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ). Sin embargo, no pudimos obtener ninguna evidencia espectroscópica de esta especie que origina el crecimiento demorado del transiente. Esto puede ser debido al hecho de que las señales del precursor podrían ser débiles y solaparse con las señales más intensas de la especie en formación, la cual además absorbe en todas las longitudes de onda. Los estados excitados triplete son obvios candidatos como precursores que den lugar a un crecimiento del transiente en la escala de tiempo de microsegundos. El hecho de que no hayan podido ser detectados estados excitados tripletes podría ser debido a una combinación de factores entre los que se incluyen la baja resolución de la técnica de reflectancia difusa y la absorción de la especie en crecimiento que aparece también instantáneamente (debida al estado excitado singlete) que cubre todo el rango de longitudes de onda.

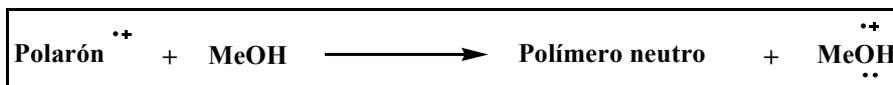
Con respecto a la naturaleza del espectro del transiente obtenido por fotólisis de destello láser, muy probablemente no debe corresponder al estado excitado triplete del dMeOPPv, puesto que esta especie se sabe que es desactivada totalmente por el  $\text{O}_2$  y en nuestro caso no se observó ninguna influencia de la presencia del  $\text{O}_2$ . Sin embargo, también podría suceder que la accesibilidad del  $\text{O}_2$  al dMeOPPv adsorbido en el espacio interlamilar de la montmorillonita estuviera totalmente impedida debido a problemas de difusión de estas moléculas a través de las láminas del aluminosilicato, tal y como ya se ha observado en otros casos.<sup>6</sup> Por lo tanto, el hecho de que el  $\text{O}_2$  no sea capaz de desactivar el transiente es un hecho poco concluyente para descartar al estado excitado triplete como el transiente responsable del espectro óptico mostrado en la *Figura 4.8.a*.

A pesar de que el efecto de la presencia de oxígeno no es concluyente es más probable que el espectro del transiente pueda atribuirse al polarón del dMeOPPv, ya que el espectro de especie transitoria mostrado en la *Figura 4.8* corresponde a un espectro óptico

típico para un polímero conductor, que generalmente se extiende sobre un amplio rango de longitudes de onda. Por otra parte, este espectro difiere de los publicados para el estado excitado triplete de derivados dialcoxi sustituidos del PPV relacionados.<sup>17</sup>

Esta asignación del espectro de la *Figura 4.8* a un polarón del dMeOPPv es compatible con una serie de observaciones incluyendo: i) la bien conocida capacidad de las zeolitas y de las arcillas de generar tras excitación fotoquímica cationes radicales de moléculas aromáticas ricas en electrones encapsulados en su interior al ser excitados,<sup>6</sup> ii) la insensibilidad del espectro del transiente a la presencia del O<sub>2</sub> y iii) el tiempo de vida largo de la especie transitoria, puesto que la mayoría de los cationes radicales encapsulados en aluminosilicatos porosos tienen un tiempo de vida superior al milisegundo y en algunos casos pueden incluso ser detectados por técnicas espectroscópicas de estado estacionario. Además, esta asignación está de acuerdo con las conclusiones obtenidas para la fotoquímica de PPV encapsulado en el interior de zeolitas que describimos en el capítulo anterior.<sup>1</sup>

Para conseguir una evidencia adicional de que efectivamente se generan los polarones del dMeOPPv en los experimentos de fotólisis de destello láser, repetimos los mismos experimentos de fotólisis de destello láser purgando la muestra con vapores de MeOH. El MeOH es bien conocido como un desactivador de huecos (*ecuación 4.1*)<sup>18</sup> y, por lo tanto, debería poder desactivar los polarones. Por otra parte, su mayor polaridad respecto al oxígeno aumenta su capacidad de difundir entre las láminas de montmorillonita. La *Figura 4.9* muestra las señales transitorias registradas midiendo a 350 nm antes y después de purgar la muestra con vapores de MeOH. Según lo anticipado, la señal transitoria registrada después de purgar la muestra con vapor de MeOH se desactiva totalmente, lo que proporciona una prueba adicional de que la especie transitoria responsable de los espectros registrados bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> es un polarón del dMeOPPv.



*Ecuación 4.1.*

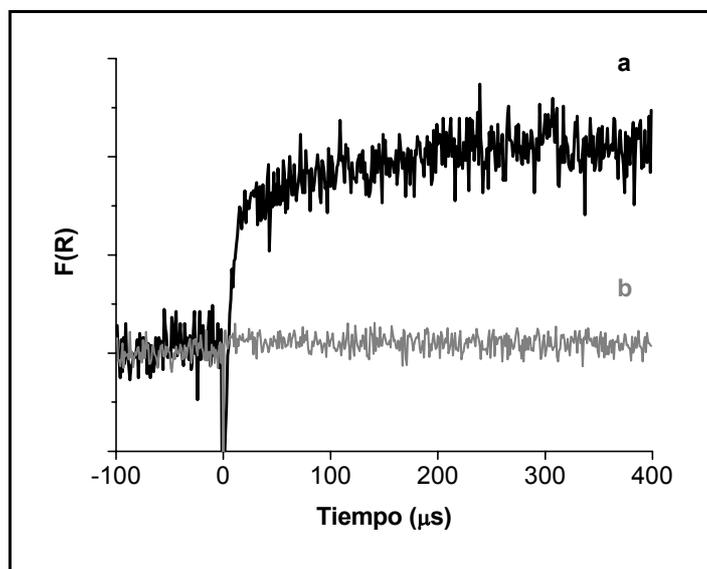


Figura 4.9. Señales transitorias de absorción (expresadas como función Kubelka-Munk de la reflectancia,  $F(R)$ ) medidas a 350 nm registradas para la muestra dMeOPPv@Montmorillonita antes (a) y después (b) de purgar con vapor de MeOH.

#### 4.6. Conclusiones.

En resumen, la introducción de dos grupos metoxi en posición relativa *para* en el polímero de PPV hace que el tamaño del monómero ramificado sea demasiado grande para poder difundir a través de los microporos de la faujasita. Sin embargo, este monómero se puede acomodar en los espacios interlaminares de la montmorillonita. La polimerización *in situ* promovida por la basicidad de la montmorillonita intercambiada con  $\text{Cs}^+$ , da lugar a un material polimérico dMeOPPv@Montmorillonita que es fotoluminiscente y notablemente fotoestable incluso en atmósfera de oxígeno. El espectro de especie transitoria registrado por fotólisis de destello láser presenta un tiempo de vida muy largo, y puede asignarse al polarón del dMeOPPv. Todas estas características hacen el nuevo material polimérico muy atractivo para su uso en PLEDs donde se requiere conjugar estabilidad al ambiente con un mecanismo de transporte de huecos y electrones.

#### 4.7. Referencias.

- 
- [1] M. Alvaro, A. Corma, B. Ferrer, M. S. Galletero, E. Peris, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2142.
- [2] F. J. J. Janssen, L. J. van Ijzendoorn, H. F. M. Schoo, J. M. Sturm, G. G. Andersson, A. W. Denier van Der Gon, H. H. Brongersma, M. J. A. De Voigt, *Synthetic Metals*, **2002**, *131*, 167.
- [3] L. Ke, P. Chen, S. J. Chua, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 697.
- [4] T. P. Nguyen, A. Garnier, L. C. Chen, M. De Kok, D. Vanderzande, V. H. Tran, *Synthetic Metals*, **1999**, *102*, 1097.
- [5] W. Bijmens, I. De Wolf, J. Manca, J. D'Haen, T. D. Wu, M. D'Olieslaeger, E. Beyne, R. Kiebooms, D. Vanderzande, J. Gelan, W. De Ceuninck, L. De Schepper, L. M. Stals, *Synthetic Metals*, **1998**, *96*, 87.
- [6] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3547.
- [7] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *58*, 1982.
- [8] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, D. A. Halliday, R. H. Friend, R. W. Jackson, B. Andrew, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, **1992**, 3225.
- [9] T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, *102*, 295.
- [10] D. Cardin, S. P. Constantine, A. Gilbert, A. K. Lay, M. Alvaro, M. S. Galletero, H. Garcia, F. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3141.
- [11] V. Ramamurthy, "Photochemistry in Organized and Constrained Media", VCH, Nueva York, **1991**.
- [12] G. Villemure, C. Detellier, A. G. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4656.
- [13] G. Villemure, C. Detellier, A. G. Szabo, *Langmuir*, **1991**, *7*, 1215.
- [14] S. Khvan, S.-S. Lee, J. Kim, *J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2005**, *847*, 261.
- [15] R. W. Herbst, M. E. Hagerman, *Abst., 31st Northeast Regional Meeting Am. Chem. Soc.*, **2003**, 111.
- [16] P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10117.
- [17] A. R. Brown, K. Pichler, N. C. Greenham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *210*, 61.
- [18] J. Cornil, D. Beljonne, A. J. Heeger, J. L. Bredas, *ACS Symp. Ser.*, **1997**, *672*, 308.

## CAPÍTULO V

# SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DE DERIVADOS DEL PPV HOSPEDADOS EN MCM-41

---

<b>5.1. Introducción</b> .....	77
<b>5.2. Preparación y caracterización de los polímeros conductores incorporado en la matriz porosa</b> .....	79
<b>5.3. Propiedades fotoquímicas de los polímeros encapsulados</b> .....	85
<b>5.4. Conclusiones</b> .....	90
<b>5.5. Referencias</b> .....	91

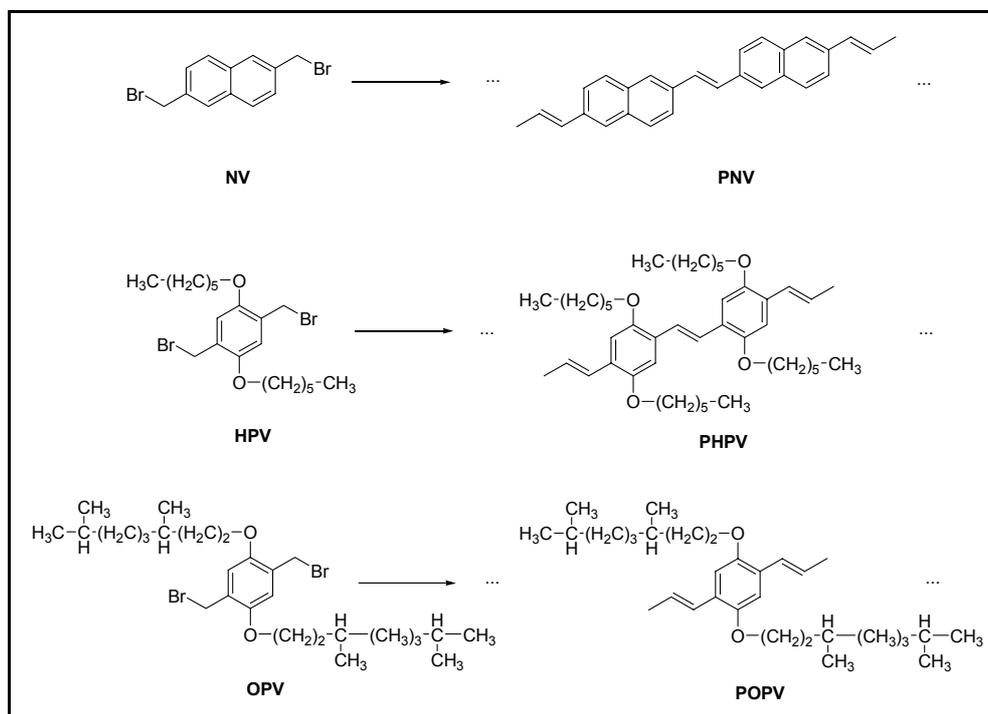


## **SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DE DERIVADOS DEL PPV HOSPEDADOS EN MCM-41.**

---

### **5.1. Introducción.**

En capítulos anteriores hemos descrito la preparación del PPV en el interior de zeolitas básicas (*Capítulo III*). Debido al interés indudable de este tipo de polímeros conjugados, se desarrollaron análogos (como es el caso del derivado dimetoxi sustituido) en el interior de los espacios interlaminares de la montmorillonita (*Capítulo IV*). Las aplicaciones posibles de los polímeros conjugados con estructura fenileno-vinileno son muy importantes, y van desde la preparación de celdas orgánicas electroluminiscentes<sup>1</sup> hasta la preparación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.<sup>2</sup> Como una continuación de los capítulos anteriores y siguiendo en la ampliación del rango de derivados poliméricos con estructura básica arileno-vinileno, así como el tipo de materiales porosos en los que pueden estar contenidos, en el presente capítulo se describe la preparación de materiales compuestos que contienen un polímero derivado del fenileno-vinileno o del nafta-2,6-diilvinileno. La razón por la que se han preparado estos polímeros es porque en el caso de derivados del PPV, los sustituyentes dialcoxi con cadenas carbonadas de 6 ó 10 carbonos no sólo aumentan la estabilidad del polímero emisor de luz y la facilidad con la que los polarones se forman, sino que además la presencia de grupos alquilo de cadena larga influyen en el empaquetamiento y disposición conformacional del polímero, mejorando su solubilidad en disolventes orgánicos y facilitando la procesabilidad del polímero. Por otra parte, la presencia de un anillo aromático de naftaleno en el derivado nafta-2,6-diilo es interesante debido a la diferencia en las propiedades químicas, electroquímicas y fotoquímicas del naftaleno con respecto al fenileno. El *Esquema 5.1* presenta la estructura de los monómeros que se han empleado en el presente capítulo y de los polímeros que resultan de ellos.



Esquema 5.1. Monómeros con sus respectivos polímeros que son objeto de estudio en el presente capítulo. a) 2,6-bis(bromometil)naftaleno (NV), b) PNV; c) 1,4-bis(bromometil)-2,5-bis(hexiloxi)benceno, (HPV) d) PHPV; e) 2,5-bis(bromometil)-1,4-bis(3',7'-dimetiloxiloxi)benceno, (OPV), f) POPV.

Por lo que respecta al soporte inorgánico que actúa como anfitrión y debido al tamaño voluminoso de los monómeros precursores, se decidió el empleo de materiales mesoporosos tales como la MCM-41.<sup>3</sup> En la *Figura 5.1* se muestra el soporte empleado para la obtención de los polímeros preparados en el presente capítulo. En el caso de la MCM-41 un tamaño de poro que se puede preparar adecuadamente se encuentra en torno a los 3.5 nm, lo que haría posible albergar en su interior cualquiera de los polímeros con estructura conjugada del tipo PPV o análogos.

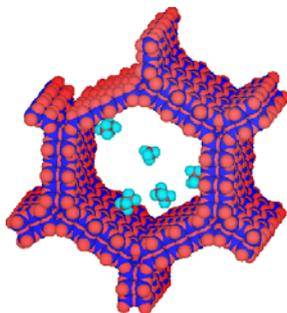
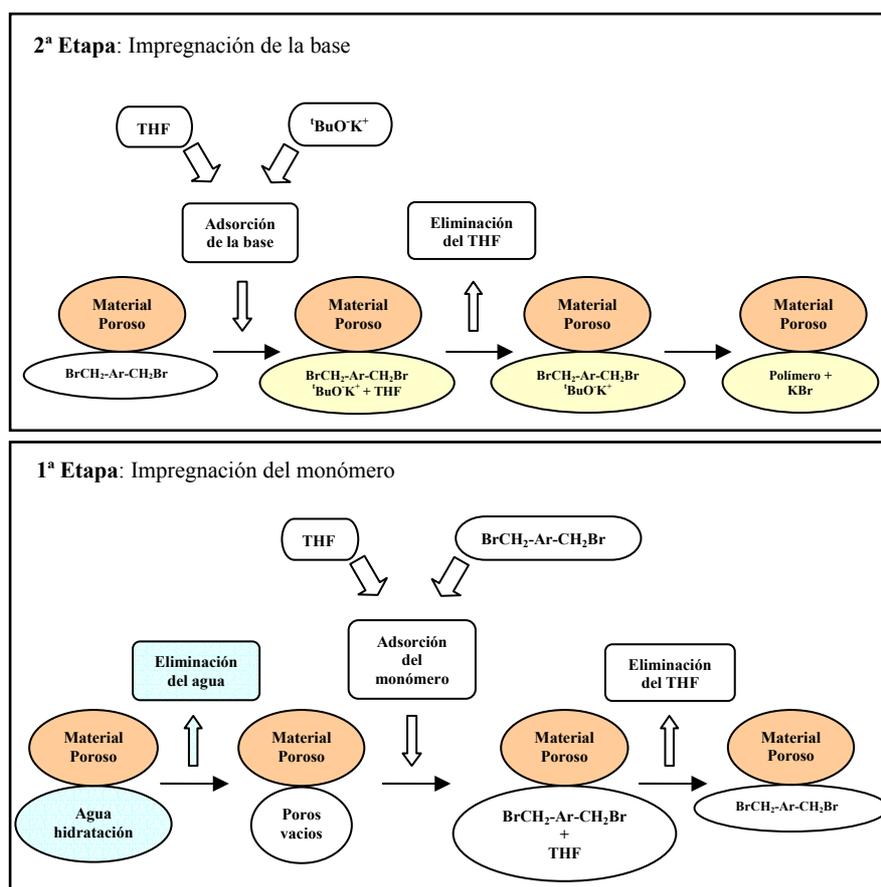


Figura 5.1. Estructura de la sílice mesoporosa MCM-41.

## 5.2. Preparación y caracterización de los polímeros incorporados en la matriz porosa.

Teniendo en cuenta la naturaleza de la muestra de MCM-41 empleada que, por un lado no presenta posiciones de intercambio iónico, y por otro tiene un tamaño de poro suficientemente grande, el procedimiento experimental para la síntesis de estos polímeros se varió con respecto al de los capítulos precedentes. Así, en lugar de utilizar como precursor los correspondientes compuestos dicatiónicos conteniendo grupos tiofénicos que sufren polimerización *in situ* en ausencia de bases externas gracias a los centros básicos del aluminosilicato anfitrión, en el caso del presente capítulo se utilizaron como precursores monoméricos compuestos neutros conteniendo dos grupos bromometil en el anillo aromático (*Esquema 5.1*). El punto de partida para el diseño de esta ruta de síntesis fue el método descrito en una patente para la polimerización en disolución de derivados  $\alpha,\alpha'$ -dihalo-p-xileno.<sup>4</sup> Según este método, estos precursores sufren polimerización en presencia de tert-butoxido potásico u otras bases fuertes en disolventes anhidros. De esta manera la preparación de las muestras de polímeros encapsulados en MCM-41 se llevó a cabo procediendo a dos impregnaciones consecutivas en la que en primer lugar se adsorbe el monómero precursor y luego la base por impregnación del sólido siguiendo el método de “impregnación a volumen de poro”. Este método consiste en determinar el volumen de líquido que es capaz de adsorber el material poroso cuando se encuentra deshidratado. Entonces conocido este dato de volumen de poro, se prepara una disolución en que contiene

la cantidad requerida del compuesto a adsorber y empleando un disolvente cuyo volumen coincide con el volumen de poro del material.



Esquema 5.2. Procedimiento basado en dos etapas de impregnación consecutivas para la formación del polímero en el interior de MCM-41.

De esta manera, cuando el silicato MCM-41 se deshidrata por calentamiento térmico y seguidamente se pone en contacto con una disolución de THF conteniendo alguno de los precursores empleados en este Capítulo, se produce la adsorción rápida y completa de toda la disolución, asumiéndose que el compuesto orgánico se introduce en el interior de los poros. Seguidamente el material conteniendo el compuesto aromático

dibromado se somete a evacuación a presión reducida para eliminar el THF, procediéndose a continuación a una segunda impregnación a volumen de poro pero donde se adsorbe el tertbutóxido potásico que debe actuar como base en la etapa de polimerización del monómero. El *Esquema 5.2* describe los pasos seguidos en la preparación de los polímeros.

En el presente capítulo se describe la preparación de los tres polímeros derivados del PPV en MCM-41. Cabe señalar que el método de preparación de los polímeros es siempre el mismo, independientemente de la estructura del monómero utilizado. Como era de esperar, los resultados obtenidos y las propiedades de los polímeros en el interior de los canales del silicato MCM-41 son completamente análogos.

Las muestras preparadas se caracterizaron por métodos analíticos y espectroscópicos. La *Tabla 5.1* contiene la lista de los materiales preparados y resume sus datos analíticos.

<i>Muestras</i>	<i>Milimoles de carbono / g de muestra</i>
PNV@MCM-41	7.2
PHPV@MCM-41	6.4
POPV@MCM-41	7.4

*Tabla 5.1. Datos de análisis elemental de las muestras.*

La comparación de los difractogramas de rayos X del soporte original con el de la muestra que contiene el polímero revela que la estructura hexagonal periódica típica de la sílice mesoporosa MCM-41 se ha mantenido durante el proceso de polimerización y el tratamiento térmico consecuente, observándose únicamente cambios mínimos en la posición de los máximos de difracción. En la *Figura 5.2* se ilustran los cambios observados, donde resulta evidente el desplazamiento del pico  $d_{100}$  (marcado con un asterisco), con respecto a la posición que presenta la MCM-41 de partida. Estas variaciones en la posición de los picos de difracción reflejan probablemente la existencia de procesos de condensación de grupos silanoles del material mesoporoso que origina una cierta reestructuración con cambios en los parámetros de celda unidad, que sufre contracción (caso del polímero

PHPV) o expansión (caso de los polímero PNV y POPV) tras el proceso de preparación del polímero adsorbido en los canales.

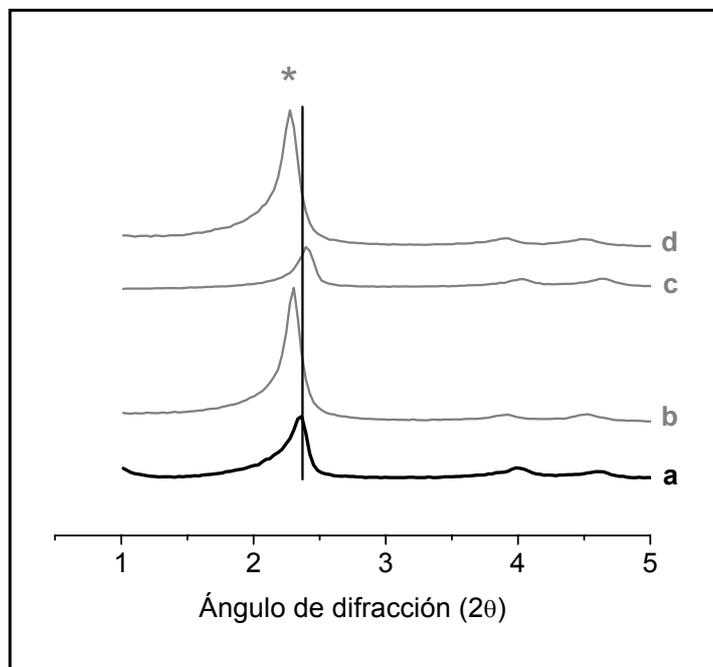


Figura 5.2. Difractogramas de Rayos X de las muestras: MCM-41 (a), PNV@MCM-41 (b), PHPV@MCM-41 (c) y POPV@MCM-41 (d). El pico  $d_{100}$  se ha indicado con un asterisco.

La formación del polímero en el material poroso debido al tratamiento con tert-butóxido se pone de manifiesto, como en los casos comentados en los capítulos anteriores, por los cambios de coloración de la muestra y por la aparición de bandas de absorción en la región del visible que están ausentes en los monómeros precursores. La Figura 5.3 muestra los correspondientes espectros ópticos registrados mediante la técnica de reflectancia difusa. En los tres casos se observa, a diferencia de los monómeros precursores, la aparición de una nueva banda en el visible con  $\lambda_{\text{max}} > 400$  nm y que se extiende en el caso de los derivados con estructura de para-fenileno por encima de los 550 nm (Figura 5.3). La

presencia de esta banda origina la aparición de color amarillo, en el caso del PNV@MCM-41, y rojo en los casos del PHPV@MCM-41 y POPV@MCM-41.

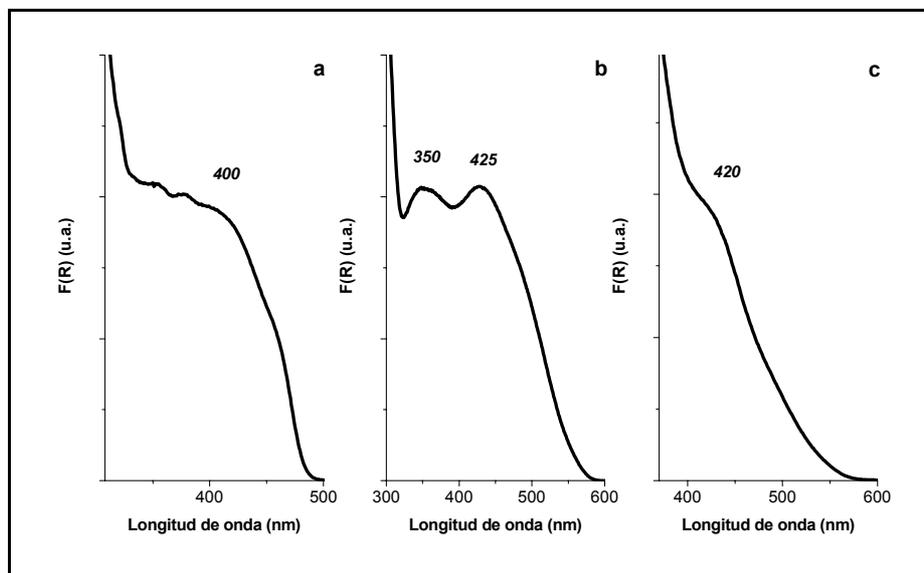


Figura 5.3. Espectros UV-Vis registrados mediante la técnica de reflectancia difusa (representados como la función Kubelka-Munk de la reflectancia,  $R$ ) de las muestras: PNV@MCM-41 (a), PHPV@MCM-41 (b) y POPV@MCM-41 (c).

El hecho de que el componente orgánico presente en el material corresponde al polímero conjugado se puede demostrar comparando la zona aromática de los espectros IR obtenidos para las muestras de polímero hospedado en el silicato mesoporoso, con los obtenidos para polímeros análogos preparados en disolución siguiendo un método análogo de preparación pero en ausencia del soporte inorgánico. Estos espectros se muestran en la Figura 5.4. Para los tres polímeros encapsulados puede observarse una correspondencia muy notable en las bandas y su posición con respecto a los polímeros de referencia

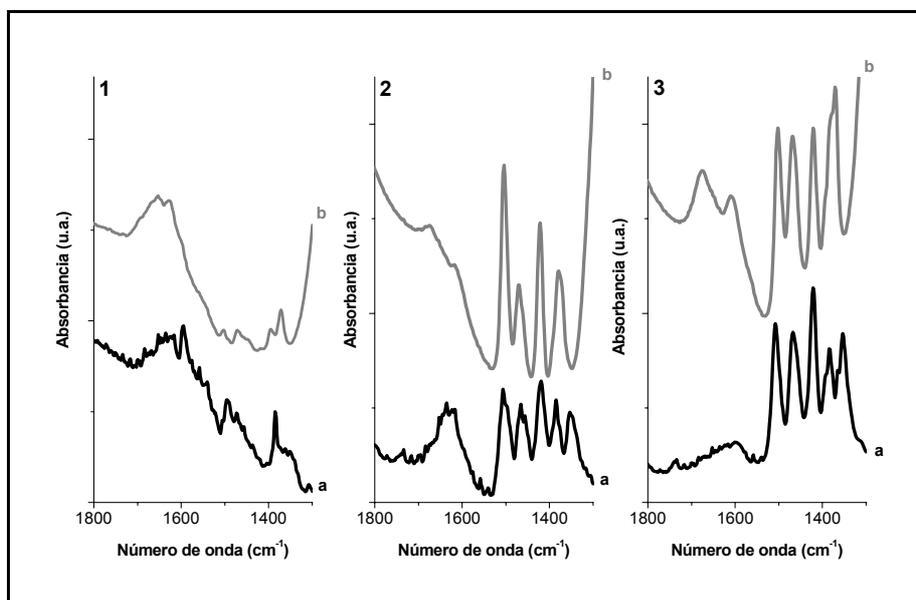


Figura 5.4. Región aromática del espectro de FT-IR de las muestras: PNV@MCM-41 (1b), PHPV@MCM-41 (2b) y POPV@MCM-41 (3b) comparados con los espectros de los polímeros puros correspondientes obtenidos en fase homogénea (espectros a).

La espectroscopia Raman proporciona una información complementaria y coincidente con la que se obtiene por espectroscopia infrarroja. En el caso de los derivados del PPV con sustituyentes *hexiloxi* y *octiloxi*, el espectro Raman permite la observación de bandas agudas en la zona de dobles enlaces C-C y aromáticas (Figura 5.5). De especial interés es la banda que aparece a  $1620\text{ cm}^{-1}$  para PHPV@MCM-41 y POPV@MCM-41, y que puede asignarse al modo de tensión doble enlace C=C, demostrando el valor de número de ondas que se trata de dobles enlaces conjugados. En contraste con lo anterior, en el caso del naftaleno, el espectro Raman del polímero orgánico se superpone con una banda ancha de excitación. En compuestos altamente coloreados que puedan presentar fluorescencia no es raro que el espectro Raman presente complicaciones debidas a la aparición de transiciones electrónicas simultáneamente a las excitaciones vibracionales, lo que dificulta la obtención del espectro Raman. No obstante incluso en el caso del PNV@MCM-41 también se pudieron apreciar picos agudos correspondientes al polímero orgánico

sobresaliendo sobre la línea base, aunque la calidad del espectro fue inferior al de los derivados con estructuras de para-fenileno. De particular interés es el pico a  $1610\text{ cm}^{-1}$  que al igual que en los dos casos de la polimerización *hexiloxi* y *octiloxi* se puede atribuir a la vibración de tensión del doble enlace C-C conjugado.

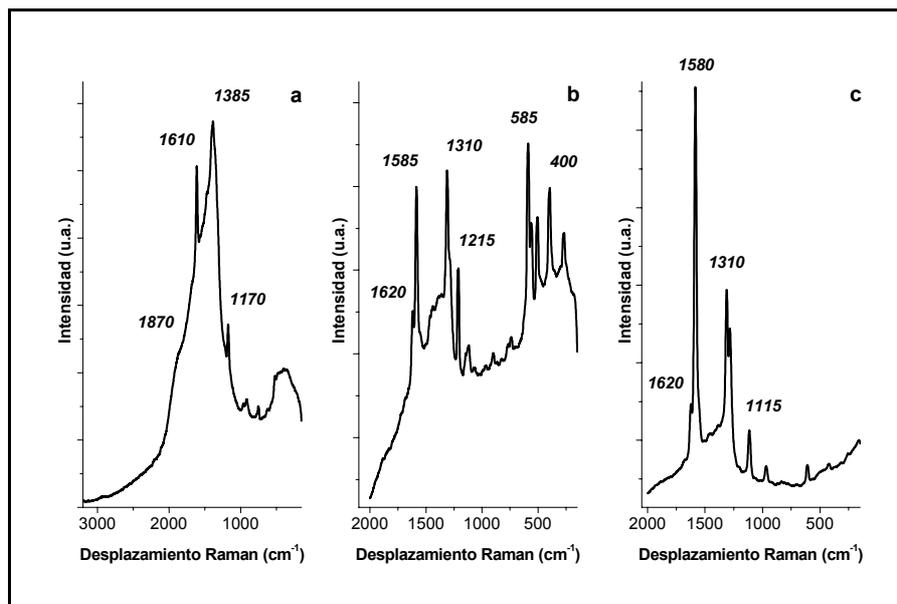


Figura 5.5. Espectros Raman de las muestras: PNV@MCM-41 (a), PHPV@MCM-41 (b) y POPV@MCM-41 (c).

### 5.3. Propiedades fotoquímicas de los polímeros encapsulados.

Como era de esperar en base al comportamiento del PPV, todas las muestras de polímeros orgánicos conjugados incorporados en MCM-41 presentan emisión en el visible. La Figura 5.6 muestra los espectros de emisión registrados excitando a la longitud de onda del máximo de absorción correspondiente. Los espectros de emisión muestran el inicio de estructura fina característica del PPV, aunque los máximos de las distintas componentes no están totalmente resueltas como en el caso del polímero sin sustituir. Los espectros de excitación correspondientes a la emisión se registraron midiendo a la longitud de onda del

máximo de emisión para cada uno de los polímeros. Estos espectros coinciden significativamente con los espectros de absorción para el caso de los derivados de PPV, si bien se observa un cierto corrimiento hacia el azul del espectro de excitación con respecto al de absorción. En el caso del naftaleno no se observó un máximo absoluto en el espectro de excitación si bien aparece un máximo relativo coincidente con el máximo de absorción. Posiblemente en éste último caso existe un solapamiento apreciable entre las bandas de absorción y de emisión.

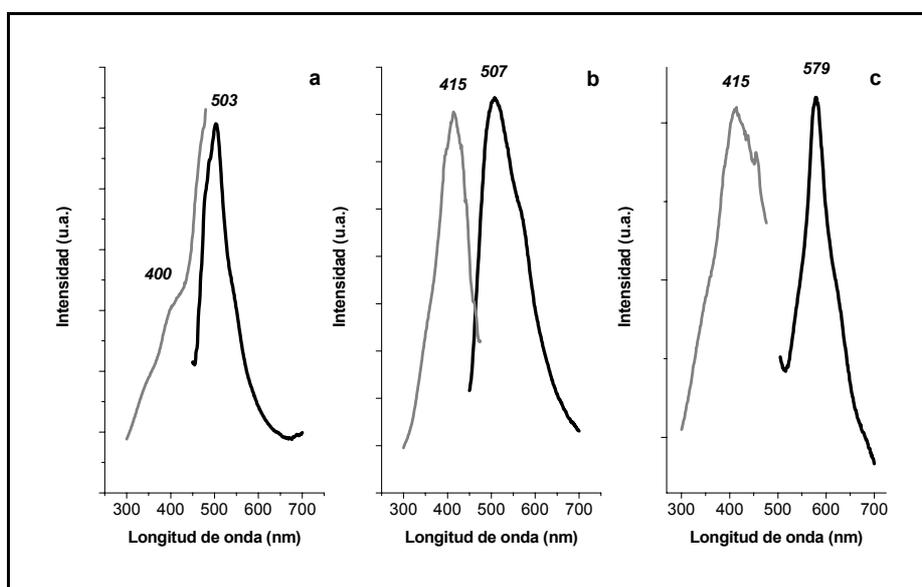
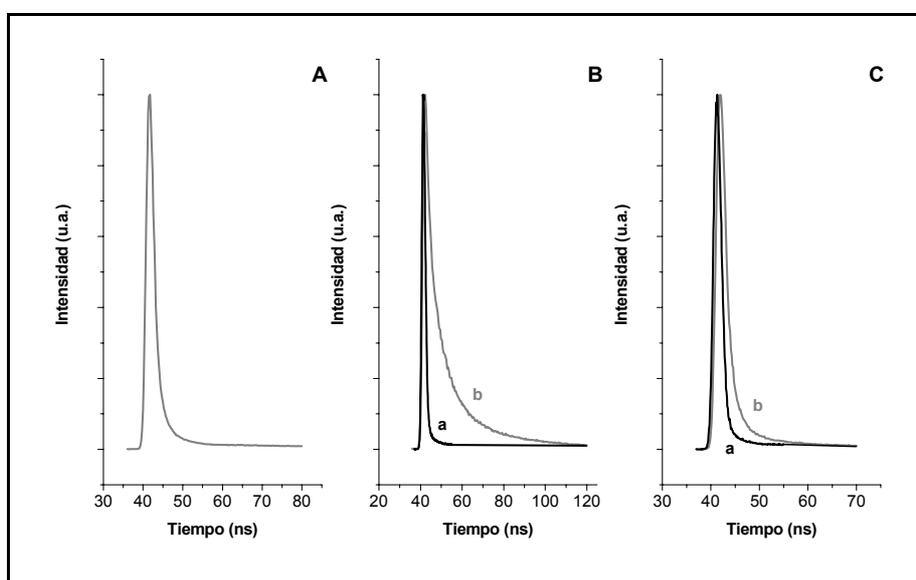


Figura 5.6. Espectros de emisión (curvas negras) y de excitación (curvas grises) de las muestras: PNV@MCM-41 (a), PHPV@MCM-41 (b) y POPV@MCM-41 (c).

Los perfiles temporales de la fluorescencia se midieron a la longitud máxima de emisión, resultando en los tres casos un tiempo de emisión inferior a 10 nanosegundos. Los perfiles temporales se ajustaron adecuadamente a una cinética de primer orden en el caso del derivado del naftaleno (PNV@MCM-41) y del derivado PPV (POPV@MCM-41). Sin embargo, en el caso del PHPV@MCM-41 el perfil temporal de la emisión no se ajusta adecuadamente a una cinética monoexponencial, sino que fue necesario usar un ajuste de

una cinética de dos términos de primer orden. La *Figura 5.7* muestra las curvas de emisión normalizadas a partir de las cuales se han deducido los datos cinéticos de la *Tabla 5.2*. Estos datos de tiempos de emisión se compararon en el caso del PHPV@MCM-41 y POPV@MCM-41 con los correspondientes polímeros no adsorbidos. En el caso del PNV no fue posible obtener el espectro de fluorescencia del polímero puro, posiblemente por problemas de auto-desactivación de la fluorescencia. Los datos obtenidos indican en general que las muestras de polímeros puros siguen una cinética de primer orden con un tiempo de vida media sensiblemente más corto que en el interior de la matriz silícea.



*Figura 5.7. Perfiles temporales normalizados de la señal de fluorescencia a partir de los cuales se obtuvieron los datos cinéticos de tiempos de vida de las muestras de polímero incorporado en MCM-41 (curvas b): A) PNV@MCM-41, B) PHPV@MCM-41 y C) POPV@MCM-41. Los perfiles temporales de los polímeros puros de referencia se presentan a efectos de comparación (curvas a).*

<i>Muestras</i>	$\tau_1$ (ns)	$A_1$	$\tau_2$ (ns)	$A_2$
PNV@MCM-41	0.57	1		
PHPV@MCM-41	1.57	0.6626	9.84	0.3374
PHPV	0.29	1		
POPV@MCM-41	0.90	1		
POPV	0.16	1		

Tabla 5.2. Datos cinéticos para los polímeros conjugados encapsulados en MCM-41 y para los polímeros puros, obtenidos por ajuste de los datos experimentales a ecuaciones del tipo  $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ .

La técnica de destello láser, en la escala de tiempos de nanosegundos, proporciona una información valiosa sobre la generación de estados excitados de vida larga e intermedios de reacción. Mientras que para la muestra PNV@MCM-41 no se observó ningún espectro de especie transitoria, las muestras PHPV@MCM-41 y POPV@MCM-41 presentan un espectro resuelto en el tiempo con una banda de absorción ancha que va desde los 500 hasta los 850 nm, como se muestra en la *Figura 5.8* (PHPV@MCM-41) y *Figura 5.9* (POPV@MCM-41). En ambos casos, el espectro obtenido corresponde probablemente a una única especie, puesto que los perfiles temporales de la señal medidos a diferente longitud de onda son coincidentes. La especie decae en la escala de tiempos de microsegundos y no sufre inhibición por la presencia de oxígeno. Este tiempo de vida largo y la falta de influencia de oxígeno sugiere que la especie responsable de la absorción no es un estado excitado triplete sino que más bien correspondería a estados de separación de carga (polarones y electrones) que se generarían por fotoinducción del polímero. Esta interpretación está de acuerdo con los datos obtenidos para el caso del PPV sin sustituir (Capítulo III) y con el PPV sustituido con dos grupos metoxi (Capítulo IV); además de con el hecho de que los grupos *hexiloxi* y *octiloxi* favorecen la fotoionización de electrones al aumentar la densidad electrónica de los anillos.

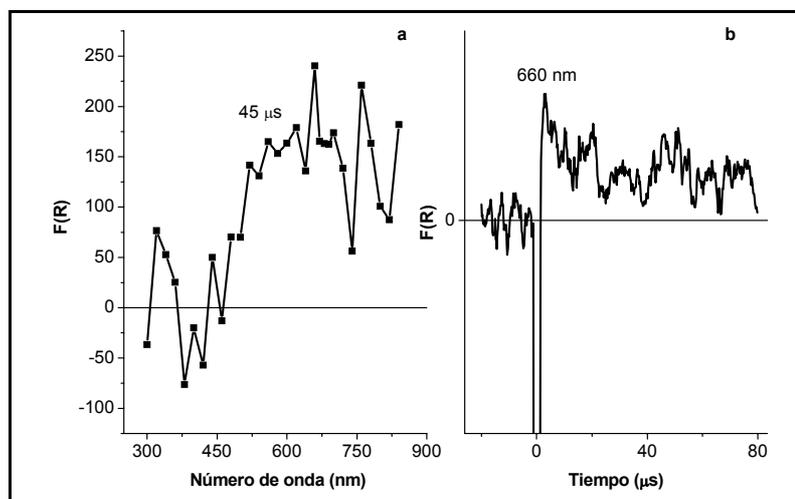


Figura 5.8. a) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa resuelto en el tiempo obtenido para la muestra PHPV@MCM-41 45  $\mu$ s después de la excitación con láser de 355 nm. b) Perfil temporal de la señal registrada a 660 nm para esa misma muestra.

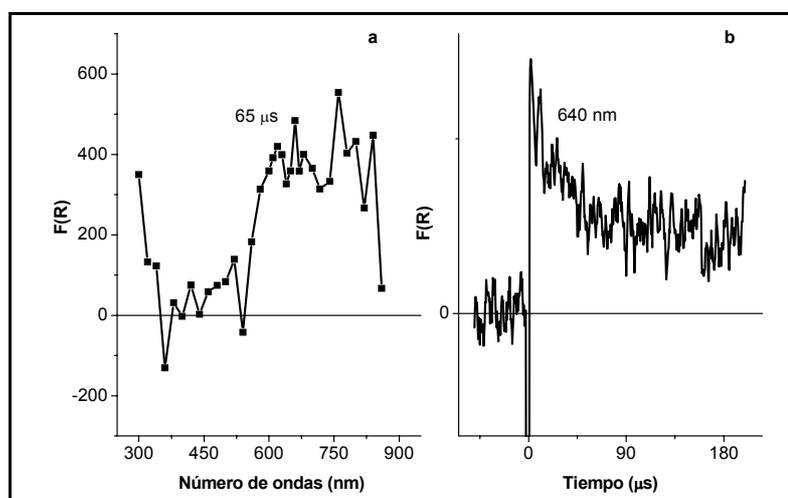


Figura 5.9. a) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa resuelto en el tiempo obtenido para la muestra POPV@MCM-41 65  $\mu$ s después de la excitación con láser de 355 nm. b) Perfil temporal de la señal registrada a 640 nm para esa misma muestra.

#### **5.4. Conclusiones.**

En resumen, en este Capítulo hemos llevado a cabo la síntesis de un polímero conjugado tipo PPV conteniendo unidades de naftaleno encapsulado en el interior de aluminosilicatos de MCM-41. Este polímero se ha obtenido mediante el método de impregnación a volumen de poro adsorbiendo el monómero dibromado seguido de tratamiento con tert-butóxido potásico. Igualmente se han preparado dos alcoxiderivados de PPV siguiendo un tratamiento análogo.

La caracterización espectroscópica, especialmente la comparación con los espectros de los polímeros homogéneos cuando ésta ha sido posible, indican que la síntesis ha sido exitosa. Todos los polímeros encapsulados muestran emisión con tiempos de vida en torno al nanosegundo, incluso en el caso del PNV que no presenta emisión cuando se encuentra puro.

La técnica de destello láser por otro lado muestra que la excitación luminosa genera estados de separación de carga de tiempos de vida largo. Estos materiales serían de interés como componentes activos en la preparación de celdas electroluminiscentes que presenten una mayor estabilidad y durabilidad que el derivado sin sustituir.

### **5.5. Referencias.**

- 
- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.
  - [2] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841.
  - [3] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Smith, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
  - [4] F. Wudl, G. Srdanov, *US Pat.*, **1993**, 5189136.



## CAPÍTULO VI

# ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE UNA ÚNICA MOLÉCULA. ESTUDIO DE MUESTRAS DE PNV@ESFERAS

---

<b>6.1. Introducción</b> .....	93
<b>6.2. Preparación de PNV en el interior de esferas huecas de sílice</b> .....	94
<b>6.3. Propiedades fotoquímicas de muestras de PNV@esferas</b> .....	101
<b>6.4. Estudio mediante espectroscopía de emisión de molécula única de muestras de PNV@esferas</b> .....	103
<b>6.5. Conclusiones</b> .....	108
<b>6.6. Referencias</b> .....	109



## **ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE UNA ÚNICA MOLÉCULA. ESTUDIO DE MUESTRAS DE PNV@ESFERAS.**

---

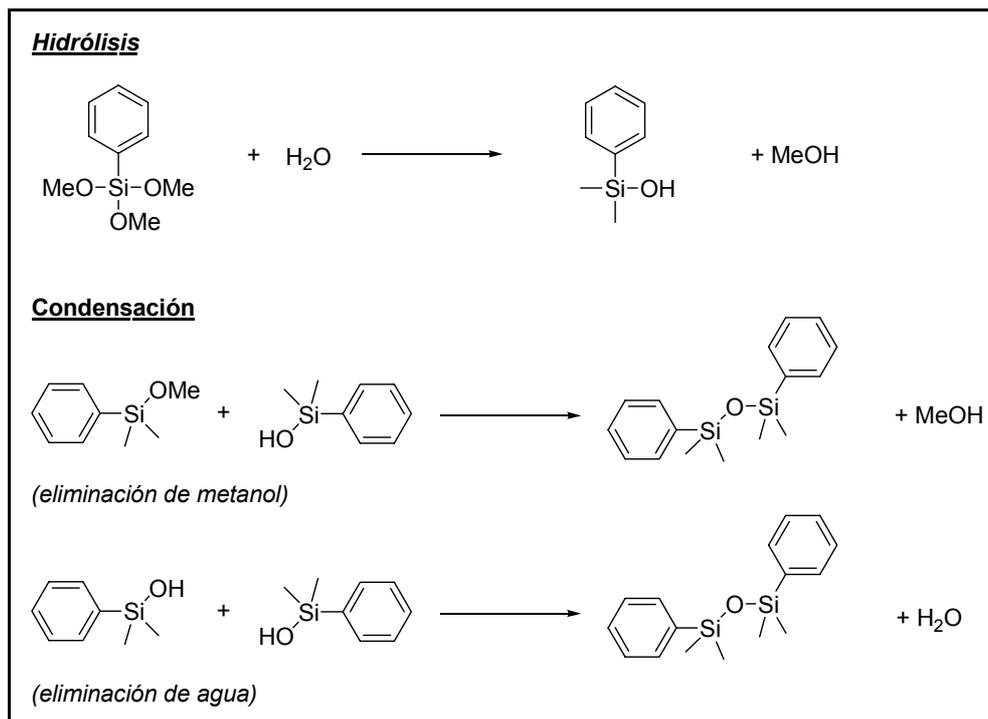
### **6.1. Introducción.**

En el Capítulo anterior hemos descrito la preparación de polímeros estructuralmente relacionados con el PPV encapsulados en el interior de MCM-41. Como se ha indicado en la Introducción, la mayoría de aplicaciones de estos materiales supramoleculares basados en la encapsulación de un huésped orgánico en el interior de aluminosilicatos mesoporosos requiere de la preparación de películas uniformes de espesor submicrométricos. La preparación de estas películas libres de defectos, cráteres y estrías es difícil cuando se emplean materiales particulados formados por agregados micrométricos de partículas con morfología cristalina irregular. Por esta razón, los intentos de formar películas con polvos de material de MCM-41 dan resultados insatisfactorios.

Una alternativa que conduce a películas uniformes de espesor homogéneo libres de defectos consiste en utilizar materiales cuyas partículas son esféricas y con muy poca dispersión de tamaño. Además, cuando el diámetro de estas partículas se encuentra en el rango entre 200 y 700 nm, la formación de estas películas da lugar a fenómenos de atrapamiento de luz y dicroísmo, conociéndose estas películas como “ópalos”, cristales fotónicos o trampas de luz.<sup>1</sup>

Puesto que la aplicación obvia de los materiales conteniendo polímeros conductores incorporados en aluminosilicatos, bien como recubrimientos anti-electroestáticos o como diodos emisores de luz, requiere la formación de películas uniformes, se procedió a preparar el derivado de naftaleno PNV en el interior de esferas porosas huecas. Estas esferas se preparan adecuadamente por hidrólisis/condensación de feniltrimetoxisilano en medio acuoso. El método de síntesis utilizado por nosotros consistió en una adaptación del procedimiento descrito en la literatura.<sup>2</sup> Si además se añade en el

medio de reacción una fuente de otros elementos (como Al, Ti, Sn o Ge) es posible en principio incorporar esos elementos en el sólido final a través de procesos de co-condensación análogos a los que se dan en la síntesis de zeolitas y zeotipos.<sup>3,4</sup> El Esquema 6.1 muestra las etapas de preparación de estas partículas.

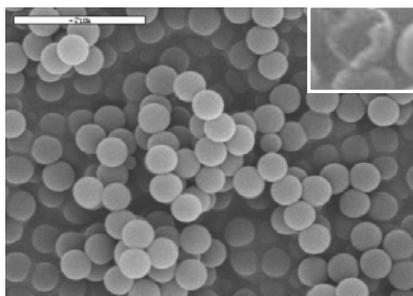


Esquema 6.1. Método de preparación de las esferas.

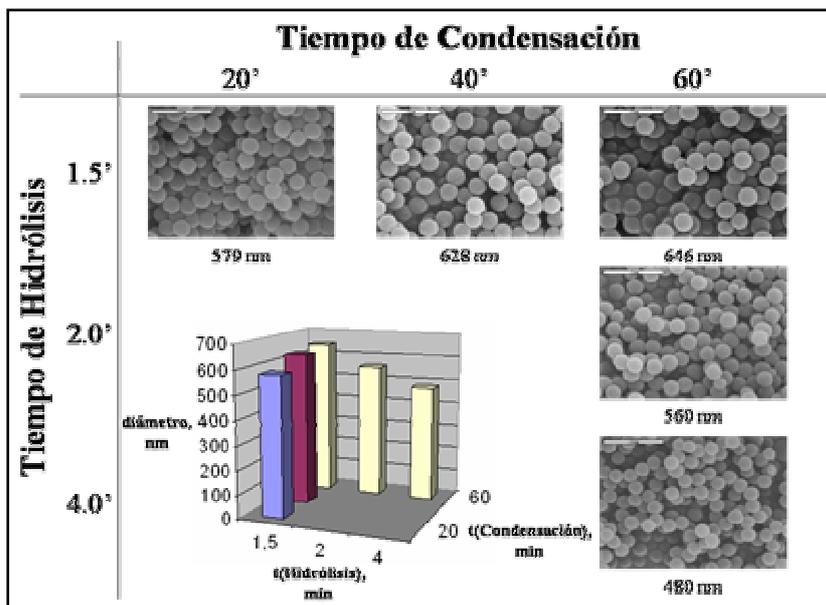
## 6.2. Preparación de PNV en el interior de esferas huecas de sílice.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran el tipo de partículas que se han preparado y dan una idea de la baja polidispersidad de tamaños de las mismas. El hueco en el interior de las partículas se pone de manifiesto en aquellos casos en los que la partícula ha sufrido ruptura y pone al descubierto la parte interna (Figura 6.1). Es de resaltar la baja dispersidad (~ 5%) y el hecho de que el tamaño de las partículas se

encuentra en el rango de las longitudes de onda de la zona del UV-Vis. Además es posible controlar el tamaño de las esferas dentro de unos límites mediante la elección de los parámetros de síntesis: temperatura, pH, tiempo de las etapas de hidrólisis y de condensación y concentración de los precursores. En la *Figura 6.2* se muestran esferas obtenidas variando dos de estos parámetros de síntesis: los tiempos de hidrólisis y de condensación.

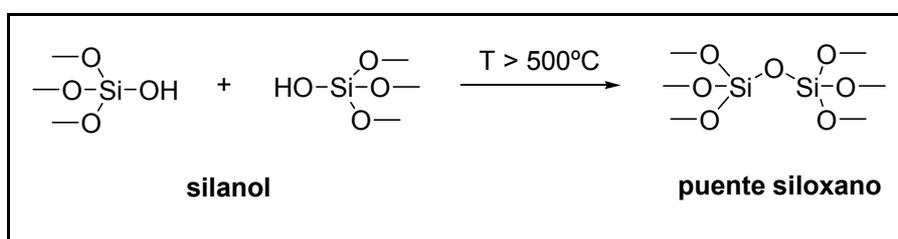


*Figura 6.1. Esferas porosas huecas de sílice. El recuadro muestra en detalle una esfera rota, en la que se puede apreciar con claridad que su interior es hueco.*



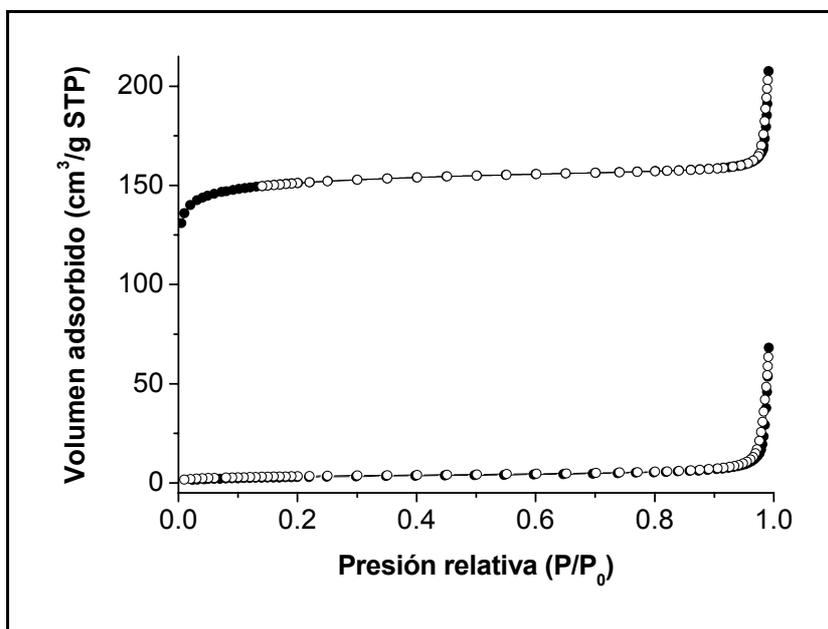
*Figura 6.2. Dependencia del tamaño de las esferas de los tiempos de hidrólisis y condensación.*

Estas partículas esféricas conteniendo grupos fenilos se sometieron a calcinación aeróbica a temperaturas de 550 °C, con lo que se produce la descomposición completa de los grupos fenilo con la creación de microporos. Otro efecto de tratamiento térmico es un aumento en la estabilidad mecánica de las esferas frente a disolventes. Una posible explicación basada en los datos de la literatura sobre los efectos de la calcinación consiste en admitir que, también en el caso de las esferas, el calentamiento a temperatura elevada produce la condensación de grupos silanol a grupos siloxano con el consiguiente aumento del entrecruzamiento entre los átomos de silicio de la red. (*Esquema 6.2*).

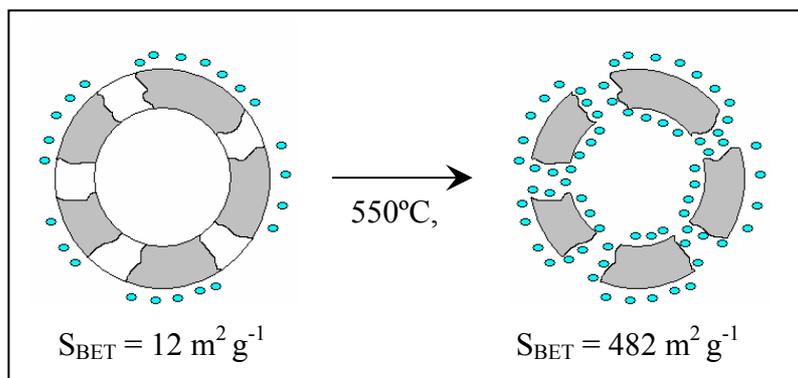


*Esquema 6.2. Formación de grupos siloxano por condensación térmica de grupos silanol.*

Para determinar si estas esferas podían resultar soportes adecuados para encapsular en su interior los polímeros orgánicos que nos interesan, procedimos al estudio detallado de sus propiedades texturales (superficie específica y porosidad). La *Figura 6.3* muestra las isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  medidas a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) de las esferas antes y después de calcinar. De estas curvas se deducen valores de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de 12 y 481.84  $\text{m}^2/\text{g}$  para las esferas antes y después de calcinarlas a 550 °C. Estos valores indican que, antes de calcinar, la superficie interna de las esferas no se encuentra disponible para la adsorción de moléculas de  $\text{N}_2$ , muy probablemente porque los grupos fenilo deben bloquear las bocas de los poros. Una vez calcinadas las esferas y eliminados los sustituyentes fenilo, las entradas a los poros se desbloquean y la superficie interna de las esferas pasa a ser accesible a las moléculas de  $\text{N}_2$ , en un proceso como el mostrado en el *Esquema 6.3*.



La Figura 6.3. Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  (a 77 K) de las esferas antes y después de calcinarlas a  $550^\circ\text{C}$ .



Esquema 6.3. Representación esquemática del proceso por el que el área interna de las esferas pasa a ser accesible tras su calcinación a  $550^\circ\text{C}$  en ambiente aeróbico, lo que conlleva un aumento notable de su superficie específica total.

El estudio de su distribución de tamaño de poros mediante porosimetría utilizando Ar adsorbido a 77 K (Figura 6.4) indica que estas esferas una vez calcinadas son microporosas, con una distribución de tamaños de poro unimodal centrada en torno a los 6.8 Å de diámetro y una cola que llega hasta los ~ 16 Å, tamaño en principio suficiente como para permitir la adsorción en la superficie interna de las esferas del monómero derivado del naftaleno que vamos a utilizar.

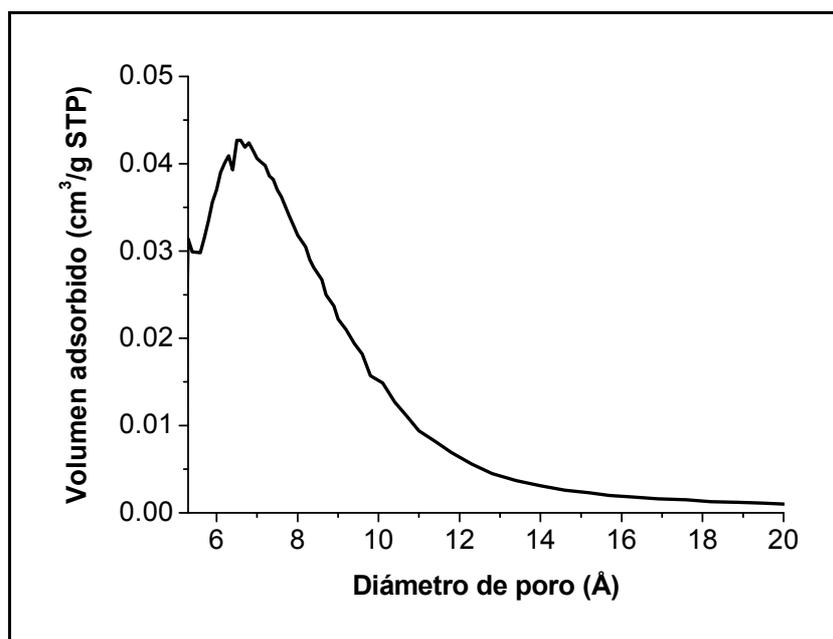
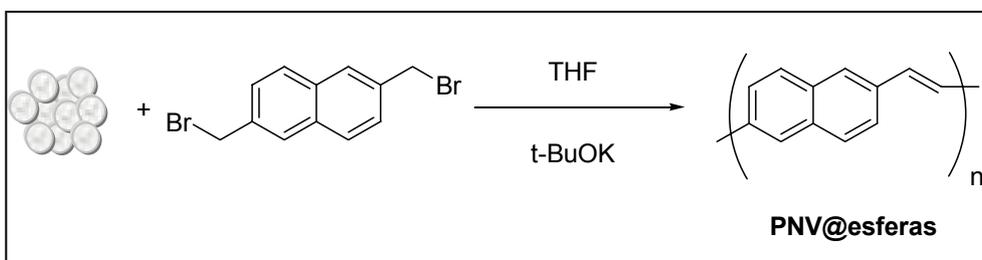


Figura 6.4. Distribución del tamaño de poros obtenida mediante la técnica de porosimetría de Ar adsorbido a 77 K para una muestra de esferas calcinadas a 550°C.

La difracción de rayos X de las esferas puso de manifiesto que se trata de sólidos amorfos al igual que ocurre en la MCM-41. Sin embargo, a diferencia de la MCM-41, que presenta un sistema de poros periódicos uniformes que confieren al material un determinado orden a largo alcance, las esferas de sílice que hemos preparado carecen de este sistema ordenado de poros.

Una vez obtenidas las esferas porosas de sílice pura o conteniendo otro heteroátomo (Ge o Sn) se procedió a la preparación del polímero conductor PNV siguiendo el mismo procedimiento experimental empleado en el Capítulo V. Así, utilizamos una disolución del monómero 2,6-bis-(bromometil)naftaleno en THF para impregnar las esferas calcinadas previamente desgasificadas a vacío a 300°C. Seguidamente, el material sólido conteniendo el monómero orgánico se impregnó nuevamente con una disolución de tert-butóxido potásico en THF. El *Esquema 6.4* indica los pasos seguidos para la obtención de la muestra PNV@esferas. Durante este tratamiento con tert-butóxido las esferas adquieren gradualmente color amarillo indicando que la reacción de polimerización va avanzando adecuadamente.



*Esquema 6.4. Procedimiento experimental de la muestra PNV@esferas.*

Las esferas conteniendo el polímero conjugado derivado del naftaleno se sometieron a caracterización mediante métodos espectroscópicos.

Las *Figuras 6.5* y *6.6* muestran los espectros de UV-Vis y Raman. Estos datos espectroscópicos para el polímero encapsulado son coincidentes con los que cabría esperar para el PNV puro tal y como se ha descrito en el Capítulo anterior. De especial relevancia es el hecho de que en el espectro óptico aparece un máximo con longitud de onda de 405 nm que es el responsable del color amarillo de la muestra (*Figura 6.5*). Por otra parte, con respecto al espectro Raman, y a diferencia de lo que ocurría con la muestra PNV@MCM-41, la línea de base está más definida y es de menor intensidad, por lo que los picos correspondientes al polímero están más definidos (*Figura 6.6*). Al igual que en la muestra PNV@MCM-41, el pico agudo a  $1610\text{ cm}^{-1}$  se interpreta como debido a la vibración de

dobles enlaces conjugados en la estructura del PNV. La cantidad de materia orgánica presente en las esferas se determinó por análisis elemental de combustión de carbono y nitrógeno, y se obtuvo un valor equivalente al 4 % en peso (3.34 milimoles de carbono/g de muestra).

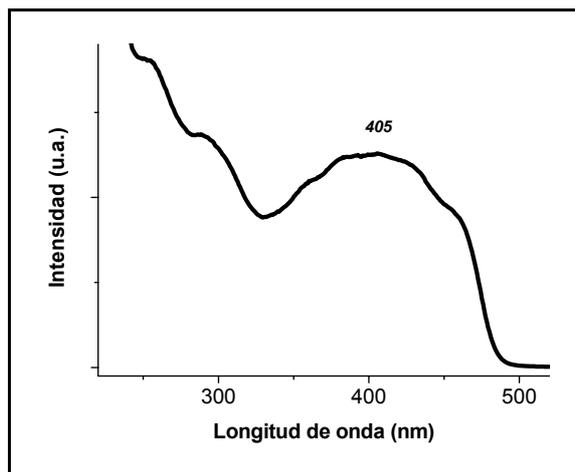


Figura 6.5. Espectro UV-vis de reflectancia difusa de la muestra PNV@esferas.

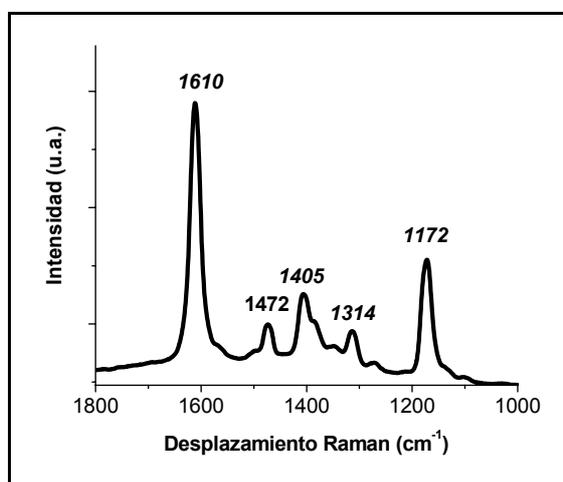
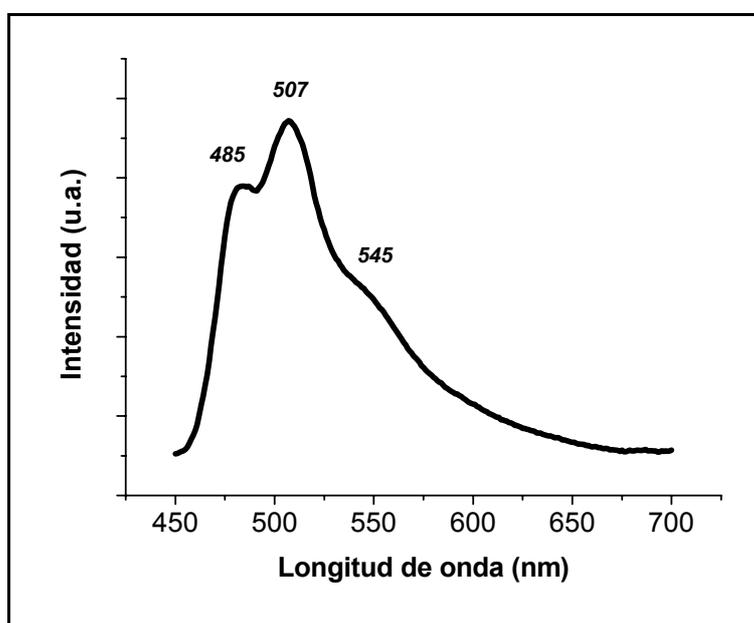


Figura 6.6. Espectro Raman de la muestra PNV@esferas.

### 6.3. Propiedades fotoquímicas de muestras de PNV@esferas.

De acuerdo con las propiedades de los polímeros conductores las dos muestras de PNV encapsuladas en esferas exhibieron una emisión cuyo espectro presenta una estructura fina vibracional con máximos relativos en torno a 485, 507 y 545 nm. La *Figura 6.7* muestra el espectro de emisión correspondiente a la muestra de PNV encapsulada en esferas.



*Figura 6.7. Espectro de emisión de la muestra PNV@esferas.*

Esta emisión tiene un tiempo de vida corto y depende de la presencia de heteroátomos en la esfera. La *Figura 6.8* muestra los perfiles temporales de la emisión medidos a la longitud de onda del máximo de emisión junto con los correspondientes ajustes teóricos a partir de los cuales se han obtenido los datos cinéticos. La *Tabla 6.1* recoge los principales datos espectroscópicos y cinéticos de la emisión. En el caso del PNV encapsulado en las esferas de sílice pura o conteniendo germanio, el perfil temporal de la

emisión se ajusta adecuadamente a una cinética de desaparición de primer orden con un tiempo de vida media en torno a 0.2 nanosegundos. En el caso del PNV encapsulado en esferas que contienen un 5 % de Sn la emisión fue significativamente más corta y su perfil temporal se ajusta mejor a dos cinéticas mono exponenciales cuya componente predominante tiene un tiempo de vida en el límite de la respuesta temporal del equipo.

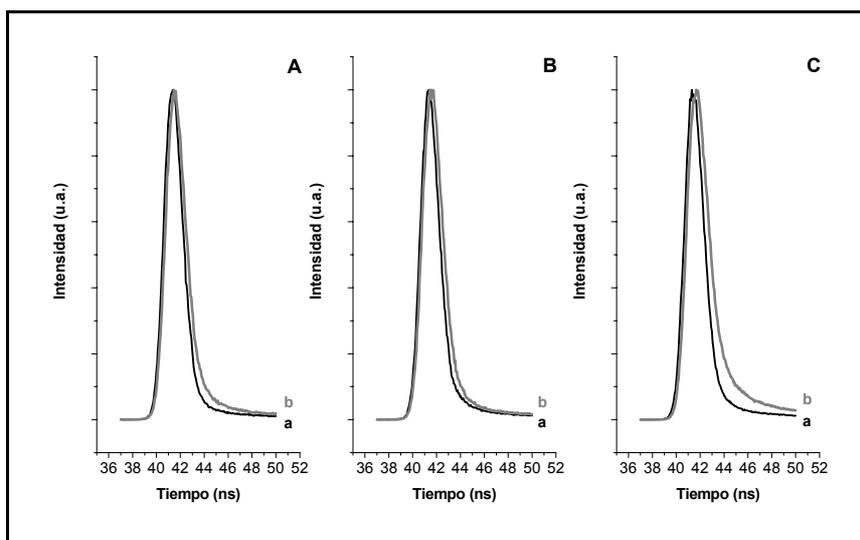


Figura 6.8. Perfiles temporales de emisión de PNV encapsulado en esferas (curvas b): (A) PNV@esferas(Si100%), (B) PNV@esferas(Si95% Sn5%) y (C) PNV@esferas(Si95% Ge5%), junto con los perfiles temporales que proporciona la lámpara (curvas a).

<i>PNV@esferas</i>	$\tau_b$ (ns)	$A_1$	$\tau_2$ (ns)	$A_2$
Si 100%	0.25	1		
Si 95% Sn 5%	0.34	0.24	0.04	0.76
Si 95% Ge 5%	0.32	1		

Tabla 6.1. Datos cinéticos del decaimiento de la emisión del PNV encapsulado en esferas obtenidos por ajuste de los datos experimentales a una función polinómica con dos términos de decaimiento monoexponencial  $[I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)]$ .

#### **6.4. Estudio mediante espectroscopía de emisión de molécula única de muestras de PNV@esferas.**

Como se ha indicado anteriormente, uno de los objetivos que se persiguen en el presente Capítulo es aplicar las técnicas de espectroscopía de molécula única<sup>5,6</sup> a las esferas conteniendo PNV. La razón por la que se eligió el PNV frente a otros derivados de polímeros conductores es porque su espectro de absorción se adecua razonablemente bien a la longitud de onda del láser de diodo (437 nm) que se suele emplear en este tipo de espectroscopía de emisión de molécula única. Por otra parte, la razón por la que se eligieron las esferas como matriz de este tipo de estudios es porque el microscopio óptico que se emplea adaptado al equipo de espectroscopía tiene una resolución espacial en torno a 300 nm. Por tanto, para poder llevar a cabo este tipo de estudios necesitamos partículas que por un lado tengan un tamaño superior a este límite y por otro no tengan tendencia a sufrir agregación. Estas dos condiciones las cumplen las esferas porosas ya que como se indicó anteriormente, su forma geométrica y su tamaño dificultan la agregación. Por otro lado, también es conveniente que las partículas sean monodispersas y lo más uniformes posibles de manera que las diferencias entre las mismas sean lo menor posible y además que todas ellas sean susceptibles de observación. Idealmente, cada una de estas esferas debería contener como máximo una cadena polimérica.

Pruebas preliminares pusieron de manifiesto que esferas conteniendo estaño sin contener PNV presentaban una fotoluminiscencia de base cuando eran excitadas con láser de diodo. Esta emisión de base era lo suficientemente intensa como para enmascarar la emisión proveniente de una única molécula de polímero. La *Figura 6.9* muestra una imagen de microscopía de transmisión y la correspondiente imagen de fluorescencia para esferas conteniendo un 5 % de estaño. La *Figura 6.10* muestra las imágenes de transmisión y de fluorescencia para esferas conteniendo un 2 % de estaño. En ambos casos se ve que las matrices por si solas ya presentan emisión. Estas imágenes demuestran que estos materiales dopados con estaño no son adecuados para los estudios de espectroscopía de emisión de molécula única. En contraste esferas de silicio sin heteroátomo y que han sido sometidas al mismo tratamiento químico que da lugar al PNV pero en ausencia de monómero no dan

lugar a ninguna emisión de base y por tanto constituyen un soporte ideal para llevar a cabo este tipo de estudios de espectroscopía de emisión de molécula única (Figura 6.11).

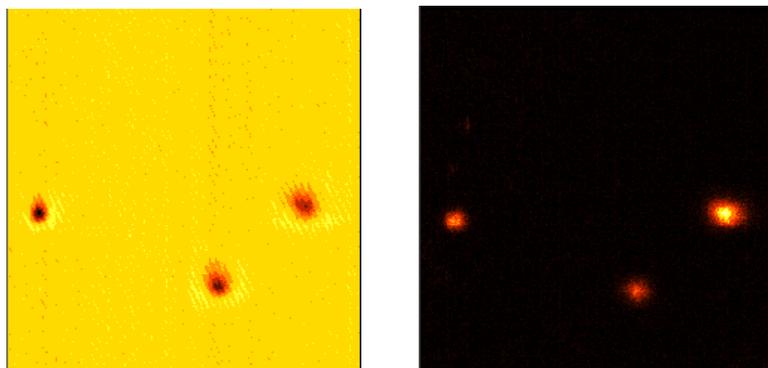


Figura 6.9. Imagen de transmisión e imagen de fluorescencia de esferas conteniendo un 5 % de estaño. Preparación de la muestra: suspensión en  $H_2O$  + sonicación por 5 minutos + deposición y secado sobre un vidrio de microscopio. Detalles de la medida:  $10 \times 10 \mu m$ ,  $\lambda_{ex}=437 \text{ nm @ } 4 \text{ kW/cm}^2$ ;  $\lambda_{em}>500 \text{ nm}$ .

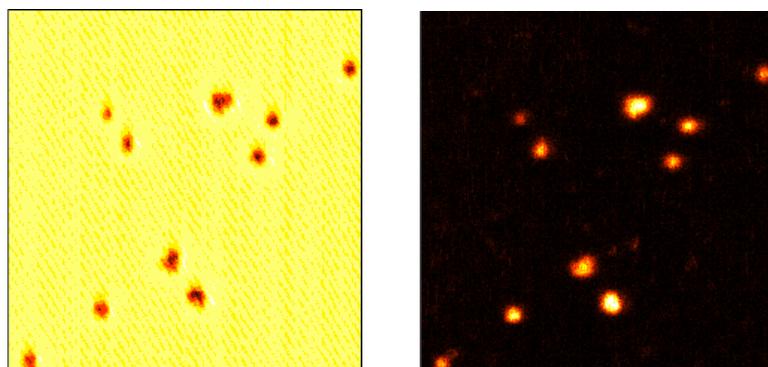


Figura 6.10. Imagen de transmisión e imagen de fluorescencia de esferas conteniendo un 2 % de estaño. Preparación de la muestra: suspensión en  $H_2O$  + sonicación por 5 minutos + deposición y secado sobre un vidrio de microscopio. Detalles de la medida:  $10 \times 10 \mu m$ ,  $\lambda_{ex}=437 \text{ nm a } 4 \text{ kW/cm}^2$ ;  $\lambda_{em}>500 \text{ nm}$ .

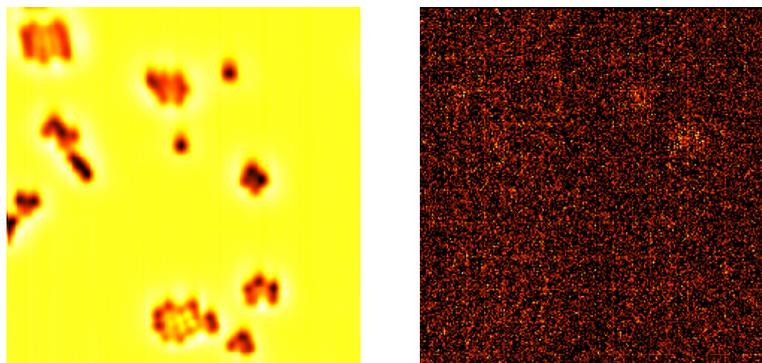
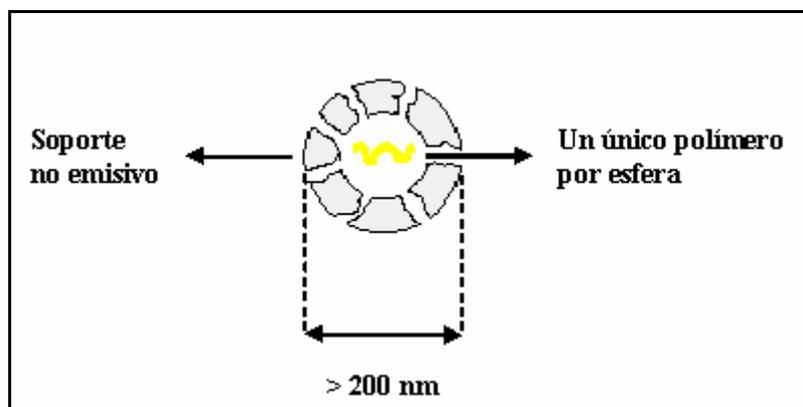


Figura 6.11. Imagen de transmisión e imagen de fluorescencia de esferas de pura sílice tratadas con ter-butóxido potásico. Preparación de la muestra: suspensión en  $H_2O$  + sonicación por 5 minutos + deposición y secado sobre un vidrio de microscopio. Detalles de la medida:  $10 \times 10 \mu m$ ,  $\lambda_{ex}=437 \text{ nm}$  a  $4 \text{ kW/cm}^2$ ;  $\lambda_{em}>500 \text{ nm}$ .

Teniendo en cuenta que lo que se pretende es conseguir información del comportamiento de una única molécula, otro parámetro importante es la concentración de PNV en las esferas. El sistema ideal es aquel en el que esferas que no emiten y que son de tamaño superior al límite de resolución espacial del microscopio contienen una única molécula de polímero (Esquema 6.5). Si en la misma esfera hubieran varias moléculas de polímero, la imagen de fluorescencia de esa partícula no correspondería a la de una única molécula sino a la del conjunto de varias.



Esquema 6.5. Esquema de una esfera ideal para ser aplicada en estudios de espectroscopía de emisión de molécula única.

Teniendo en cuenta que el polímero de PNV se prepara a partir del monómero podría ocurrir que para una misma concentración de monómero y dependiendo de las condiciones se formará bien una cadena polimérica larga o bien varias cadenas de menor longitud. Así pues, es necesario ajustar la concentración del monómero y las condiciones de reacción al objeto de conseguir una única cadena polimérica. Además, para confirmar que se trata de un único polímero se compara la respuesta de muestras preparadas de idéntica manera pero con concentraciones con un factor que disminuyen 5, 10, 20 veces. Procediendo de esta manera, la *Figura 6.12* muestra la imagen de transmisión junto con la correspondiente imagen de fluorescencia para tres preparaciones de la misma muestra de PNV@esferas en el interior de esfera de silicio puro, preparadas con diferentes concentraciones iniciales de monómero: 3, 1.5 y 0.75 mg de monómero en 100 mg de esferas. En las imágenes de transmisión pueden verse esferas individuales desagregadas, todas ellas presentan emisión con diferente intensidad.

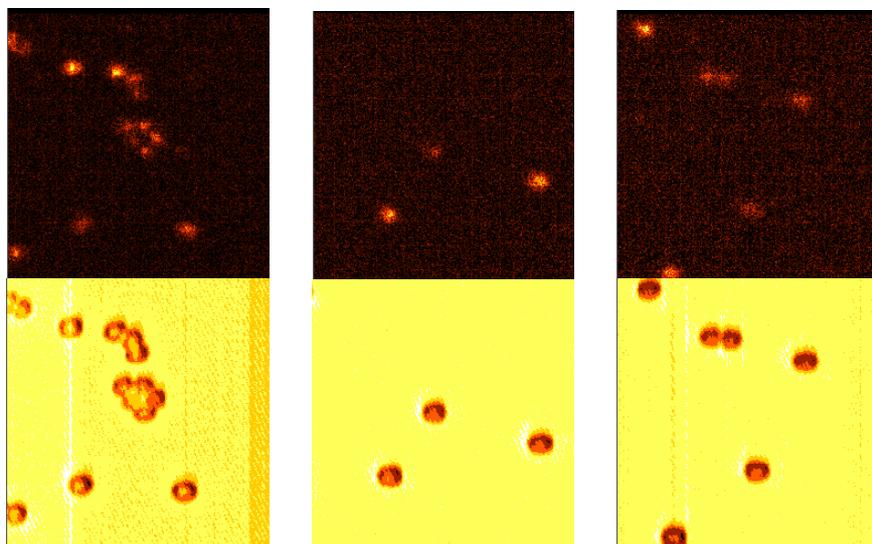


Figura 6.12. Imagen de transmisión (parte inferior) e imagen de fluorescencia (parte superior) de esferas de sílice conteniendo el polímero PNV. Cantidad inicial de monómero: 3, 1.5 y 0.75 mg por 100 mg de esferas respectivamente. Preparación de la muestra: suspensión en  $H_2O$  + sonicación por 5 minutos + deposición y secado sobre un vidrio de microscopio. Detalles de la medida:  $10 \times 10 \mu m$ ,  $\lambda_{ex} = 437 \text{ nm}$  a  $4 \text{ kW/cm}^2$ ;  $\lambda_{em} > 500 \text{ nm}$ .

Uno de los perfiles temporales de la intensidad de emisión de una única partícula se muestra en la Figura 6.13. En ella puede verse que la intensidad de emisión varía a escalones, que es el comportamiento característico de los espectros de emisión de una única molécula. Cada disminución de la intensidad corresponde a que el polímero ha sufrido transformación a un estado no emisivo, bien por degradación o bien por alcanzar el estado electrónico triplete. El hecho de que la emisión se recupere y aumente un escalón indica que el polímero ha salido del estado no emisivo alcanzando el estado singlete. El tiempo que transcurre entre dos escalones indicaría el tiempo de vida de ese estado triplete.

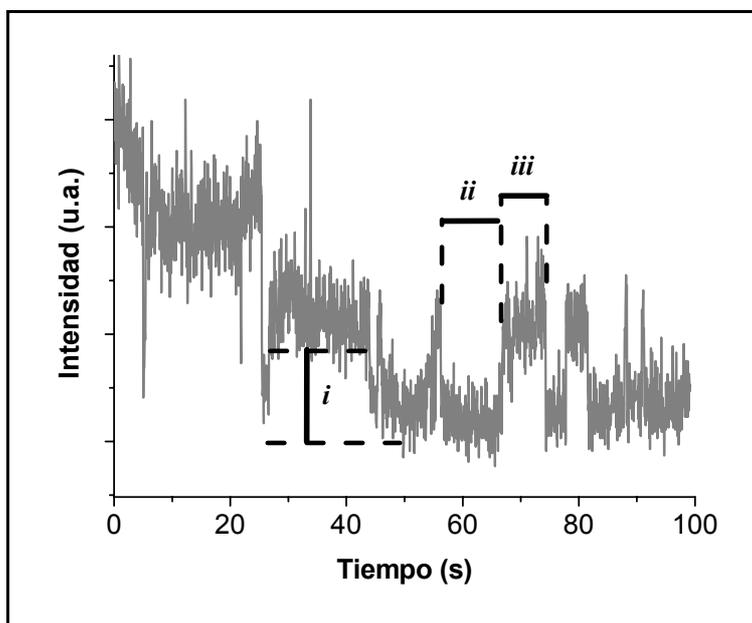


Figura 6.13. Variación temporal de la intensidad de fluorescencia emitida por esferas individuales sometidas a irradiación continua. Se observan “escalones” definidos de intensidad de fluorescencia a medida que las especies emisoras se fotodegradan, debido al bajo número de centros emisores en la muestra. i) Disminución de la intensidad correspondiente al cruzamiento entre el sistema de singlete a triplete. ii) Tiempo de residencia en estado triplete. iii) Tiempo de residencia en el estado singlete.

## 6.5. Conclusiones.

Los datos mostrados en la *Figura 6.13* corresponden a los primeros resultados que se han conseguido de espectroscopia de emisión de molécula única de polímeros derivados del PPV en el interior de esferas porosas, y demuestran la viabilidad de nuestra metodología para preparar sistemas que puedan ser estudiados mediante esta técnica. El objetivo es conseguir información a nivel de molécula individual acerca de la estabilidad de los polímeros encapsulados y de las transformaciones por cruzamiento entre sistemas entre los estados singlete y triplete.

## 6.6. Referencias.

- 
- [1] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 693.
  - [2] H. J. Hah, J. S. Kim, B. J. Jeon, S. M. Koo, Y. E. Lee, *Chem. Commun.*, **2003**, 1712.
  - [3] D. W. Breck. "Zeolite Molecular Sieves". Wiley-Interscience, New York, **1974**.
  - [4] R. M. Barrer. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites". Academic Press, New York, **1982**.
  - [5] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild (Eds.), en *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1997**.
  - [6] W.E. Moerner, M. Orrit, *Science*, **1999**, *283*, 1670.



## **CAPÍTULO VII**

# **PREPARACIÓN DEL PEDOT ENCAPSULADO EN ZEOLITAS Y ESTUDIO DE SU CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA**

---

<b>7.1. Introducción</b> .....	111
<b>7.2. Preparación de las muestras</b> .....	113
<b>7.3. Caracterización del PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2</b> .....	114
<b>7.4. Medidas de conductividad del PEDOT@zeolita</b> .....	118
<b>7.5. Conclusiones</b> .....	120
<b>7.6. Referencias</b> .....	121



## **PREPARACIÓN DEL PEDOT ENCAPSULADO EN ZEOLITAS Y ESTUDIO DE SU CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.**

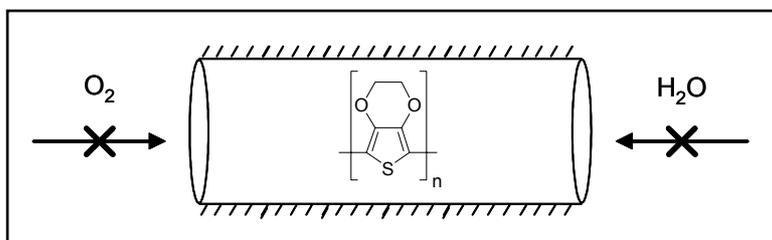
---

### **7.1. Introducción.**

Como ya se ha venido comentando en la Introducción y en Capítulos anteriores las zeolitas y materiales relacionados han sido extensamente estudiadas como matrices inorgánicas microporosas para encapsular en su interior diversos polímeros orgánicos, y en particular polímeros conductores, tales como los poliacetilenos, poliolefinas o poliheterociclos (politiofenos, polifuranos, polianilinas o polipirroles).<sup>1,2</sup> Al igual que películas de estos polímeros puros o en combinación con otros compuestos orgánicos se espera que los materiales compuestos resultantes de incorporar polímeros en zeolitas pueden mostrar propiedades eléctricas, conductoras, optoelectrónicas, etc. de interés, pero además se mejoren algunas propiedades de durabilidad, procesabilidad y estabilidad del polímero orgánico. De esta manera, estos materiales compuestos aparecen como buenos candidatos para aplicaciones como recubrimientos antiestáticos, electrodos en baterías, dispositivos acumuladores de carga o como sensores químicos.<sup>3-5</sup>

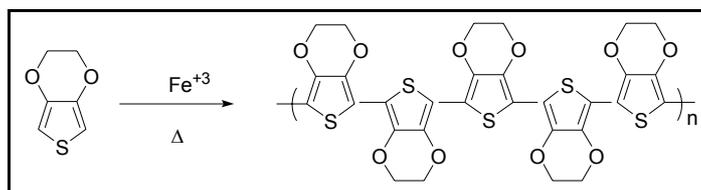
Un problema común encontrado en polímeros orgánicos conductores es su baja estabilidad y su elevada tendencia a degradarse cuando estos dispositivos operan en atmósferas abiertas en presencia de oxígeno y humedad. Esto es así debido al bajo potencial de oxidación de estos polímeros, lo que da lugar a la pérdida espontánea de un electrón y a la formación de los polarones correspondientes. Estos polarones pueden interaccionar fácilmente con el oxígeno del ambiente dando lugar a su degradación oxidativa. Esta es la razón por la que, a pesar de las enormes posibilidades que ofrecen para su aplicación en nanotecnología, los polímeros conductores no han encontrado todavía un uso comercial generalizado. En este sentido, la encapsulación del polímero conductor en el interior de la zeolita podría ser una metodología viable para protegerlo del ambiente y aumentar así su

estabilidad química.<sup>6</sup> El Esquema 7.1 muestra de una forma simple un polímero encapsulado en zeolita y el origen de su estabilidad.



Esquema 7.1. Origen de la estabilidad de un polímero encapsulado frente a la degradación por agentes externos. El centro positivo electrofílico (polarón) está embebido en la matriz inorgánica estando el acceso del oxígeno o agua impedido estericamente.

El poli(3,4-etilendioxitiofeno), comúnmente denominado PEDOT, y cuya estructura se muestra en el Esquema 7.2 es un caso particular de polímero conductor con estructura de politiofeno. El PEDOT es uno de los polímeros conductores más robustos que viene siendo utilizado extensamente como componente inyector de huecos en diversas aplicaciones en nanotecnología, tales como celdas fotovoltaicas orgánicas o electroluminiscentes, con el objetivo de aumentar la conductividad eléctrica de estos dispositivos y facilitar así el transporte de cargas positivas (huecos  $h^+$ ) desde el ánodo hacia el interior del dispositivo. Este mecanismo de transporte de cargas es necesario para la interconversión eficiente entre luz y energía en muchos dispositivos optoelectrónicos.<sup>7</sup>

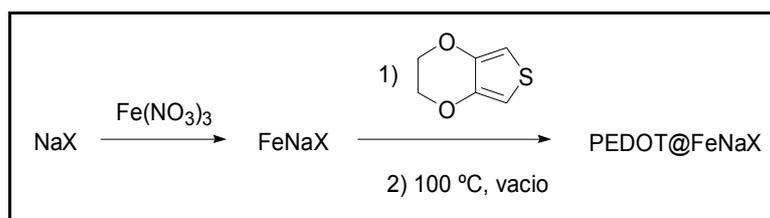


Esquema 7.2. Síntesis y estructura del PEDOT.

En este capítulo se describe la síntesis *in situ* de PEDOT incorporado dentro de los huecos de las faujasitas NaX y NaY y en las láminas de la zeolita deslaminada ITQ-2. Estas zeolitas fueron previamente intercambiadas con una sal de hierro. Los datos experimentales obtenidos demuestran que, como era de esperar, la conductividad eléctrica de la zeolita se ve notablemente aumentada por la incorporación de PEDOT en su espacio intracrystalino.

## 7.2. Preparación de las muestras.

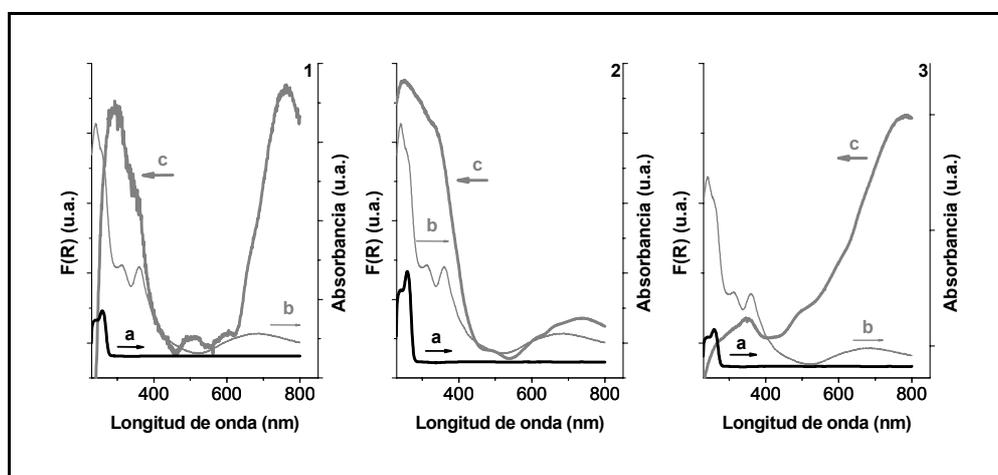
La preparación de las faujasitas NaX y NaY y de la ITQ-2 conteniendo PEDOT (a la que denominaremos de ahora en adelante PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2) se llevó a cabo mediante polimerización térmica a vacío del monómero correspondiente, el 3,4-etilendioxitiofeno, previamente adsorbido en zeolitas parcialmente intercambiadas con iones  $\text{Fe}^{+3}$  como centros catalíticos. El procedimiento experimental seguido fue el que se indica en el *Esquema 7.3*. En primer lugar, las faujasitas y la ITQ-2 se intercambiaron con iones  $\text{Fe}^{+3}$  y se observó que pasan de ser blancas a pardo anaranjadas debido a la presencia de los iones  $\text{Fe}^{+3}$ . La adsorción del monómero se consigue por impregnación con el monómero líquido puro. Una vez secas, las muestras se calentaron a 100 °C a vacío. La formación del polímero pudo seguirse visualmente por el cambio de color de naranja pardo a verde oscuro. Los materiales resultantes (PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2) se caracterizaron exhaustivamente para comprobar que el polímero se había formado.



*Esquema 7.3. Encapsulación del PEDOT por polimerización del monómero en zeolita NaX intercambiada. El procedimiento es igualmente válido para las zeolitas NaY e ITQ-2.*

### 7.3. Caracterización del PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2.

La formación del polímero PEDOT en las zeolitas puede inferirse del espectro UV-Vis de reflectancia difusa mostrado en la *Figura 7.1*. En esta figura se comparan los espectros de reflectancia difusa de las muestras PEDOT@X (1c), PEDOT@Y (2c) y PEDOT@ITQ-2 (3c) con los correspondientes espectros de absorción del monómero (a) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y de una muestra de polímero PEDOT (b) disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sintetizada de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura.



*Figura 7.1. Espectros de UV-Vis registrados por transmisión del monómero EDOT (a) y del polímero PEDOT (b) disueltos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y los espectros de reflectancia difusa de las muestras PEDOT@X (1c), PEDOT@Y (2c) y PEDOT@ITQ-2 (3c).*

En los espectros correspondientes a las muestras PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2 y a la del polímero sintetizado en ausencia de zeolita se observa una banda de absorción ancha que se extiende desde los 550-850 nm y que está totalmente ausente en el espectro del monómero. Por tanto, esta banda de absorción ancha en el visible debe corresponder a las transiciones electrónicas entre orbitales  $\pi$ - $\pi^*$  de poltrones generados en cadenas poliméricas de PEDOT. La deslocalización de los orbitales frontera HOMO y LUMO a lo largo de la cadena polimérica explican porqué estas transiciones electrónicas se

producen en la zona visible del espectro, a diferencia de la transición electrónica HOMO-LUMO que en el monómero donde no existe deslocalización encontramos a 260 nm.

La espectroscopía IR (Figura 7.2) muestra una notable coincidencia entre los espectros del PEDOT encapsulado en zeolitas y el espectro del PEDOT sintetizado en ausencia de zeolitas. Sin embargo, la semejanza de estos espectros de IR con el del monómero 3,4-(etilendioxitiofeno) no permite que se pueda determinar el grado de polimerización en base a este tipo de espectroscopía.

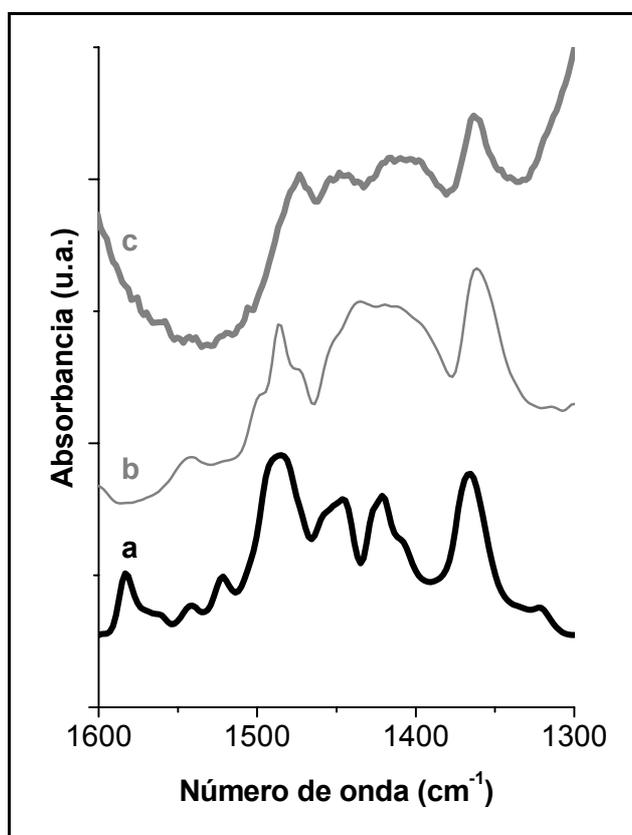


Figura 7.2. Parte de los espectros IR de 3,4-etilendioxitiofeno (a), de PEDOT (b) y de la muestra PEDOT@Y (c).

El contenido de PEDOT encapsulado en la zeolita Y se estimó a partir del análisis elemental de combustión de carbono y azufre, obteniéndose un valor de 4.8 % en peso. Este valor coincide aproximadamente con la cantidad de monómero previamente adsorbida en la zeolita y corresponde a una unidad monomérica de EDOT por supercaja. De esta manera, de acuerdo con los datos analíticos, prácticamente todo el monómero adsorbido habría sufrido polimerización.

Una prueba adicional de que tiene lugar la polimerización del PEDOT en la zeolita se obtuvo mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Es un fenómeno general en polimerizaciones promovidas por zeolitas que, a medida que avanza la polimerización el potencial redox del polímero en crecimiento disminuye progresivamente con la longitud de la cadena, pudiendo llegar eventualmente a un valor por debajo del potencial de oxidación de los centros activos de la zeolita (iones  $\text{Fe}^{+3}$  o centros ácidos). En este momento tiene lugar de manera espontánea la transferencia de un electrón desde el polímero a los centros aceptores de la zeolita. Los polarones resultantes son fácilmente detectables mediante EPR. La observación de estas señales en EPR corrobora indirectamente que la polimerización ha tenido lugar con éxito.

El espectro EPR para la banda Q de las muestras PEDOT@X, PEDOT@Y y PEDOT@ITQ-2 se muestran en la *Figura 7.3*. En esta figura se puede observar que todas las muestras presentan una señal intensa y estrecha ligeramente asimétrica, con un ancho de banda de 10.3 G centrada a  $g = 2.0112$  y que puede atribuirse a la presencia del polarón del PEDOT. Además de esta señal, en el caso de las muestras PEDOT@X y PEDOT@Y que poseen aluminio en red, se observa también un grupo de seis señales débiles con un ancho de banda de unos 20 G centrado a  $g = 2.0090$ , que son debidas al acoplamiento hiperfino entre el electrón desapareado y los núcleos  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita. Nótese que en el caso de la muestra PEDOT@ITQ-2, este grupo de 6 bandas no se aprecia, como es de esperar debido a la ausencia de Al en este material. A su vez, la observación en las muestras PEDOT@X y PEDOT@Y de este acoplamiento hiperfino demuestra que ha tenido lugar una transferencia electrónica espontánea desde el polímero a los centros aceptores de la zeolita y que estos centros deben estar próximos a los átomos de aluminio en red.<sup>6</sup> De hecho, como se muestra en la *Figura 7.4* para el caso de la muestra PEDOT@X, el espectro experimental de seis líneas puede simularse considerando un acoplamiento hiperfino isotrópico entre los

electrones desapareados del polarón del PEDOT con los núcleos de  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ , abundancia natural del 100 %), obteniéndose un valor para la constante de acoplamiento hiperfino de  $G = 8.81 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  y un valor de  $g = 2.0090$  y ancho de banda de 20 G. Estos valores se corresponden bastante bien con los hallados para el complejo de dicitlopentadienil cobalto (cobaltoceno) encapsulado en la zeolita Y ( $\text{Cp}_2\text{Co}@Y$ ), para el que se obtuvo una constante de acoplamiento hiperfino de 90-92 G y unos valores de  $g$  de 2.0035-2.0268.<sup>8</sup> En este caso, el acoplamiento hiperfino observado se atribuyó a la oxidación de las especies encapsuladas por cesión de un electrón del cobaltoceno a la zeolita y la correspondiente formación de especies  $\text{Cp}_2\text{Co}^+@Y$ . En cualquier caso, los espectros de EPR de las muestras de PEDOT en faujasitas mostradas en la *Figura 7.3* son inusuales en el sentido de que no sólo contiene información del catión radical orgánico, sino del electrón transferido a la red de la zeolita y que en este caso esta claramente acoplado con un aluminio de red. En contraste la muestra PEDOT@ITQ-2 que corresponde a una zeolita deslaminada que no contiene  $^{27}\text{Al}$  no muestra esas seis señales, lo que de nuevo está de acuerdo con la explicación propuesta.

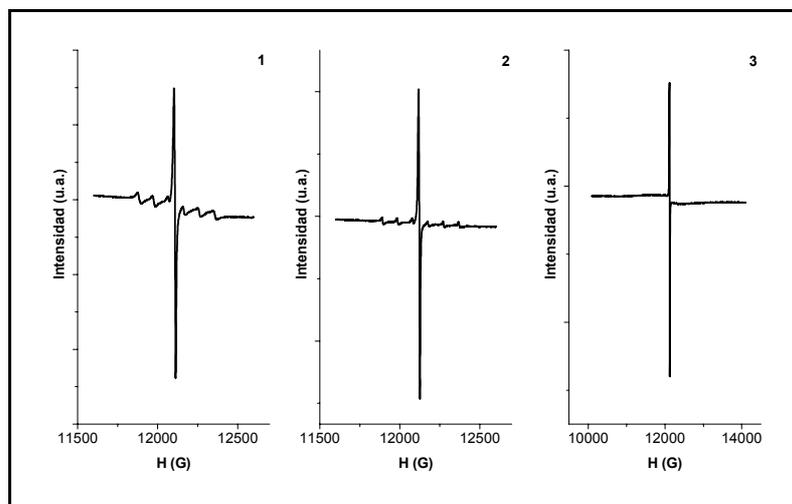


Figura 7.3. Espectros de EPR (banda Q) de las muestras PEDOT@NaX (1), PEDOT@NaY (2), PEDOT@ITQ-2 (3), en los que se observa el espectro EPR para la banda Q.

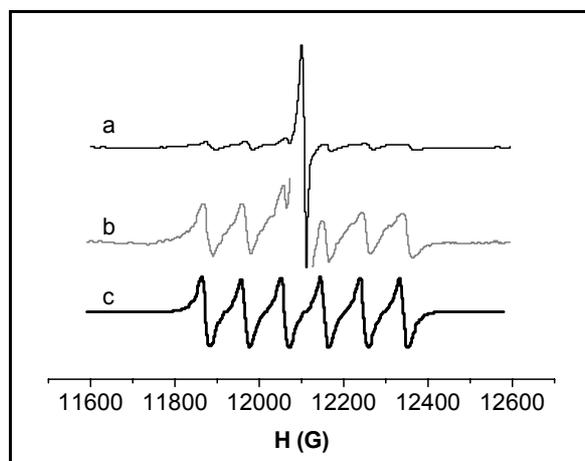


Figura 7.4. Espectro experimental obtenido para la muestra PEDOT@X (espectros a y b).

El espectro c) corresponde a la simulación de la señal experimental usando los parámetros mencionados en el texto.

#### 7.4. Medidas de conductividad del PEDOT@zeolita.

Una vez demostrado que la polimerización del PEDOT tiene lugar con éxito, se pasó a estudiar el efecto de la presencia del polímero sobre la conductividad eléctrica de la zeolita. Para ello se realizaron medidas de la intensidad de corriente que atraviesa películas micrométricas de estos materiales frente al voltaje aplicado a los electrodos que comprenden la película, comparando los gráficos de Intensidad vs Voltaje obtenidos para dos celdas idénticas conteniendo zeolita NaY ó PEDOT@Y. Las celdas para las medidas de conductividad eléctrica se prepararon como se describe en el Procedimiento Experimental (*Capítulo 10*), utilizando un electrodo transparente de óxido de indio y estaño y un contra-electrodo de aluminio. Las curvas I-V obtenidas para las dos muestras estudiadas se presentan en la *Figura 7.5*.

En el caso de la zeolita NaY pura pueden observarse dos regiones claramente diferenciadas. A bajos valores de voltaje el material se comporta como aislante.<sup>9</sup> A partir de

un voltaje de ruptura de unos 4.5 voltios la conductividad eléctrica aumenta bruscamente, por lo que la zeolita pasa a comportarse como un material conductor. Este tipo de diagramas I-V es típico de un diodo semiconductor. El comportamiento eléctrico hallado para la muestra que contiene PEDOT es en cambio muy distinto. El material es considerablemente más conductor que la zeolita pura y se comporta como un material resistivo típico que obedece la ley de Ohm. Un comportamiento muy similar puede observarse para celdas preparadas con capas de PEDOT sin zeolita, lo cual parece sugerir que las propiedades de conductividad eléctrica de la muestra PEDOT@Y vienen determinadas casi exclusivamente por el polímero conductor encapsulado en su interior.

Estos resultados de conductividad eléctrica son relevantes en el contexto de preparar dispositivos electrónicos en las que se requiere que la capa de zeolita presente mecanismos de transporte de cargas en su interior. Tal es el caso de diodos emisores de luz y de celdas solares.

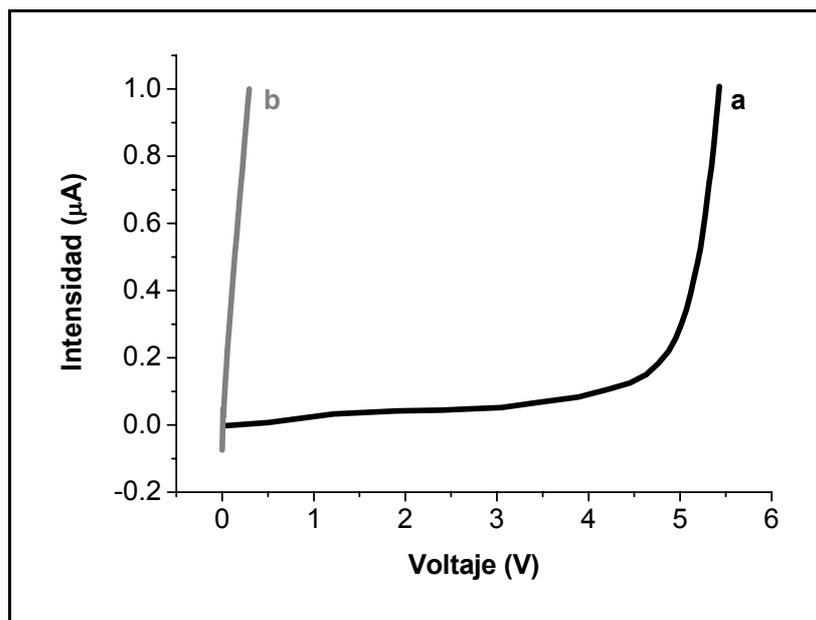


Figura 7.5. Gráfico representando la intensidad de corriente frente a voltaje de una celda que contiene una capa de NaY (a) y PEDOT@NaY (b)

## **7.5. Conclusiones.**

En conclusión, los datos experimentales obtenidos nos han permitido establecer que es posible polimerizar el EDOT en el interior de las zeolitas faujasitas o sobre la superficie de la zeolita deslaminada ITQ-2 mediante tratamiento térmico a vacío usando los propios iones  $\text{Fe}^{+3}$  contenidos en la propia zeolita como catalizador. El material resultante conteniendo el polímero en el interior de los poros de la zeolita presenta propiedades espectroscópicas UV-Vis y de infrarrojos idénticas a las de una muestra de PEDOT sintetizado por métodos convencionales. Además, ha sido posible detectar la presencia de polarones del PEDOT mediante espectroscopia EPR, formados por transferencia de un electrón desde el polímero al retículo cristalino de la zeolita, estando en el caso de las faujasitas el electrón próximo a los átomos de aluminio con los que se acopla.

Finalmente, se ha podido determinar que el material compuesto resultante tiene un comportamiento eléctrico dictado por las propiedades conductoras del polímero y completamente diferente a los de la zeolita pura. Estos resultados son interesantes, pues parecen indicar que es posible combinar las propiedades de conductividad eléctricas del PEDOT con las de rigidez, resistencia estructural y el papel protector frente a las condiciones ambientales aportado por la zeolita.

## **7.6. Referencias.**

- 
- [1] D. J. Cardin, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 553.
  - [2] T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, *102*, 295.
  - [3] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591.
  - [4] G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581.
  - [5] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2575.
  - [6] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3947.
  - [7] T. M. Brown, F. Cacialli, *J. Polym. Sci. B*, **2003**, *41*, 2649.
  - [8] G.A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 878.
  - [9] M. Álvaro, J. F. Cabeza, D. Fabuel, H. García, E. Guijarro, J. L. Martínez de Juan, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 26.



**CAPÍTULO VIII**

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS  
DEL POLI(1,4-DIETINILBENCENO) Y  
POLÍMEROS AFINES**

---

<b>8.1. Introducción</b> .....	123
<b>8.2. Proceso de polimerización <i>in situ</i></b> .....	126
<b>8.3. Datos analíticos</b> .....	127
<b>8.4. Estudio espectroscópico</b> .....	128
<b>8.5. Estudio fotoquímico</b> .....	131
<b>8.6. Conclusiones</b> .....	133
<b>8.7. Referencias</b> .....	134

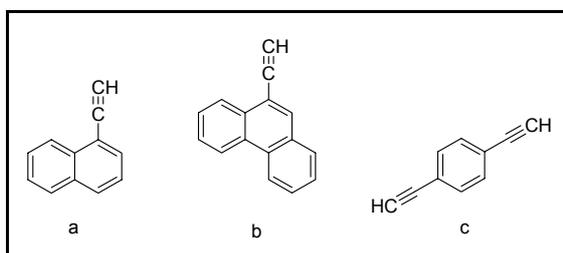


## SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOQUÍMICAS DEL POLI(1,4-DIETINILBENCENO) Y POLÍMEROS AFINES.

---

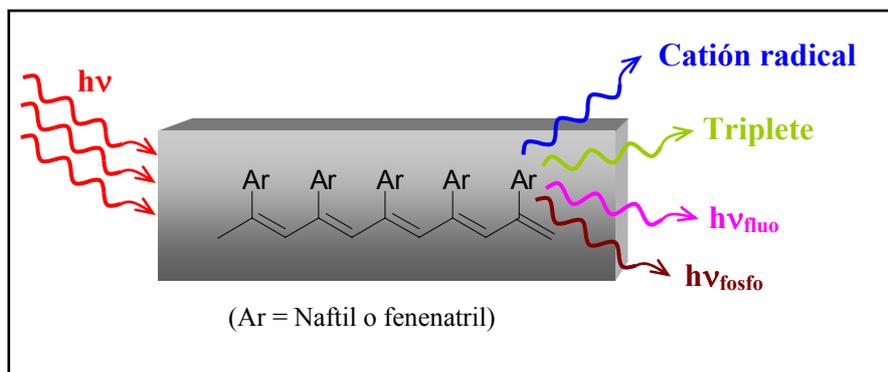
### 8.1. Introducción.

En el presente capítulo describiremos la preparación de materiales híbridos formados por zeolitas intercambiadas con Zn conteniendo en su interior derivados de poliacetilenos. En la preparación de estos materiales emplearemos centros ácidos de Lewis y en particular cationes Zn. La obtención de poliacetilenos en el interior de zeolitas se encuentra ampliamente documentada en la literatura,<sup>1-5</sup> y puede efectuarse utilizando tanto centros ácidos Brønsted como de Lewis (metales de transición). En general la polimerización de acetilenos en centros ácidos Brønsted es ineficaz y suele conducir a polímeros con un elevado grado de imperfección. En contraste, nuestro grupo describió recientemente que zeolitas intercambiadas con Zn<sup>+2</sup> poseen centros adecuados para llevar a cabo la polimerización de poliacetilenos con una alta eficiencia y sin que se observe por RMN de estado sólido la presencia de carbonos tipo sp<sup>3</sup>, que son indicadores de imperfecciones. De esta manera, se consiguieron preparar muestras utilizando MCM-41 que contenían un porcentaje de polímero que se encuentra entre los más altos descritos (40 %).<sup>1</sup> Conseguir materiales con una alta carga de poliacetileno puede resultar de un gran interés desde el punto de vista aplicado para la preparación de electrodos en baterías de litio, en sistemas de almacenamiento de energía en general y como recubrimientos antiestáticos. Por ejemplo, para conseguir la misma capacidad de almacenamiento de carga que materiales para baterías más convencionales, se requiere que el contenido del polímero en la zeolita sea de al menos un 25%.<sup>6</sup> En este Capítulo se describirá la preparación mediante polimerización *in situ* de dos tipos de poliacetilenos derivados de arilacetilenos: (1-naftil- y 9-fenantril) y del 1,4-dietinilbenceno, cuyas estructuras se muestran en el *Esquema 8.1*.



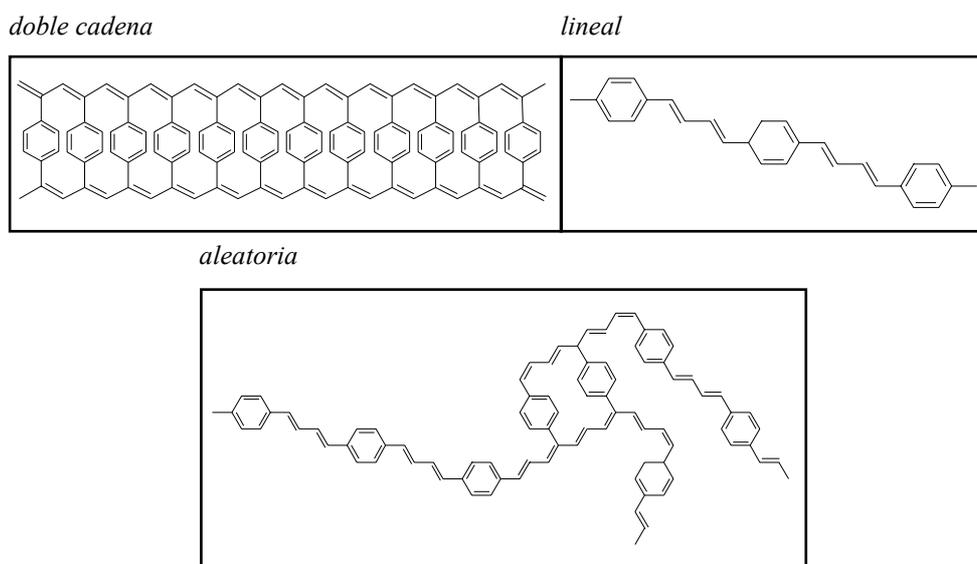
Esquema 8.1. Estructuras del 1-etinilnaftaleno (a), 9-etinilfenantreno (b) y 1,4-dietinilbenceno (c).

Nuestro interés en estos polímeros derivados del acetileno en particular se debe a lo siguiente. En los primeros casos, que corresponden a la polimerización de arilacetileno, se trata de obtener un poliacetileno que posea sustituyentes aromáticos capaces de dotar al polímero de respuesta fotoquímica que permita, mediante el estudio de la misma, determinar ciertas características de conductividad de la cadena polimérica. Así, el poliacetileno base y sus alquil y fenil-derivados no son fluorescentes ni poseen como sustituyentes grupos cromóforos de relevancia en fotoquímica. En contraste, en el presente capítulo describimos la preparación de poliacetilenos con sustituyentes naftilo y fenantrilo que deben dotar al polímero de propiedades fluorescentes además de poder participar en procesos de transferencia fotoinducida de energía y electrónica (Esquema 8.2).



Esquema 8.2. Procesos foto físicos que podrían tener lugar en poliacetilenos sustituidos con grupos fotoquímicamente activos.

En el presente Capítulo y a la vista de la diversidad de estructuras que pueden presentar, exploramos la posibilidad de efectuar la polimerización del 1,4-dietinilbenceno en el interior de zeolitas a partir de la adsorción del correspondiente monómero. Continuando pues con el mismo procedimiento de polimerización basado en el empleo de zeolitas intercambiadas con zinc previamente descrito, nos propusimos determinar si era posible llevar a cabo la polimerización del 1,4-dietinilbenceno. La polimerización del dietinilbenzeno puede dar lugar en principio a diferentes estructuras poliméricas, que varían desde aquellas similares a las del PPV donde todo el monómero se encuentra incluido en una única cadena, pasando por estructuras de dos cadenas de poliacetilenos conectadas por puentes 1,4-fenileno hasta llegar a estructuras totalmente desordenadas, tal y como se muestra en el *Esquema 8.3*.

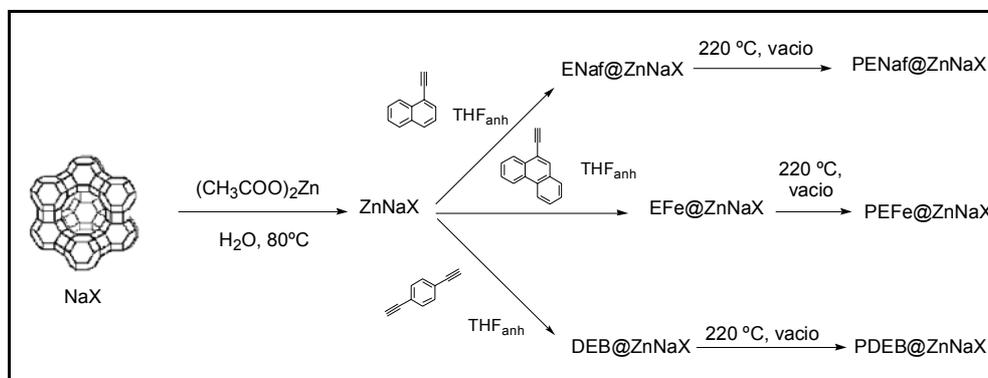


*Esquema 8.3. Algunos de las posibles estructuras para el 1,4-dietinilbenceno.*

Es de especial interés el llevar a cabo la polimerización de estos monómeros en zeolitas porque a largo plazo podría llevar a la preparación selectiva de alguna de estas estructuras poliméricas, especialmente aquellas cuya estructura requiera un menor volumen libre como la indicada en el *Esquema 8.3* como lineal.

## 8.2. Proceso de polimerización *in situ*.

La preparación de las muestras de zeolita conteniendo alguno de los tres acetilenos mencionados se llevó a cabo partiendo de faujasita X intercambiada con iones Zn (porcentaje intercambiado 30 % según los datos de análisis elemental). Antes de proceder a la adsorción del monómero, la zeolita se somete a un tratamiento térmico (500 °C durante 3 h) con el fin de eliminar el H<sub>2</sub>O adsorbida. Inmediatamente tras la deshidratación se procede a la adsorción del monómero acetilénico, adsorbiendo en primer lugar en la zeolita una disolución del acetileno en tetrahidrofurano anhidro mediante el método de impregnación a volumen de poro, como ya se describió en capítulos anteriores. Una vez incorporado el monómero en el interior de la zeolita, la muestra se calienta a vacío a 220 °C durante 24 h para favorecer la polimerización. En este proceso de calentamiento las muestras inicialmente blancas van adquiriendo gradualmente color naranja en el caso del poli-dietinilbenceno (PDEB), verde oscuro para el poli-etinilnaftaleno (PENaf) y verde claro para el poli-etinilfenantreno (PEFe), lo que permite visualmente realizar un seguimiento cualitativo del grado de polimerización basándonos en la observación de la intensidad de color de la muestra. El *Esquema 8.4* resume las etapas seguidas para la preparación de las muestras.



*Esquema 8.4. Procedimiento experimental para la obtención de las muestras de zeolita conteniendo poliacetileno (PENaf ≡ Polietinilnaftaleno; PEFef ≡ Polietinilfenantreno; PDEB ≡ Poldietinilbenceno).*

### 8.3. Datos analíticos.

Las muestras resultantes tras el tratamiento térmico de los monómeros acetilénicos se caracterizaron mediante análisis químico de combustión, termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial y por técnicas espectroscópicas UV-vis e IR. La cantidad de materia orgánica presente en el material sólido, y que en principio debe corresponder al polímero poliénico, se determinó mediante análisis de combustión que establece el porcentaje de carbono en el sólido. La *Tabla 8.1* resume los datos analíticos obtenidos que, como era de esperar, están en buen acuerdo con las cantidades iniciales de monómero que fueron adsorbidas en el sólido antes de iniciar la polimerización. Como puede verse en la *Tabla 8.1* los valores de unidades de monómero por supercaja son similares en los tres casos, y corresponden a valores de carga habituales para zeolitas X.

Muestra	Porcentaje de carbono	Moléculas/ 100 cajas
PDEB@X	2.77 %	3.66
PENaf@X	3.50 %	3.86
PEFe@X	2.84 %	2.35

*Tabla 8.1. Contenido en polímero de las muestras de la zeolita X.*

En el caso de la muestra PDEB@X, estos valores de análisis químico están de acuerdo con el perfil termogravimétrico del material (*Figura 8.1*). Así, inicialmente se produce una primera pérdida de peso a temperaturas inferiores a 240 °C que debe de ser debida al H<sub>2</sub>O coadsorbida en el material. A temperaturas más elevadas entre 250 °C y 550 °C se observa una segunda pérdida de peso equivalente al 4.3 % del peso total de la muestra, que va acompañada en calorimetría por un máximo relativo exotérmico, que puede ser atribuido a la combustión del material orgánico presente en los microporos de la zeolita. Este dato de 4.3 % equivale a unas 5.5 unidades de monómero en 100 supercajas y está dentro del error experimental que acompaña a las medidas de termogravimetría, que son menos exactas que los valores determinados por análisis de combustión.

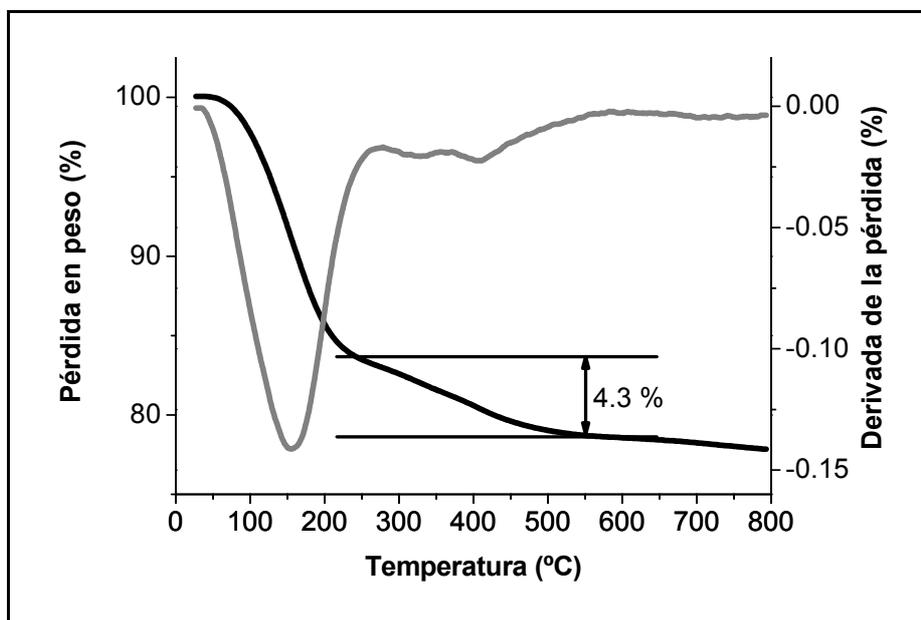


Figura 8.1. Perfil termogravimétrico y su derivada para la muestra PDEB@X.

#### 8.4. Estudio espectroscópico.

La transformación del monómero en polímero va acompañada de cambios espectroscópicos significativos. La espectroscopía UV-Vis es una de las que proporcionan una información más directa sobre el proceso de polimerización. Mientras que los monómeros presentan bandas de absorción en el ultravioleta y que son características del cromóforo aromático (fenileno, naftilo o fenantrilo), cuando la polimerización progresa tiene lugar la formación de la cadena poliénica que cuando tiene una longitud suficiente absorbe en toda la zona del visible con una absorptividad creciente hacia longitudes de onda larga. Esta absorción del visible proviene de la presencia de dobles enlaces conjugados y es la responsable de las coloraciones que se observan en las muestras. La *Figura 8.2* muestra los espectros ópticos registrados mediante la técnica de reflectancia difusa para las tres muestras de poliacetilenos preparadas.

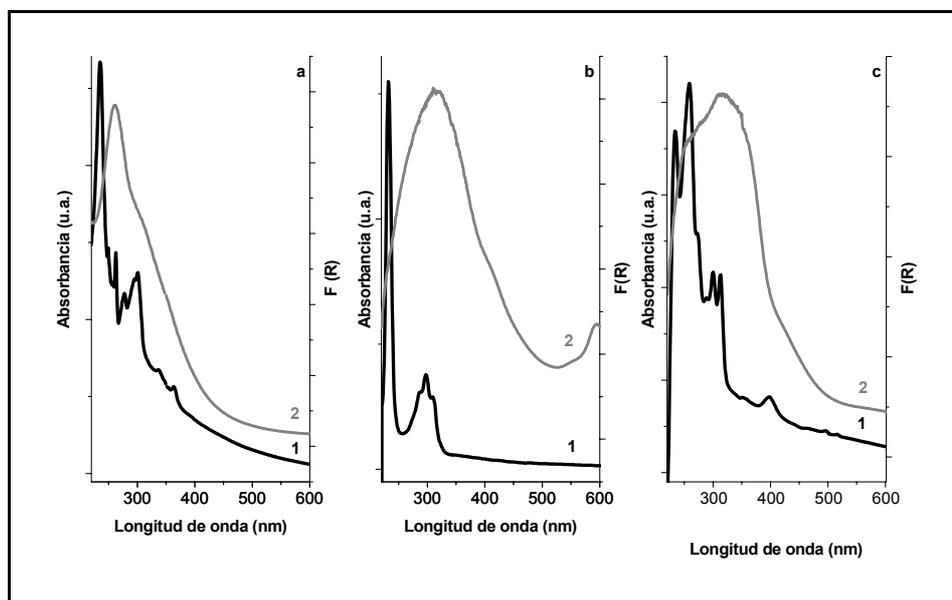


Figura 8.2. Ultravioleta visible en transmisión de los monómeros en diclorometano (espectros 1): (a) 1,4-dietinilbenceno, (b) 1-etinilnaftaleno,) y(c) 9-etinilfenantreno. Los espectros 2 corresponden a las reflectancias difusas de los polímeros en el interior de la zeolita: (a) PDEB@X, (b) PENaf@X, y (c) PEF@X.

En esta figura se han incluido a efecto de comparación, los espectros de absorción de los monómeros correspondientes. Como puede verse en ellas, mientras que ninguno de los monómeros posee una absorción significativa a longitudes de onda superiores a 300 nm, la formación del polímero produce absorción en el visible como consecuencia de la creación de una cadena de dobles enlaces conjugados.

Las muestras de zeolita conteniendo poliacetilenos se caracterizaron también mediante espectroscopía infrarroja, y pudo verse que los espectros obtenidos eran compatibles con la existencia de los poliacetilenos ocupando los espacios interiores de la zeolita. La Figura 8.3 presentan espectros de infrarrojo de las muestras comparándolas con los monómeros correspondientes. En todos los casos se observó la desaparición del pico a  $2000-2100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del triple enlace C-C ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ). Es digno de mencionar que el 1,4-dietinilbenceno presenta dos bandas ( $2104$  y  $1920\text{ cm}^{-1}$ )

debidas probablemente al acoplamiento simétrico y asimétrico de los triples enlaces de la molécula. Los espectros de los polímeros en zeolitas registradas para las muestras sin tratamiento térmico muestran siempre la presencia de H<sub>2</sub>O. Por ello, las muestras se sometieron a tratamiento térmico a presión reducida observándose que a temperaturas superiores a 100 °C el agua de adsorción desaparece por completo o se reduce en una cantidad significativa. Por ello, los espectros de infrarrojo registrados a temperatura ambiente en celdas selladas y a vacío que han sido previamente sometidos a un tratamiento térmico de 200 °C representan de una manera más fiel el espectro del polímero en el interior de zeolitas. En todos los casos se observaron para los polímeros bandas de absorción características de la vibración de los anillos aromáticos.

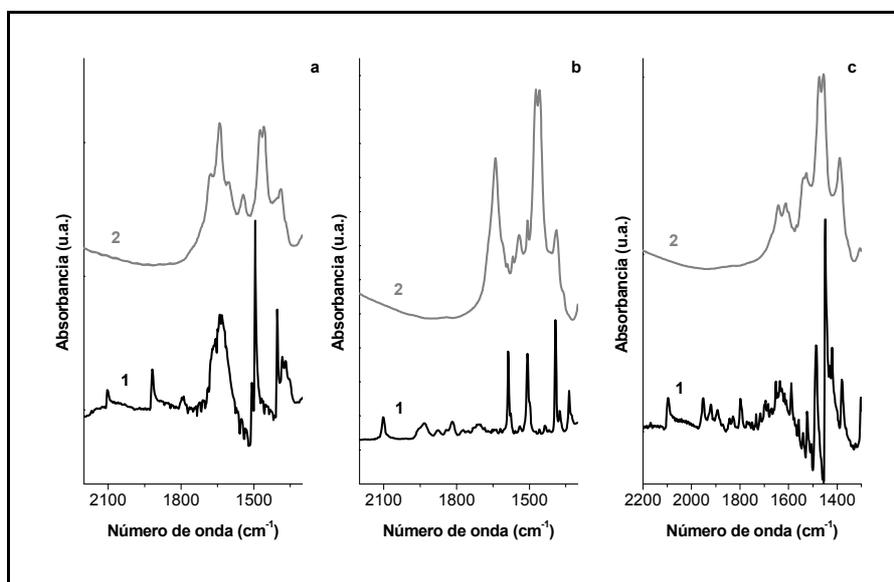


Figura 8.3. Espectros de IR de los monómeros acetilénicos (espectros 1) y de los correspondientes polímeros encapsulados en zeolitas(espectros 2): (a) 1,4-dietinilbenceno, (b) 1-etinilnaftaleno,) y(c) 9-etinilfenantreno

### 8.5. Estudio fotoquímico.

Como se ha indicado anteriormente, una de las razones por las que se han elegido los monómeros acetilenos en este capítulo es que la presencia de los sustituyentes aromáticos debería introducir fotoactividad en las muestras de poliacetileno. Para demostrar este punto a la vez que conseguir información sobre las especies que se generan tras la absorción de luz, se procedió a registrar los espectros de fluorescencia tras excitación de las muestras a longitudes de onda en el visible así como a estudiar los espectros de especies transitorias que se forman tras excitación con destello láser.

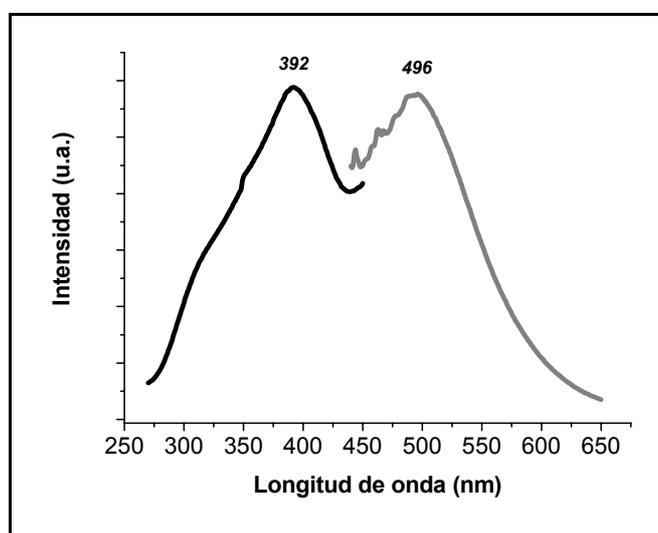


Figura 8.4. Espectro de emisión (curva gris) y de excitación (curva negra) del PEF@ZnNaX.

La muestra de PDBE@X se estudió mediante la técnica de destello láser, que permite la detección de especies transitorias que se formen tras la absorción de un fotón. En este caso el láser empleado fue un Nd-YaG con un triplicador de frecuencia operando con pulsos de 355 nm, y una anchura de 7 ns y una potencia de 10 mJ·pulso<sup>-1</sup>. En esas condiciones se pudo registrar el espectro que se muestra en la Figura 8.5.

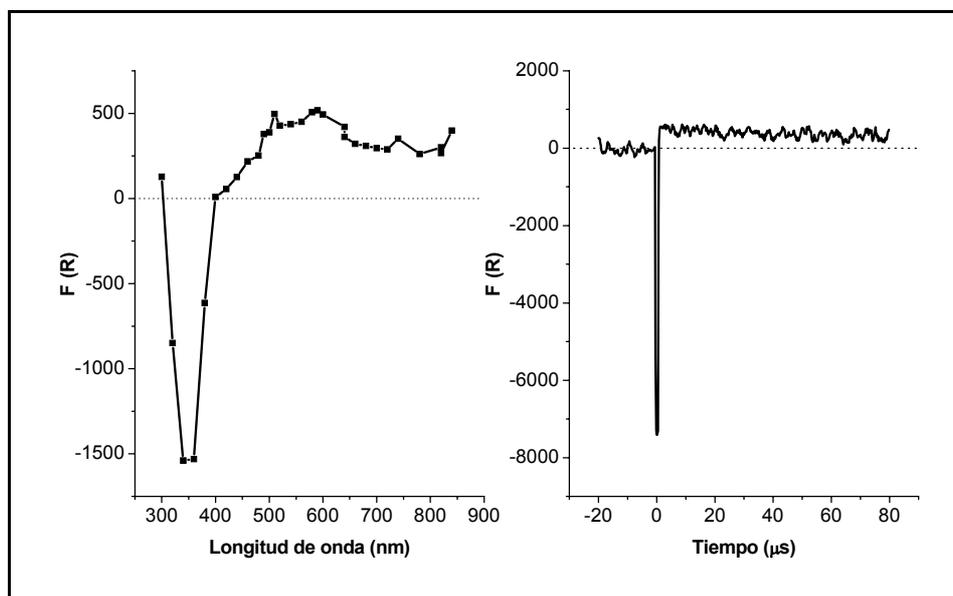


Figura 8.5. Espectro de especie transitoria registrado para la muestra PDEB@ZnNaX mediante la técnica de reflectancia difusa 10  $\mu$ s después del destello de un láser de 355 nm.

La parte derecha muestra el perfil temporal de la señal medido a 550 nm.

Este espectro presenta una señal ancha que cubre toda la zona espectral desde 400-850 nm, y que tiene un tiempo de vida superior a 100  $\mu$ s. La comparación del perfil temporal de la señal a diferentes longitudes de onda muestra cinéticas de desaparición idénticas, lo que sería compatible con la asignación de este espectro a una única especie. Ni la intensidad de la señal ni su cinética de desaparición se muestran influidos por la presencia de  $O_2$ , lo que descarta que se trate de un estado excitado triplete. Al igual que lo encontrado para los polímeros derivados del PPV descritos en capítulos anteriores, el tiempo de vida tan largo sugiere que la especie formada tras excitación fotoquímica corresponde a un polarón; es decir, a especies que se originan cuando una cadena polimérica pierde un electrón. Este electrón se encontraría deslocalizado en la zeolita, bien en el agua de hidratación (electrón solvatado) o en cationes de compensación de carga (iones agregados de  $[Zn^{+2}]_n$  que pasan a  $[Zn^{+(2n-1)}]_n$ , o incluso en bandas de conducción o puntos trampa en defectos de la estructura zeolítica. En este sentido, se sabe que los

microporos de la zeolita son un medio que, debido a su elevada polaridad, favorece procesos de transferencia electrónica, siendo los cationes radicales formados especies de tiempos de vida largo (superiores a milisegundos).<sup>7</sup>

## **8.6. Conclusiones.**

En el presente Capítulo se han preparado y caracterizado tres polímeros con estructura de poliacetilenos y sustituyentes arilo que presentan actividad fotoquímica. Las muestras se han caracterizado espectroscópicamente, y los datos obtenidos están a favor de la existencia de polímero en el interior de las zeolitas. La zeolita que contenía el poli(dietinilbenceno) encapsulado se estudió además mediante la técnica de destello láser. Así se ha podido constatar que, tras la irradiación de la muestra, el polímero cede un electrón (posiblemente en un proceso mediado por el esqueleto estructural de la zeolita), para dar lugar a la formación del polarón correspondiente, como se infiere del largo tiempo de vida de la especie transiente y de su insensibilidad a la presencia de O<sub>2</sub>. Desde este punto de vista, el PDEB se comporta de manera análoga al PPV y sus derivados.

### 8.7. Referencias.

- 
- [<sup>1</sup>] D. Cardin, S. P. Constantine, A. Gilbert, A. K. Lay, M. Alvaro, M. S. Galletero, H. Garcia, F. Marquez. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3141.
- [<sup>2</sup>] M. Álvaro, B. Ferrer, H. García, A. Lay, F. Trinidad, J. Valenciano. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 577.
- [<sup>3</sup>] C. Pereira, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 705.
- [<sup>4</sup>] S. D. Cox, G. D. Stucky, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 710.
- [<sup>5</sup>] A. Zecchina, F. X. Llabrés i Xamena, C. Pazè, G. Turnes Palomino, S. Bordita, C. Otero Areán, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 1228.
- [<sup>6</sup>] F. Trinidad, Sociedad Española del Acumulador Tudor S. A., Laboratorio de Investigación, Guadalajara, comunicación personal.
- [<sup>7</sup>] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3947.

**CAPÍTULO IX**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

**ELECTROQUÍMICA DE**

**POLI(TIENILACETILENO) ENCAPSULADO EN**

**ZEOLITA Y**

---

<b>9.1. Introducción .....</b>	<b>135</b>
<b>9.2. Preparación y caracterización de la muestra .....</b>	<b>138</b>
<b>9.3. Caracterización electroquímica de la muestra .....</b>	<b>140</b>
<b>9.4. Conclusiones .....</b>	<b>146</b>
<b>9.5. Referencias .....</b>	<b>147</b>



## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLI(TIENILACETILENO) ENCAPSULADO EN ZEOLITA Y.

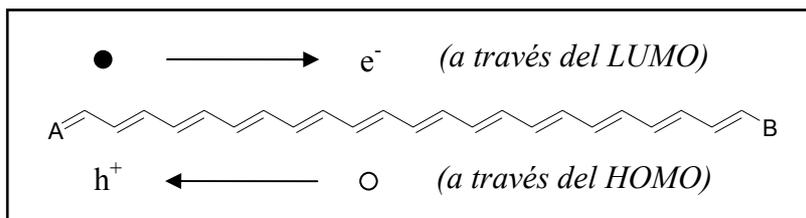
---

### 9.1. Introducción.

Para la elaboración de dispositivos en nanotecnología, y en particular sistemas optoelectrónicos, es de gran interés poder disponer de materiales que simultáneamente presentan mecanismos eficientes de transporte de huecos y de electrones. En este contexto, los polímeros orgánicos conductores, y entre ellos los derivados del poliacetileno, exhiben propiedades eléctricas conductoras y unos potenciales de oxidación y reducción tan bajos que los hacen ser candidatos ideales para almacenamiento de energía en baterías y para capas conductoras inyectoras de huecos y/o electrones.<sup>1,2</sup> Numerosos grupos de investigación han descrito la síntesis y propiedades de estos polímeros conductores, lo que culminó en la concesión del Premio Nóbel de Química en el año 2000 “*Por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores*”.<sup>3</sup> La estructura de dobles enlaces conjugados determina que existan orbitales moleculares con densidad electrónica a lo largo de toda la cadena de polímero lo que permite la deslocalización de la carga a lo largo del *conductor* molecular (*molecular wire*) haciendo posible el transporte tanto de huecos positivos como de electrones negativos desde un extremo al otro del polímero (*Esquema 9.1*).<sup>2,4</sup>

En realidad, esta es una descripción demasiado simplificada del fenómeno de conducción en polímeros conductores. Cuando un electrón es abstraído del orbital HOMO de un polímero conjugado, la vacante creada en el HOMO (hueco positivo o catión radical) no se deslocaliza completamente como sería de esperar, sino que sólo se da una deslocalización parcial a varias unidades monoméricas, lo que provoca una deformación estructural de las unidades implicadas. El nivel energético asociado a este catión radical presenta un orbital enlazante desestabilizado, por lo que, posee una energía mayor que el

HOMO; es decir, es un nivel energético situado en el ancho de banda (“bandgap”) del polímero. A este catión radical parcialmente deslocalizado a varias unidades monoméricas se le denomina polarón (nombre que deriva de que la especie se estabiliza polarizando el medio que lo rodea).



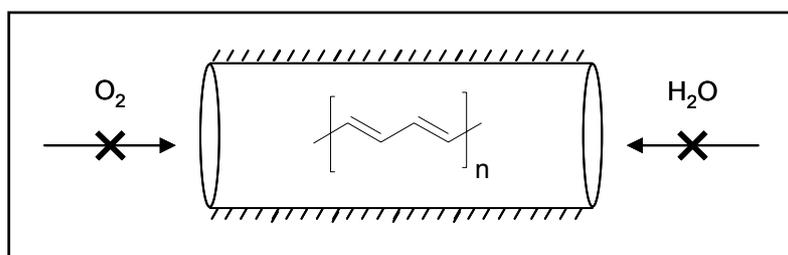
Esquema 9.1. Mecanismo simple del transporte electrónico entre extremos conectados por una cadena de poliacetilenos que actúa como conductor molecular.

El estudio electroquímico de estos materiales es de gran ayuda para poder entender sus propiedades conductoras, ya que permite determinar los niveles energéticos de la banda de valencia (HOMO) y de la banda de conducción (LUMO) de su sistema de orbitales  $\pi$  deslocalizados, los cuales se correlacionan con los potenciales de oxidación y de reducción del polímero. Igualmente se puede establecer electroquímicamente, la separación energética (“bandgap”) entre estos niveles y que se corresponde con las transiciones electrónicas que aparecen en el espectro óptico.

El uso de polímeros conductores basados en el poliacetileno en la elaboración de dispositivos electrónicos presenta, sin embargo, dos limitaciones principales: 1) para que los sistemas sean eficientes es necesario que los procesos de pérdida o ganancia de electrones que pueden iniciarse tanto por vía fotoquímica, electroquímica o química se produzcan a potenciales bajos; y 2) es necesario que el proceso de transferencia electrónica ocurra reversiblemente sin que tengan lugar reacciones químicas que produzcan la degradación del polímero, de manera que los procesos de carga/descarga puedan tener lugar repetidamente. Con respecto a este último punto debido a la gran reactividad de los dobles enlaces en general y de los dobles enlaces conjugados en particular es necesario aumentar la estabilidad del poliacetileno. Además, la reactividad del polímero conjugado neutro se ve aumentada por el hecho de que se producen fenómenos redox y que aparecen especies con

cargas que son más reactivas. Por todo ello, se han planteado diversos métodos para aumentar la estabilidad de especies cargadas de poliacetilenos, incluyendo el empleo de derivados con grupos dadores de electrones que disminuyan la reactividad de especies positivas o la encapsulación del polímero en sólidos microporosos.

Con respecto a la segunda metodología nuestro grupo de investigación describió en el año 2001 la preparación del poliacetileno encapsulados en el interior de zeolitas<sup>5</sup> y aluminosilicatos mesoporosos tipo MCM-41.<sup>6</sup> El objetivo que se perseguía era conseguir que la encapsulación de estos polímeros en el interior de matrices rígidas aumentase su estabilidad química y electroquímica haciendo posible desarrollar aplicaciones del polímero conjugado. Igualmente se prepararon derivados simples conteniendo sustituyentes alquilo y fenilo (*Esquema 9.2*).<sup>5</sup>

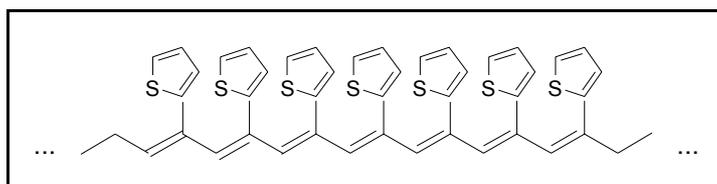


*Esquema 9.2. Encapsulación de poliacetileno en el interior de los microporos de zeolita y el efecto de protección del mismo frente a reacciones con  $O_2$  y  $H_2O$ .*

Sin embargo, los materiales híbridos basados en la encapsulación de poliacetilenos en el interior de sólidos micro/mesoporosos que se han preparado hasta el momento poseen potenciales redox superiores a +1.5 V (frente al electrodo estándar AgCl/Ag),<sup>6</sup> por lo que durante el proceso electroquímico de oxidación se produce la destrucción masiva de la conjugación; hasta el momento no se ha conseguido todavía mediante la metodología de encapsulación del polímero que los procesos redox sean electroquímicamente reversibles.

En este Capítulo describiremos la síntesis y las propiedades electroquímicas de un derivado del poliacetileno, el poli(tienilacetileno) encapsulado en zeolita Y, al que denominaremos de ahora en adelante PTA@Y. El material resultante combina un bajo

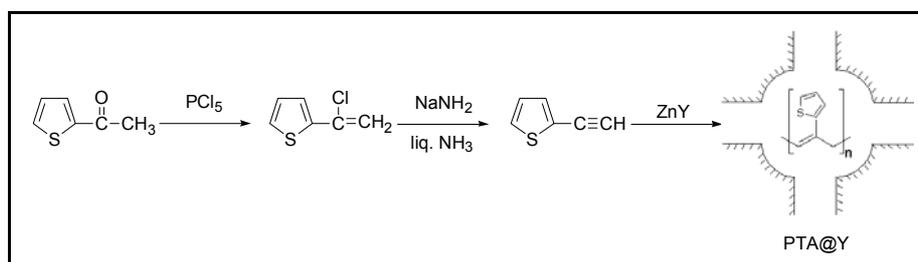
potencial de oxidación y una elevada estabilidad del correspondiente catión-radical que deriva de la presencia de sustituyentes tienilo con una alta capacidad de dar densidad electrónica a la cadena poliénica.<sup>7</sup> A la estabilidad que resulta de la presencia de sustituyentes adecuados se añade el papel de las zeolitas cuya estructura rígida protege al polímero frente al ataque de agentes externos, y particularmente del oxígeno y el agua.<sup>8</sup> El material resultante (PTA@Y) exhibe una respuesta electroquímica reversible bien definida.



Esquema 9.3. Estructura del poli(tienilacetileno) (PTA).

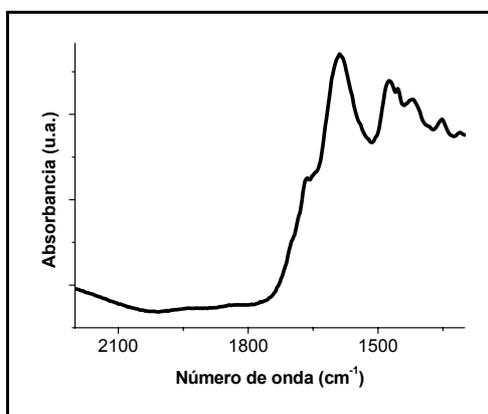
## 9.2. Preparación y caracterización de la muestra.

La preparación del PTA en el interior de la zeolita Y se llevó a cabo de forma análoga a la descrita en la bibliografía para la preparación de poliacetilenos en zeolitas y MCM-41.<sup>5</sup> Esta metodología consiste en partir del acetileno sustituido el cual se trata térmicamente en disolución con una zeolita intercambiada con Zn. En el caso del tienilacetileno el monómero se obtuvo a partir del 2-acetiltiofeno por cloración con  $\text{PCl}_5$ , seguida de una doble deshidrohalogenación catalizada por base. El Esquema 9.4. indica el procedimiento seguido para la síntesis del PTA@Y:



Esquema 9.4. Ruta de preparación del PTA@Y.

El contenido final de polímero en el material PTA@Y se determinó por análisis elemental de combustión, obteniéndose un 3.8 % en peso, que es un valor común para este tipo de polímeros en zeolitas. El hecho de que se produce la polimerización se puede demostrar firmemente mediante espectroscopía de IR. La *Figura 9.1* muestra el espectro de IR de la muestra PTA@Y autosoportada, registrado en celda sellada y a temperatura ambiente tras haber sometido la muestra a calentamiento a 100 °C y un vacío de  $10^{-5}$  Torr durante una hora. En este espectro IR se observa que la banda de triple enlace terminal, que en el monómero aparece a  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ , desaparece durante el tratamiento térmico. En su lugar se desarrolla una nueva banda de absorción en torno a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser atribuida a la presencia de dobles enlaces conjugados en el politienilacetileno.



*Figura 9.1. Región aromática del espectro de FT-IR del PTA@Y registrado a temperatura ambiente después de desgasificar la muestra a 100 °C bajo  $10^{-2}$  torr durante 1h (b).*

También la espectroscopia óptica está de acuerdo con el hecho de que la polimerización del monómero ha tenido lugar. Así, mientras que muestras del monómero tienilacetileno no presentan ninguna banda de absorción por encima de 350 nm, tras efectuar la polimerización la muestra de PTA@Y se vuelve negra, hecho que es indicativo de que la absorción óptica se extiende a gran parte de la zona del visible. La *Figura 9.2* presenta el espectro de absorción de la muestra PTA@Y.

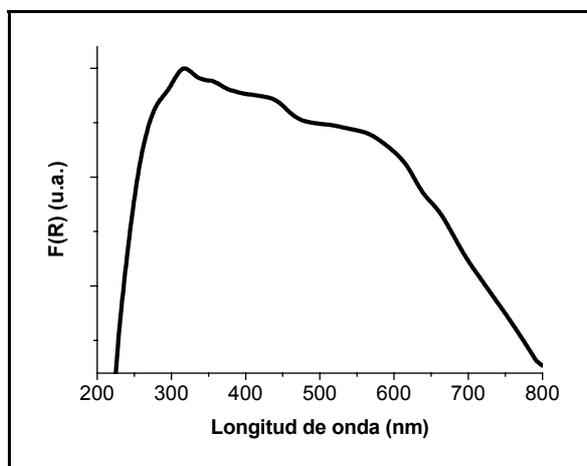


Figura 9.2. Espectro UV-Vis registrado por la técnica de reflectancia difusa (representado como la función Kubelka-Munk de la reflectancia) de PTA@Y.

### 9.3. Caracterización electroquímica de la muestra.

Los voltamperogramas cíclicos de la muestra PTA@Y se midieron en acetonitrilo empleando 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> como electrolito. La Figura 9.3 muestra un voltamperograma representativo para la muestra PTA@Y. Estos voltamperogramas presentan un pico prominente de oxidación a +1.44 V (frente a AgCl/Ag), acoplado en el subsiguiente barrido catódico con un pico de reducción bien definido a +0.85 V, y seguidos por picos de reducción solapados a -1.20 y -1.50 V.

El pico de oxidación principal puede atribuirse<sup>9,10</sup> a un proceso de oxidación monoelectrónica, lo que hemos atribuido a la formación del polarón del PTA localizado principalmente en la cadena poliénica. Este proceso iría acoplado a la coadsorción de aniones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> provenientes del electrolito o a la desorción de cationes Na<sup>+</sup> compensadores de carga desde la zeolita hasta la disolución para asegurar la electroneutralidad del sistema. El Esquema 9.5 ilustra los procesos electroquímicos que ocurren en la muestra PTA@Y.

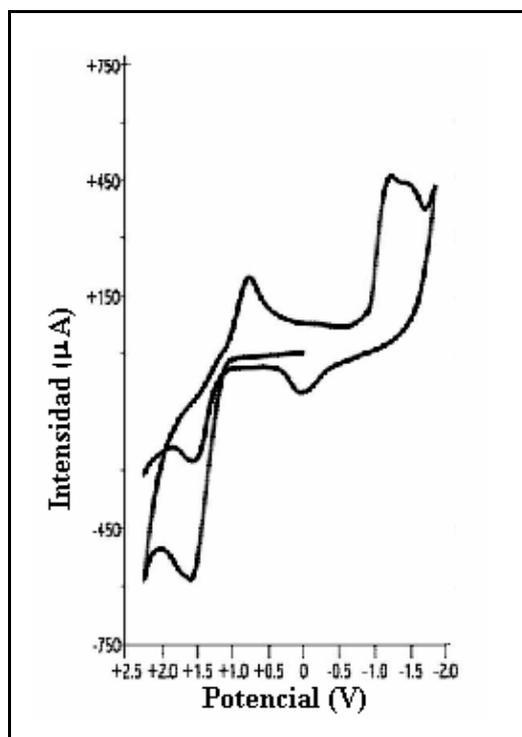


Figura 9.3. Voltamperograma cíclico de la muestra PTA@Y

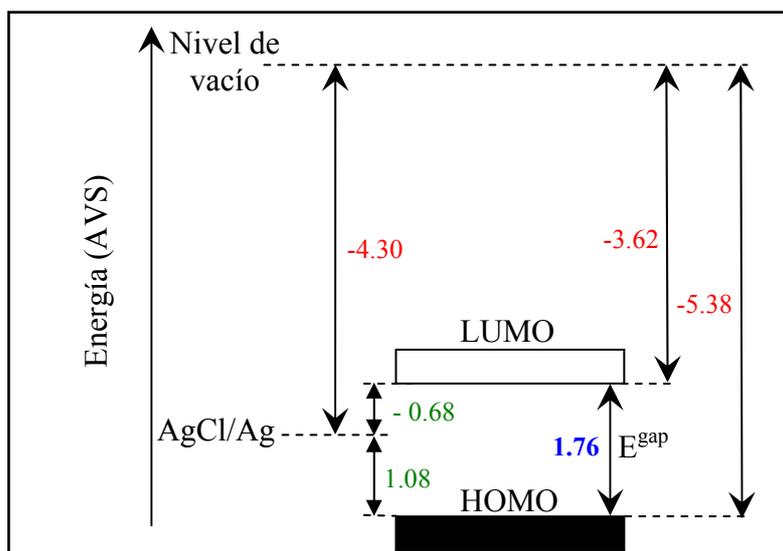
A partir de los voltamperogramas cíclicos, es posible inferir la posición del nivel superior de la banda de valencia ( $E^{\text{HOMO}}$ ) y del nivel inferior de la banda de conducción ( $E^{\text{LUMO}}$ ), así como el “bandgap” electroquímico ( $E^{\text{gap}}$ ) para la muestra PTA@Y, tal y como se ilustra en el Esquema 9.5. Para ello se determinan en primer lugar los valores de potencial umbral ( $E^{\text{ONSET}}$ ) de los picos de oxidación y reducción en los voltamperogramas, estando estos valores relacionados con los orbitales HOMO y LUMO del polímero, y se corrigen estos valores para referirlos a la escala absoluta de potencial en el vacío (AVS, *Absolute Vacuum Scale*). El “bandgap” electroquímico se calcula entonces simplemente como la diferencia energética entre los dos valores obtenidos para  $E^{\text{HOMO}}$  y  $E^{\text{LUMO}}$ . Los potenciales umbral  $E^{\text{ONSET}}$  (referidos al electrodo AgCl/Ag) se pueden calcular gráficamente a partir de los voltamperogramas cíclicos, y se definen como el valor de potencial obtenido en la intersección de la recta tangente a la curva en el punto de inflexión

del pico considerado y la línea base del voltamperograma. Tomando un valor de -4.75 eV, que representa el nivel de energía del ferroceno en el vacío y 0.45 V como potencial del par ferroceno/ferroceno frente a AgCl/Ag, los valores de  $E^{\text{HOMO}}$  y  $E^{\text{LUMO}}$  se pueden obtener mediante la fórmula:

$$E^{\text{HOMO}} = [-(E^{\text{ONSET}}(\text{HOMO}) - 0.45) - 4.75] \text{ eV}$$

$$E^{\text{LUMO}} = [-(E^{\text{ONSET}}(\text{LUMO}) - 0.45) - 4.75] \text{ eV}$$

Siguiendo este procedimiento, y para valores de  $E^{\text{ONSET}}(\text{HOMO}) = 1.08 \text{ eV}$  y  $E^{\text{ONSET}}(\text{LUMO}) = -0.68 \text{ eV}$ , se obtuvieron los siguientes valores:  $E^{\text{HOMO}} = -5.38 \text{ eV}$ ,  $E^{\text{LUMO}} = -3.62 \text{ eV}$  y  $E^{\text{gap}} = 1.76 \text{ eV}$  (AVS).



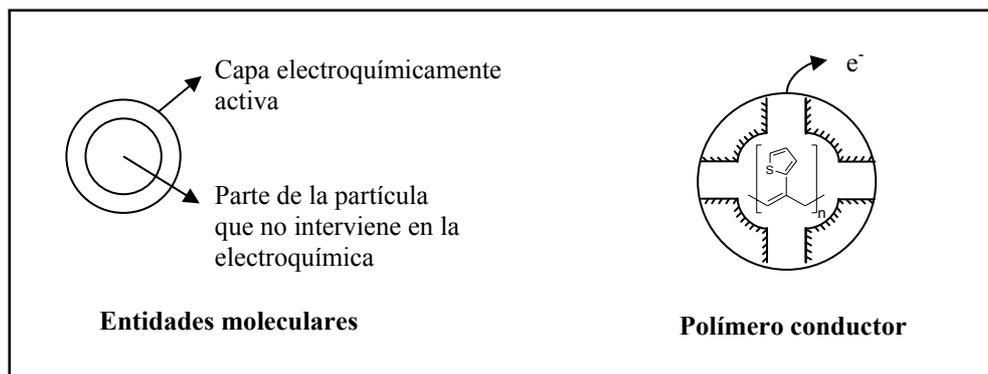
Esquema 9.5. Niveles energéticos del PTA@Y. Los números en rojo están referidos a la escala absoluta de potencial en el vacío; los números en verde corresponden a los valores de  $E^{\text{ONSET}}$  y se refieren al electrodo de AgCl/Ag. El valor de  $E^{\text{gap}}$  se ha indicado en azul.

La cantidad neta de carga que pasa durante el paso de oxidación, definida como el área bajo los picos voltamétricos, se determinó para un electrodo conteniendo 0.20 mg de PTA@Y, y se obtuvo un valor de 1250  $\mu\text{C}$ . Teniendo en cuenta que la muestra contiene un 3.8 % en peso de carbono (según datos de su análisis elemental), lo que corresponde a una concentración de  $7.9 \cdot 10^{-7}$  moles de monómero/mg de zeolita, la cantidad de carga neta que pasa a través del material equivale a 0.18 moles de electrones/mol de monómero. Este resultado indica que una proporción significativa (aprox. 20 %) del polímero encapsulado en la zeolita es electroactivo. Este valor es significativamente elevado y contrasta claramente con los valores típicos obtenidos para especies moleculares discretas encapsuladas en zeolitas, en los que normalmente menos del 1% de las moléculas adsorbidas son electroactivas.<sup>11</sup>

Existe en la literatura una controversia acerca de si es posible o no obtener respuesta electroquímica de huéspedes encapsulados en el interior de zeolita. Puesto que los procesos electroquímicos de oxidación y/o reducción llevan asociados el ingreso o la salida de iones de compensación que acompañan a la transferencia eléctrica desde o hacia el electrodo de trabajo, la migración del electrolito limita la profundidad a la que puede llegar el fenómeno electroquímico. En general se admite que dado que únicamente un pequeñísimo porcentaje de moléculas huésped presentan respuesta electroquímica, es porque esta corresponde a la población de huésped en la superficie exterior o en una capa muy superficial de la partícula.

Sin embargo, toda la información bibliográfica acerca de la localización de huéspedes electroactivos se basa en el estudio de moléculas individuales encapsuladas en zeolitas. Nuestro caso del PTA@Y difiere de los estudios anteriores en que se trata de un polímero conductor que no se puede acomodar en una única cavidad de la zeolita sino que idealmente habrá cadenas, uno de cuyos extremos se encuentra en la superficie externa mientras que el otro pueda estar en el interior de la partícula a muchas supercajas de distancia de la superficie externa. En un sistema como éste se podría pensar que la abstracción de un electrón en la superficie externa podría transmitirse por conducción eléctrica a profundidades mayores debido a la conductividad del polímero. Por ello podría ser que la cantidad de material orgánico encapsulado que puede actuar en los fenómenos electroquímicos sea mucho mayor que en los sistemas descritos hasta ahora. Este parece ser

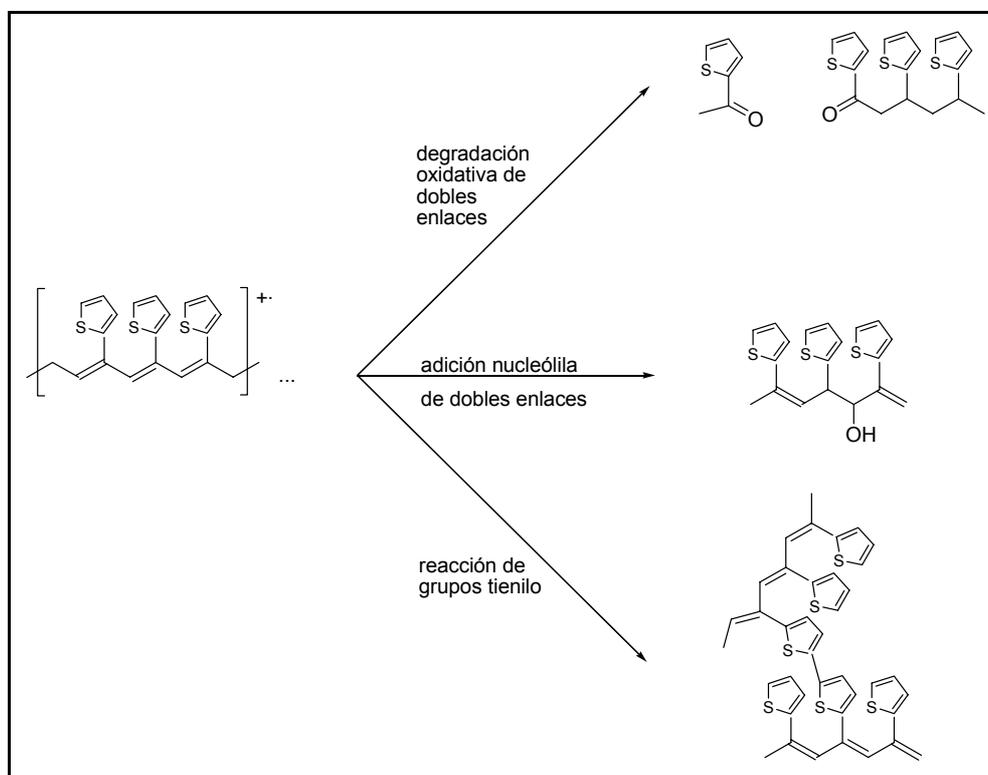
el caso de la muestra PTA@Y donde el porcentaje de material orgánico electroactivo es significativamente superior al que cabría esperar en base a los precedentes bibliográficos. El *Esquema 9.6* resume la influencia de la conductividad en la respuesta electroquímica de huéspedes encapsulados.



*Esquema 9.6. Influencia de la conductividad eléctrica en la respuesta electroquímica de huéspedes encapsulados.*

La oxidación electroquímica del poli(tienilacetileno) encapsulado en la zeolita Y exhibe una reversibilidad notable como se deduce de los datos de voltametría obtenidos con corriente alterna con perfil de onda cuadrada (Square-Wave Voltametry, SQWV). Este tipo de voltametría proporciona picos redox más definidos aumentando la relación señal/ruido y disminuyendo las corrientes de fondo. De acuerdo con la voltametría cíclica convencional mostrada en la *Figura 9.3* mediante la técnica de SQWV se observan componentes catódicos y anódicos de la corriente bien definidos (medidas al final de los pulsos directo e inverso de la corriente) para el proceso de oxidación a +1.4 V, lo que demuestra el carácter reversible del proceso electroquímico.<sup>12</sup> Merece ser recordado que en las voltametrías de los poliacetilenos encapsulados en zeolitas descritas hasta ahora todos los picos observados han sido irreversibles,<sup>10,13</sup> lo que indica la descomposición del polímero (debido a procesos como por ejemplo, la adición oxidativa irreversible de moléculas de H<sub>2</sub>O en el esqueleto poliénico). En vista de la reversibilidad del comportamiento electroquímico del poli(tienilacetileno) encapsulado en zeolita Y, puede descartarse la existencia de procesos

de degradación y atrapamiento del polarón por agua u otros agentes nucleófilos, que podrían dar lugar entre otros a productos de entrecruzamiento, por acoplamiento  $\alpha,\alpha'$  o  $\alpha,\beta$  entre grupos tieneno, a oxidación degradativa de la cadena poliénica o a la adición de nucleófilos a los dobles enlaces (Esquema 9.7).<sup>14</sup> Tal y como se ha comentado en la Introducción este resultado experimental mostrando la reversibilidad de los procesos redox puede entenderse como una consecuencia directa de los impedimentos estéricos y restricciones espaciales impuestos por la estructura rígida de la matriz zeolítica, que por un lado estabilizan los cationes radicales del polímero conductor mediante interacciones electrostáticas y, por otro, evita que puedan darse reacciones cruzadas entre polarones.



Esquema 9.7. Posibles reacciones del PTA en estado polarón que conducen a una merma de las propiedades del polímero.

#### **9.4. Conclusiones.**

A la vista del comportamiento electroquímico y de la reversibilidad del proceso redox, cabe concluir que el material PTA@Y es prometedor para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de carga tales como baterías y pilas electroquímicas. Comparando con el poliacetileno encapsulado en zeolita Y o algunos de sus derivados, el potencial de pico para la muestra PTA@Y se ha reducido significativamente en un valor en torno a los 0.6 V.<sup>6</sup> Esta reducción sustancial en el potencial del pico de oxidación hace que por un lado sea el polímero PTA sea fácilmente oxidable y por otro que los estados con carga no sean tan reactivos ya que se requiere menor potencial para su formación. El desarrollo de sistemas de almacenamiento de carga requeriría sin embargo que el contenido de polímero de la zeolita estuviera en torno a 25 % o superior<sup>15</sup> y que todo el material orgánico fuera activo electroquímicamente. Por consiguiente, aunque el material PTA presenta un avance respecto al poliacetileno sin sustituir es evidente que todavía se está lejos de una aplicación real en sistemas de almacenamiento de carga. Una posibilidad para lograr estos objetivos sería el empleo como matriz de aluminosilicato mesoporoso MCM-41 donde el volumen de poro es sustancialmente mayor que en la zeolita.

## 9.5. Referencias.

- 
- [1] T. Nagatomo, H. Kakehata, C. Ichikawa, O. Omoto, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132*, 1380.
- [2] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 1013.
- [3] A. J. Heeger; A. G. Macdiarmid, H. Shirakawa. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2574.
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [5] D. J. Cardin; S. P. Constantine, A. Gilbert, A. Lay; M. Alvaro, M. S. Galletero, H. García, F. Márquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3141.
- [6] M. Álvaro, B. Ferrer, H. García, A. Lay, F. Trinidad, J. Valenciano, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 577.
- [7] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 711.
- [8] H. Garcia, H. D. Roth, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3947.
- [9] C. A. Bessel, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 1148.
- [10] A. Doménech. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *104*, 20471.
- [11] A. Doménech, P. Tormentín, H. Garcia, M. J. Sabater *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 574.
- [12] M. Lovric, F. Scholz; (Eds), en *Electroanalytical Methods*, Springer, Berlin, **2002**, 111.
- [13] K. H. Dietz, F. Beck, *F. J. Appl. Electrochem.*, **1985**, *15*, 159.
- [14] P. García, J. M. Pernaut, V. Witgens, P. Valat, F. Gaunier, D. Delabouglise *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 513.
- [15] F. Trinidad, Sociedad Española del Acumulador Tudor S. A., Laboratorio de Investigación, Guadalajara, comunicación personal.



## CAPÍTULO X

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

<b>10.1. Técnicas de caracterización</b> .....	149
<b>10.1.1. Análisis químico</b> .....	149
<b>10.1.2. Análisis termogravimétrico acoplado a             análisis térmico diferencial</b> .....	149
<b>10.1.3. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno</b> .....	150
<b>10.1.4. Difracción de Rayos-X</b> .....	151
<b>10.1.5. Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C</b> .....	151
<b>10.1.6. Espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C en estado sólido             por polarización cruzada (CP)</b> .....	151
<b>10.1.7. Espectroscopía Ultravioleta Visible de reflectancia difusa</b> .....	151
<b>10.1.8. Espectroscopía IR</b> .....	152
<b>10.1.9. Espectroscopía Raman</b> .....	153
<b>10.1.10. Resonancia de espín electrónico</b> .....	154
<b>10.1.11. Medidas Electroquímicas</b> .....	154
<b>10.1.12. Fotoluminiscencia en estado estacionario</b> .....	155
<b>10.1.13. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo</b> .....	155

---

10.1.14. Fotólisis de Destello Láser .....	156
10.1.15. Microscopía electrónica de barrido .....	156
10.1.16. Microscopía electrónica de transmisión .....	157
10.1.17. Espectroscopía de emisión de molécula única .....	157
<b>10.2. Procedimientos de síntesis .....</b>	<b>159</b>
10.2.1. Encapsulación del PPV en zeolitas NaX y NaY .....	159
10.2.2. Encapsulación del dMeOPPv en montmorillonita .....	160
10.2.3. Encapsulación de PNV, PHPV y POPV en MCM-41 .....	161
10.2.4. Síntesis de esferas huecas organosilíceas .....	161
10.2.5. Encapsulación del PNV en esferas huecas .....	162
10.2.6. Encapsulación del PEDOT en zeolita NaX, NaY e ITQ-2 .....	162
10.2.7. Encapsulación del PDEB, PENaf y PEFé en zeolita NaX .....	163
10.2.8. Síntesis del tienilacetileno .....	164
10.2.9. Encapsulación del poli(tienilacetileno) en zeolita NaY .....	165
10.2.10. Preparación de celdas para medidas de electroluminiscencia y de conductividad .....	
<b>10.3. Referencias .....</b>	<b>167</b>

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

---

### **10.1. Técnicas de caracterización.**

#### **10.1.1. Análisis químico.**

El análisis químico se emplea para identificar y cuantificar la composición química de una sustancia. Los análisis elementales cuantitativos de combustión de C, H y N se llevaron a cabo en un analizador elemental Fisons EA 1108 CHNS-O. Para el análisis químico elemental de otros elementos, se disolvieron cantidades conocidas de la muestra calcinada a 50 °C en HF concentrado conteniendo unas gotas de ácido nítrico y el líquido resultante se analizó por espectroscopía de absorción atómica cuantitativa, utilizando patrones de calibración y empleando un equipo Varian-Spectra A-10 PLUS.

#### **10.1.2. Análisis termogravimétrico acoplado a análisis térmico diferencial.**

El análisis termogravimétrico acoplado a la calorimetría de barrido diferencial permite determinar y relacionar entre sí la pérdida de peso durante el calentamiento de la muestra a temperatura programada (análisis termogravimétrico-TG) con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos que lo acompañan (análisis diferencial-DSC). De esta manera, se diferencian las pérdidas de peso asociadas a la desorción del agua (proceso endotérmico) de las debidas a la descomposición del material orgánico adsorbido (proceso exotérmico).

Los correspondientes análisis se llevaron a cabo en una termobalanza Netzsch STA 409 EP, equipada con crisoles de platino sin tapa para la colocación de las muestras y un termopar de tipo S (Pt 10% Rh-Pt). Se empleó un rango de temperaturas entre 25 y 800 °C con un flujo de aire seco de 10 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Como referencia inerte se utilizó caolín (calcinado previamente a 1100 °C). En todas las medidas se utilizaron ~ 20 mg de muestra y la misma cantidad de caolín.

### 10.1.3. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) se utilizan para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos. La determinación de la superficie específica se ha realizado mediante el método de la isoterma BET, desarrollado por Brunauer, Emmer y Teller a finales de los años 30, a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Las medidas se realizaron en un equipo ASAP 2010 Micromeritics. En esta técnica, la fisisorción del nitrógeno sobre la superficie del sólido poroso se usa para calcular la superficie total del sólido.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

En esta expresión,  $V$  es el volumen de gas adsorbido a la presión relativa  $P$ ,  $V_m$  es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa,  $P_0$  es la presión de vapor saturado del gas y  $C$  es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida.  $V_m$  se calcula a partir de la isoterma. Una vez que se ha determinado  $V_m$ , el área superficial de la muestra ( $A_s$ ) puede calcularse mediante la siguiente expresión donde  $N_a$  es el número de Avogadro y  $\sigma$  la superficie que ocupa la molécula de N<sub>2</sub> (0.162 nm<sup>2</sup>):

$$A_s = \frac{V_m}{22414} \cdot N_a \cdot \sigma$$

Para la determinación del volumen y de la distribución de tamaños de poro, se aplicó el método de Barret-Joyner y Halenda (BJH).<sup>1</sup>

#### 10.1.4. Difracción de Rayos-X.

Los difractogramas de Rayos X de las muestras en polvo se registraron utilizando un difractómetro PHILIPS X'PERT PW 3719 equipado con un monocromador de grafito, rendijas automáticas, portamuestras giratorio y un detector de centello. Para registrar los difractogramas se utilizó la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $CuK_{\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ) trabajando a 40 KV y a 30 mA. La velocidad angular del goniómetro fue de  $0.02^{\circ}\cdot s^{-1}$ , y el intervalo usual de barrido fue de  $2\theta = 2-40^{\circ}$ .

#### 10.1.5. Espectroscopía de RMN de $^1H$ y $^{13}C$ .

Los espectros de RMN de muestras en disolución se registraron en un espectrofotómetro Bruker AV-300 de 300 MHz, utilizando disolventes deuterados de diferente naturaleza y como patrón interno tetrametilsilano (TMS). Los valores de desplazamiento químico  $\delta$  se indican en la escala de ppm y los valores de acoplamiento en Hz.

#### 10.1.6. Espectroscopía de RMN $^{13}C$ en estado sólido por polarización cruzada (CP).

El desarrollo de técnicas de alta resolución en RMN, junto con la polarización cruzada (CP-NMR) y la rotación en ángulo mágico (MAS-NMR) han permitido aplicar esta espectroscopía al campo de las zeolitas. Los espectros de RMN de  $^{13}C$  CP/MAS se realizaron en un espectrómetro de RMN para estado sólido, Bruker AV-400, operando a 100.6 MHz, sonda BL7 mm y una frecuencia de giro de 5 KHz. Los tiempos de contacto de polarización cruzada fueron establecidos en 5 ms, con un período entre pulsos de 3 s.

#### 10.1.7. Espectroscopía Ultravioleta Visible de reflectancia difusa.

La absorción de energía electromagnética en la región UV-vis, que corresponde a la zona del espectro electromagnético comprendida entre 200 y 800 nm, se debe a las transiciones de los electrones con cambio de su nivel energético. Esta técnica ofrece

información sobre la distribución de los electrones en la molécula (espectro electrónico) que está relacionada con la estructura molecular.

Las medidas de espectroscopía por reflectancia difusa UV-Vis de las muestras sólidas opacas se realizaron en un espectrofotómetro Varian Cary 5. El estudio por reflectancia difusa de los sólidos opacos se realizó utilizando un accesorio Praying Mantis, obteniéndose espectros cuya intensidad viene expresada en unidades de reflectancia (R) en tanto por cien, tomando como 100% la reflectancia del BaSO<sub>4</sub> en todo el rango de longitudes de onda. El espectro de absorción se obtiene representando 1/R, o bien la función Kubelka-Munk ( $F(R) = (1-R)^2/2R$ ), frente a la longitud de onda.

Las medidas de espectroscopía UV-Vis de las muestras orgánicas en disolución se realizaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2101 PC utilizando cubetas de cuarzo y ajustando el cero de absorción con el disolvente puro.

#### **10.1.8. Espectroscopía IR.**

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Esta técnica es muy útil para la caracterización de zeolitas ya que permite obtener información estructural de los sólidos y además proporciona información sobre la naturaleza de las moléculas orgánicas adsorbidas. La región del espectro infrarrojo (4000-400 cm<sup>-1</sup>) se puede dividir en tres zonas, cada una de las cuales proporciona una información diferente:

- Zona comprendida entre 1300-400 cm<sup>-1</sup>: En esta región la red de la zeolita presenta vibraciones características, lo cual nos permite obtener información estructural sobre la zeolita.<sup>2</sup>
- Zona comprendida entre 2500-1300 cm<sup>-1</sup>: En esta zona aparecen las bandas correspondientes a vibraciones en los enlaces de moléculas orgánicas adsorbidas.
- Zona comprendida entre 4000-2900 cm<sup>-1</sup>: Los distintos grupos OH presentes en la estructura de las zeolitas dan lugar a bandas características en esta región.<sup>2</sup> También aparecen en esta región los enlaces C-H y N-H que pueda presentar el huésped orgánico.

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 710. Las muestras de compuestos orgánicos puros se prepararon en pastilla de bromuro potásico. Las muestras que contienen materia orgánica adsorbida en silicato ó zeolita se prepararon en pastillas autosoportadas (10 mg) mediante compresión del polvo de zeolita a  $1 \text{ Ton} \times \text{cm}^2$  durante 1-2 min. En este último caso, los espectros de FT-IR se registraron a temperatura ambiente en una celda de alto vacío con ventanas de  $\text{CaF}_2$ . A continuación, las muestras fueron tratadas sucesivamente a 100, 200 y 300 °C, a vacío de  $10^{-2}$  Pa durante períodos de 1 hora. Los valores de los datos de IR corresponden a los máximos de absorbancia de las bandas más características de los compuestos.

#### **10.1.9. Espectroscopía Raman.**

La Espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica espectroscópica que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruktiva.

Los espectros de Raman se registraron en un espectrofotómetro Renishaw Invia Raman Microscope midiendo la emisión a  $180^\circ$ , utilizando celdas de cuarzo y tomando el espectro de la luz blanca como referencia. Para la excitación de las muestras se utilizó la línea 785 nm de un láser de diodo refrigerado por aire Renishaw (HPNIR) con un detector CCD refrigerado por Peltier. La potencia del láser sobre las muestras fue de 15 ó 30 mW. La resolución espectral fue de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y el número de acumulaciones osciló entre 800 y 4000, con tiempos de registro variando entre 30 min y 2 h.

#### 10.1.10. Resonancia de espín electrónico.

El EPR es una técnica espectroscópica en la que a la muestra se le aplica una energía constante (en la región de las microondas:  $9.47 \text{ GHz} = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ , unas 1000-10000 veces menor que en IR) y para producir la separación de los niveles se aplica un campo variable hasta que se produce la transición. Si en UV-Vis e IR las energías corresponden a transiciones entre niveles electrónicos y vibracionales, en EPR la energía es tan pequeña que tan solo es capaz de producir excitaciones entre los distintos niveles de un espín electrónico. El número cuántico ( $s = 1/2$ ) de un electrón tiene dos componentes según el eje z que llamamos  $m_s = + 1/2$  y  $m_s = -1/2$  (giro en un sentido o en el otro, según el modelo clásico). La única diferencia de la técnica EPR es que la energía que se aplica es constante y lo que se hace es ir separando los niveles aplicando campo magnético hasta que se produzca la transición (por el efecto Zeeman los niveles electrónicos se desdoblan en presencia de un campo magnético). Esto sólo ocurre cuando hay electrones desapareados y por eso esta técnica sólo se aplica para sustancias paramagnéticas (radicales, iones de metales de transición, con electrones desapareados,...).

Los espectros se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando un espectrofotómetro Bruker E500 ELEXSYS utilizando 1, 1-difenil-2-picril-hidracilo (DPPH,  $g = 2.0036$ ) como patrón estándar.

#### 10.1.11. Medidas Electroquímicas.

Las voltametrías cíclicas y voltametrías de pulso diferencial se llevaron a cabo en el *Departamento de Química Analítica* de la *Universidad de Valencia*, empleando celdas de electrodo convencional. Las voltametrías cíclicas se midieron bajo atmósfera de Argon en un generador de onda triangular Newtronics 200P y un potencióstato HQ 1000. Las voltametrías de pulso diferencial (DPVs) se obtuvieron con un instrumento BAS CV50W.

Los electrodos modificados de zeolita se prepararon como películas poliméricas siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.<sup>3</sup> Se depositó una dispersión de zeolita (10 mg) en acetona sobre la superficie del electrodo de grafito, dejando secar al aire a

temperatura ambiente. Una vez seco se adicionó una gota de disolución de Palaroid<sup>4</sup> 1372 (Rohm Hass) en acetona y el electrodo se secó superficialmente.

Los experimentos en disolución acuosa se realizaron con un electrodo de referencia AgCl (3M NaCl)/Ag. En los experimentos llevados a cabo en medios no acuosos (CH<sub>3</sub>CN o DMSO) se emplearon LiClO<sub>4</sub> (0.1 M), n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) y Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M) como sales de fondo. En las medidas realizadas en medios no acuosos se utilizó un electrodo de pseudoreferencia de platino (E=0.002 V vs AgCl/ Ag).

#### **10.1.12. Fotoluminiscencia en estado estacionario.**

Los espectros de emisión fluorescente y los espectros de excitación se realizaron en la región 250-800 nm en un espectrofluorímetro Photon Technology Internacional (PTI) LPS-220B provisto de una lámpara de xenón de 450 W de potencia.

Las medidas de las muestras sólidas se realizaron a temperatura ambiente en celdas de cuarzo Suprasil<sup>®</sup> de 2 milímetros de paso óptico formando un ángulo de 60° entre el haz de excitación luminoso y el detector. Todas las muestras se purgaron con una corriente de nitrógeno durante 15-20 minutos antes de realizar la medida. La comparación entre la intensidad de emisión de diferentes muestras se realizó registrando los espectros en las mismas condiciones consecutivamente.

#### **10.1.13. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo.**

Para los estudios de emisión resuelta en el tiempo se utilizó un espectrofluorímetro TimeMaster modelo TM-2/2003 provisto de una lámpara de hidrógeno con anchura de pulso de 1.8 nanosegundos. Para la escala de tiempos corta se requiere corregir el perfil del pulso de la lámpara. El primer fotón emitido por la muestra en cada pulso es registrado por el fotomultiplicador y da lugar a una cuenta en el canal de tiempos. El tiempo de retraso entre el pulso de excitación y la detección casual del primer fotón emitido por la muestra como consecuencia de la excitación es el objeto de la medida. Esta medición individual, que es por definición un parámetro estadístico, no da como resultado el tiempo de vida de la

muestra excitada. El perfil temporal de la emisión se logra sin embargo, por repetición del procedimiento de detección del primer fotón tras el pulso un número elevado de veces.

Por acumulación de la señal en diferentes canales temporales de acuerdo con el retraso, es posible construir una curva representativa de la desaparición de la luminiscencia. Para el proceso de los datos obtenidos se requiere un analizador multicanal con una interfaz a un ordenador. El resultado final es el análisis matemático realizado por un programa estadístico (Level 1 de EAI) que realiza un ajuste mono- o multiexponencial, dando finalmente un valor o valores cuya bondad de ajuste varía entre 1 y 5. Cada tiempo de vida viene acompañado por el correspondiente porcentaje relativo sobre el total de la medida

#### **10.1.14. Fotólisis de Destello Láser.**

El uso de láser pulsado UV o visible ha sido de gran utilidad en el estudio de especies de tiempo de vida corto ya que, además de su gran potencia y selectividad, son capaces de crear pulsos de luz ultracortos. Ello permite generar gran concentración de especies transitorias que pueden ser detectadas con ayuda de métodos adecuados de detección ultrarrápida. Este tipo de láser pulsado se pueden clasificar en función de la naturaleza de la fuente de excitación y de los componentes del sistema.

Los espectros de absorción de especies transitorias se realizaron utilizando un láser Nd-YAG, pudiéndose ajustar a las diferentes longitudes de onda 532, 355 y 266 nm mediante el empleo de dobladores o triplicadores de la frecuencia fundamental a 1064 nm. La longitud de onda seleccionada depende de la absorción de la muestra a estudiar. Para el registro de los datos se utilizó un osciloscopio digital Tektronix TDS640A que convierte la señal de salida del fotomultiplicador en una señal digital para procesarla con un programa de control adecuado programado en un ordenador.

#### **10.1.15. Microscopía electrónica de barrido.**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, dando información morfológica del material analizado. Las principales utilidades del SEM son la

alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Las muestras fueron caracterizadas por un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410 a 20 KV.

#### **10.1.16. Microscopía electrónica de transmisión.**

Las imágenes de microscopía electrónica y el análisis de distribución de tamaño presentados en este trabajo se obtuvieron por análisis de microscopía de transmisión electrónica utilizando un microscopio Philips-CM10 a 100 kV. Para la preparación de las muestras se depositó una gota de una suspensión del material en diclorometano sobre una rejilla de cobre (300 mesh) con un film de carbono.

#### **10.1.17. Espectroscopía de emisión de molécula única.**

La espectroscopía de molécula única<sup>5,6</sup> permite estudiar los procesos de emisión de una sola molécula (o en nuestro caso, de una sola cadena de polímero) dentro de un sistema heterogéneo de centros emisores de distinta naturaleza. Esto hace posible extraer valiosa información sobre el comportamiento individual del centro emisor, que de otra manera no es posible obtener si lo que se analiza es el comportamiento global y mediado del conjunto de emisores.

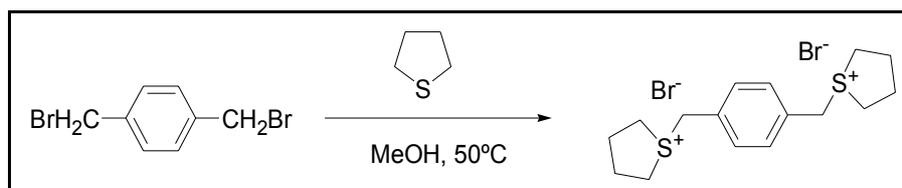
Las medidas de fluorescencia de muestras sólidas se realizaron en un microscopio confocal de barrido de fabricación propia en el *Departamento de Química* de la *Universidad Autónoma de Barcelona*. El dispositivo usado consta de un objetivo de elevada amplificación y apertura numérica (Olympus, 60X, NA=1.42) unido a una unidad de focalización de elevada precisión montada en disposición invertida (Olympus, BXFM). Esto permite focalizar el haz proveniente de un láser de diodo pulsado (Picoquant, LDH440,  $\lambda = 437$  nm, duración del pulso=70 ps, circularmente polarizado) sobre la muestra a estudiar (diámetro de la sección transversal del haz láser focalizado sobre la muestra  $\sim 210$  nm, densidad de potencia del haz láser focalizado= 4-5 kW/cm<sup>2</sup>). La fluorescencia emitida por la zona excitada de la muestra es recogida por el mismo objetivo ya mencionado, separada de la luz de excitación reflejada mediante un filtro dicróico (Omega, 500DRLP) y un filtro pasabanda (Omega, 510LP), y finalmente detectada en modo confocal sobre un fotodiodo de avalancha de elevada sensibilidad (Perkin-Elmer, SPCM-AQR-14). Los filtros utilizados permiten detectar toda la emisión fluorescente proveniente de la muestra para longitudes de onda mayores de 510 nm. Por otro lado, un fotodiodo de baja sensibilidad (Perkin-Elmer) es colocado sobre la muestra para medir la intensidad del haz láser transmitido. Para poder obtener imágenes de fluorescencia y transmisión, la muestra se halla montada sobre un escáner piezoeléctrico de 2 ejes con resolución nanométrica de la posición (Physik Instrumente, P-710). Con dicho escáner, típicamente se barren zonas de 10x10 o 20x20  $\mu\text{m}$  de la muestra, con una resolución de 256x256 píxeles y una velocidad de 1 ms/píxel. El movimiento del escáner así como el almacenamiento de las señales provenientes de los fotodiodos son controlados mediante un programa desarrollado en el entorno LabVIEW (National Instruments, versión 6.1).

Las muestras medidas en el microscopio de fluorescencia de barrido son preparadas por deposición y secado con aire comprimido de suspensiones del sólido de interés en agua (Scharlab, calidad HPLC) u otro disolvente adecuado, sobre portamuestras de vidrio previamente limpiados mediante calcinación en una estufa a 500°C durante 30 minutos, con el objetivo de eliminar cualquier tipo de impureza fluorescente. Las suspensiones de la muestra se preparan a bajas concentraciones ( $\sim 1$  mg/mL) y sometidas a sonicación durante 5 min, de manera que tras su deposición y posterior secado la concentración superficial de esferas sobre la muestra sea menor de 1 esfera/ $\mu\text{m}^2$ .

## 10.2. Procedimientos de síntesis.

### 10.2.1. Encapsulación del PPV en zeolitas NaX y NaY.

a) *Síntesis del bromuro de 1,4-fenileno-bis-(metileno-S-tetrahidrotiofenio).*



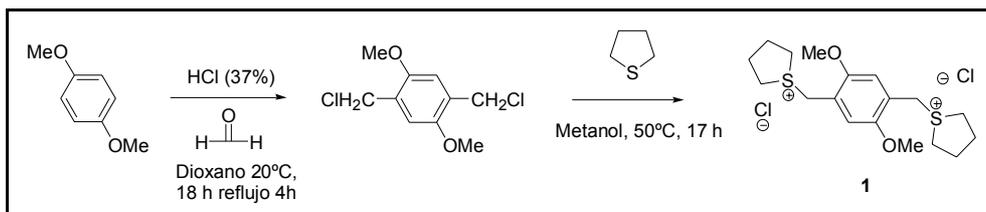
En un matraz de 250 mL y bajo atmósfera inerte se introducen 5 g de  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-p-xileno disuelto en 50 mL de metanol. Se añaden 8.72 mL del tetrahidrotiofenio y se deja agitando a 50 °C durante 48 h. Pasado este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden unos 100 mL de acetona seca (sobre tamiz molecular de 3 Å). El crudo de reacción se agita durante 1h 30' y se filtra. Al añadir la acetona se forma un precipitado blanco, obteniéndose un 80 % de producto<sup>7</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz; D<sub>2</sub>O) 7.51 (s, 4), 4.45 (s, 4), 3.38 (m, 8), 2.20 (m, 8).

b) *Obtención del PPV@NaX y PPV@NaY.*

Las zeolitas NaX y NaY se intercambiaron con una disolución acuosa de acetato de cesio 0.4 M a 80 °C. Según los datos de análisis elemental, los porcentajes de intercambio alcanzados fueron de un 45 y un 70% para las zeolitas X e Y, respectivamente. A continuación, la zeolita se somete a un tratamiento térmico de 500 °C durante 3 h. Seguidamente se prepara una disolución acuosa que contiene 75 g de la sal de sulfonio obtenida en el paso anterior en 5 mL de agua y se le añade a 250 mg de zeolita CsX o CsY intercambiada, la reacción se deja durante 7 h a reflujo. A continuación se filtra y se deja a vacío durante 24 h. Se observa un cambio de color en la zeolita de blanca a amarilla.

### 10.2.2. Encapsulación del dMeOPPV en montmorillonita.

a) Síntesis del cloruro de (2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)-bis-(metileno-S-tetrahidrotiofenio).



En un matraz de 500 mL se introducen ácido clorhídrico (37 %, 59 mL), formaldehído (39 %, 35 mL), 1,4-dimetoxibenzeno (14 g, 101.33 mmol) y dioxano (100 mL). La mezcla se agita a 20 °C durante 18 horas seguidas de 4 horas a reflujo. Al enfriarse la muestra se observa un precipitado correspondiente al 2,5-dimetoxi- $\alpha,\alpha'$ -dicloroparaxileno. La mezcla se filtró y el sólido se lava con metanol, obteniéndose un 75% de producto. Seguidamente, al producto de reacción, 2,5-dimetoxi- $\alpha,\alpha'$ -dicloroparaxileno (17.8 g, 75.77 mmol), se le añade tetrahidrotiofenio (33.5 mL, 380 mmol) y metanol seco (250 mL) observándose que el sólido se disuelve en unos 10 min. La disolución se calenta a 50 °C para favorecer el ataque nucleófilo del S del tetrahidrotiofenio y la eliminación del Cl (reacción  $S_N2$ ). Pasadas 17 h, se añade acetona seca a la mezcla para precipitar el producto deseado. La mezcla se filtra a vacío y se seca. Rendimiento del 55 % del producto deseado.<sup>7</sup>  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 7.09 (s, 2), 4.42(s, 4), 3.80 (s, 6), 3.39 (m, 8), 2.22 (m, 8).

b) Obtención del dMeOPPV@Montmorillonita.

La montmorillonita (1g) se intercambia con una disolución acuosa (10 mL) de acetato de cesio 0.4 M a 80 °C seguido de una calcinación a 500 °C. A continuación, la montmorillonita césica se somete a un tratamiento térmico de 500 °C durante 3 h para eliminar posibles restos de acetato. La incorporación del monómero en la montmorillonita se llevó a cabo agitando una solución del monómero (352 mg) en metanol (20mL) con la

arcilla (previamente sometida a tratamiento a 250 °C a vacío durante 3 h) (1g), manteniendo la agitación durante 6 h a 70 °C. Pasado este tiempo, la muestra se filtró y se sometió a extracción Soxhlet sólido-líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para eliminar el exceso de monómero que no hubiera quedado adsorbido. La polimerización del monómero para formar el polímero poli(2,5-dimetoxi-para-fenilenovinileno) se realizó calentando el sólido en un horno tubular a 200 °C bajo presión reducida durante 24 h. El progreso de la polimerización se puede observar visualmente, ya que la muestra cambia de color blanco-tostado a un color anaranjado intenso.

### **10.2.3. Encapsulación de PNV, PHPV y POPV en MCM-41.**

En un matraz de 25 mL de dos bocas se introducen 100 mg de MCM-41 pura sílice calcinada a 300 °C a vacío durante 3 horas. A continuación se deja enfriar a vacío el sólido mesoporoso. Por otra parte, se prepara una disolución del 2,6-bis(bromometil)naftaleno (15 mg, 0.047 mmol), correspondiente monómero, bien 1,4-bis(bromometil)-2,5-bis(hexiloxi)benceno (15 mg, 0.032 mmol) o 2,5-bis(bromometil)-1,4-bis(3',7'-dimetiloxi)benceno (15 mg, 0.026 mmol) en THF (0.2 mL), añadiendo la disolución a la MCM-41; una vez se ha producido la adsorción del monómero se deja la muestra unos minutos a vacío para eliminar el exceso de disolvente. Seguidamente se prepara una disolución de tert-butóxido potásico (16 mg, 0.141 mmol) en THF (0.2 mL) que se añade a la MCM-41. Se observa un cambio instantáneo de color de la muestra que acompaña al proceso de polimerización.

### **10.2.4. Síntesis de esferas huecas organosilíceas.**

En un vaso de precipitados de 150 mL se añade 75 g de ácido nítrico 6.6 mM. Por otra parte, en un vial se prepara una disolución que contiene 823 µl de feniltrimetoxisilano (97%, 4.27 mmol) junto con 53 µl de 3-aminopropil trietoxisilano (0.225 mmol). Seguidamente se añade el contenido del vial al vaso de precipitados que está a 60 °C. Se mantiene la agitación en medio ácido para favorecer la hidrólisis durante 1 min 30 s. A continuación se produce la condensación al añadir 16.53 g de agua junto con 3.47 g de una

disolución de hidróxido amonico (28%) durante 1h a 60 °C. Seguidamente, se centrifuga y se lava la muestra respectivamente con agua. Por último, se calcinan las esferas a 550 °C en atmósfera de oxígeno.

Para determinar el diámetro medio de las esferas obtenidas y el grado de dispersión de tamaños, se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM). A partir de las correspondientes micrografías, el diámetro medio de las esferas y su desviación estándar de tamaños se obtuvieron para cada muestra para un recuento de unas 30-50 esferas individuales en distintas zonas de la muestra, asegurándose de que la zonas analizadas fueran representativas de la muestra. Para un análisis más general, que permite detectar rápidamente si hay presencia de partículas que se separan significativamente de la media, se utilizó también la microscopía electrónica de barrido a aumentos menores (generalmente x20000), como en el caso de las fotos presentadas en la Figura 6.1 y Figura 6.2 del *Capítulo VI*.

#### **10.2.5. Encapsulación del *PNV* en esferas huecas.**

En un matraz de 25 mL de dos bocas se introducen 100 mg de esferas huecas previamente calcinadas y se desgasifican a 300 °C y a vacío durante 3 horas. A continuación se deja enfriar a vacío el sólido. Por otra parte, se prepara una disolución de 2,6-bis(bromometil)naftaleno (15 mg, 0.047 mmol) en THF (0.1 mL) que se añade las esferas calcinadas; una vez se ha producido la adsorción del monómero se deja la muestra unos minutos a vacío. Seguidamente se prepara una disolución de tert-butóxido potásico (16 mg, 0.141 mmol) en THF (0.1 mL) que se añade al sólido. Se observa un cambio instantáneo de color de la muestra que pasa de blanca a amarilla .

#### **10.2.6. Encapsulación del *PEDOT* en zeolita NaX, NaY e ITQ-2.**

La zeolita (NaX, NaY e ITQ-2) se intercambió con una disolución acuosa de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $10^{-4}\text{M}$  acidificada con ácido nítrico a pH 3 observándose que el color de la zeolita pasa de blanco a naranja pardo debido a la presencia de iones  $\text{Fe}^{+3}$ . A continuación, se somete la zeolita a tratamiento térmico a 300 °C durante 3 h, con el fin de eliminar el

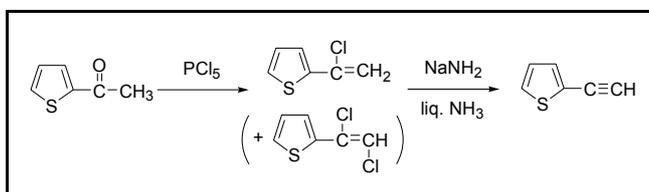
agua adsorbida. El siguiente paso, consiste en impregnar la zeolita (1 g) con el monómero 3,4-etilendioxitiofeno (40 mg), dejando secar la zeolita en un desecador. A continuación se calienta la muestra a 100 °C a vacío durante 3 horas. La formación del polímero pudo seguirse visualmente por el cambio de color de naranja pardo a verde oscuro.

#### **10.2.7. Encapsulación del PDEB, PENaf y PEFé en zeolita NaX.**

La zeolita NaX es sometida a tres ciclos consecutivos de intercambio iónico a temperatura ambiente empleando disoluciones acuosas de acetato de zinc (II). En primer lugar, se utiliza una disolución 0.4 M, seguida de otra 0.6 M y por último 1 M de Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. El porcentaje de intercambio es de un 80 % según los datos de análisis químico. Antes de proceder a la adsorción del monómero, 1,4-dietinilbenceno, la zeolita se somete a un tratamiento térmico (500 °C durante 3 h) con el fin de eliminar el H<sub>2</sub>O adsorbida. Inmediatamente tras la deshidratación se procede a la adsorción del monómero 1,4-dietinilbenceno (3 mg) poniendo en contacto la zeolita deshidratada con una disolución del monómero en tetrahidrofurano seco (0.4 mL). Transcurrido el tiempo necesario para la adsorción del monómero la suspensión se calienta a vacío para eliminar el exceso de THF, recogiendo la zeolita conteniendo el monómero adsorbido. Finalmente, la polimerización se llevó a cabo calentando el sólido a 220 °C durante 24 h. En este proceso de calentamiento la muestra inicialmente blanca va adquiriendo gradualmente color naranja lo que permite visualmente realizar un seguimiento del grado de polimerización basándose en la observación del color de la muestra.

Para la encapsulación de los otros polímeros (poli-1-etinilnaftaleno y poli-9-etinilfenantreno) en zeolita X, se procedió de forma análoga pero partiendo de la adsorción de los monómeros 1-etinilnaftaleno y 9-etinilfenantreno, respectivamente. En el primer caso, la muestra adquiere a medida que avanza la polimerización una coloración verde oscura, mientras que en el segundo caso se obtiene una muestra de color verde claro.

### 10.2.8. Síntesis del tienilacetileno.



En primer lugar para asegurar que el ambiente de reacción sea completamente anhidro, es necesario secar el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Por otro lado, se pesa 1 gr de 2-acetiltiofeno (23.77 mmoles) en un balón de dos bocas bien seco al cual se le añaden 12 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco en atmósfera de argón. A continuación y en otro balón se pesan 5.44 g de  $\text{PCl}_5$  (26.15 mmoles) los cuales se disuelven en 24 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco bajo atmósfera de argón. El siguiente paso consiste en añadir la disolución de 2-acetiltiofeno en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco al  $\text{PCl}_5$  con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  burbujeando con nitrógeno calentando a continuación la disolución durante 45 h a reflujo. Transcurrido este tiempo se enfría el crudo de reacción, se le añade agua fría y un poco de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se realiza la extracción de la fase orgánica. A continuación, se añade tolueno:éter (50:50) y se lava de nuevo con agua. La fase orgánica se lava con una disolución de  $\text{NaHCO}_3$  al 10 % y se separa la fase orgánica de nuevo. Por último se le añade  $\text{NaCl}$  saturado en agua y se separa de nuevo las aguas. La fase orgánica se seca con utiliza  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y a continuación se filtra y se concentra a presión reducida. Se obtiene un sólido amarillo que es el 2-(1-cloro-vinil)-tiofeno. En un balón de dos bocas refrigerado en un dewar con una mezcla etanol/nieve carbónica ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), se burbujea  $\text{NH}_3$ (gas) hasta conseguir obtener unos 20 mL de  $\text{NH}_3$ (líquido). A continuación se añaden 1.33 g de  $\text{NaNH}_2$  comercial (50 % de tolueno), y se adiciona poco a poco con una jeringa 1.65 g 2-(1-cloro-vinil)-tiofeno obtenido en la etapa anterior disuelto en 1.5 mL de THF seco. La suspensión se agitar a temperatura de  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas, posteriormente se añade una espátula de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se deja 8 horas más a temperatura ambiente. Finalmente, se realiza una extracción con éter:agua recogiendo la fase orgánica para obtener el producto deseado (color marrón). El producto deseado se identificó mediante HPLC/Masas, y su purga se evaluó por cromatografía en capa fina.

### 10.2.9. Encapsulación del poli(tienilacetileno) en zeolita NaY.

La zeolita NaY se somete a tres ciclos consecutivos de intercambio iónico con disoluciones acuosas de acetato de níquel (II) a temperatura ambiente. En primer lugar, se utiliza una disolución 0.2 M, seguida de otra 0.4 M y por último 0.6 M de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Antes de proceder a la adsorción del monómero tienilacetileno, la zeolita se somete a un tratamiento térmico (500 °C durante 3 h) con el fin de eliminar el  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida. Seguidamente, se introducen 300 mg de zeolita NiY en un balón de dos bocas a vacío, al que se añaden 50 mg de tienilacetileno disueltos en 0.4 mL de diclorometano. La mezcla se deja unos 10 minutos a vacío y se empieza a subir la temperatura gradualmente hasta que el matraz alcanza 350 °C y se deja durante 2h. Se observa que la muestra cambia a un color oscuro que nos indica que el polímero se ha formado en el interior de la zeolita.

### 10.2.10. Preparación de celdas para medidas de electroluminiscencia y de conductividad

Para las medidas de electroluminiscencia y conductividad presentadas en este trabajo se utilizaron prototipos de celdas consistentes en dos electrodos enfrentados, entre los que se dispone una capa fina de la muestra de la que se quiere estudiar sus propiedades. En particular, se procedió de la siguiente manera. Sobre un electrodo transparente de óxido de indio y estaño (ITO) soportado sobre vidrio previamente limpiado (5 horas en baño de ultrasonidos con acetona), se delimita una superficie de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  con cinta adhesiva doble cara (con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ ). El cuadro delimitado por la cinta adhesiva se rellena de forma homogénea mediante una cuchilla con una suspensión de la muestra en un disolvente adecuado. Una vez evaporado el disolvente, la cinta adhesiva se substituye por una nueva y limpia, que evita que se produzca cortocircuito entre los dos electrodos. A continuación, la celda se sella con un contra-electrodo consistente en una lámina de aluminio, y se sujeta firmemente con pinzas.

Para las medidas de electroluminiscencia, los electrodos de la celda se conectaron a un potencióstato de corriente continua y se le aplicó un barrido de valores constantes de voltaje comprendidos entre 0 y 10 V. Para monitorizar el espectro de emisión entre 300 y

800 nm del material electroluminiscente, la celda se colocó en la cámara de medida de un espectrofluorímetro PTI 814 modificado. El espectro de emisión obtenido al aplicar una diferencia de potencial de 0 V se utilizó como referencia.

Para obtener las curvas de conductividad eléctrica de las muestras, se aplicó una rampa de voltaje entre los electrodos, generada con una tarjeta de adquisición controlada por ordenador. El voltaje registrado se convirtió a continuación a corriente mediante un convertidor de voltaje-a-corriente conectado a la celda. Para minimizar los errores debidos a la resistencia de los cables, se utilizó un sistema de medida de cuatro cables. Dos de los cables se utilizan para la inyección de corriente y los dos restantes para la medida del voltaje resultante de la celda. Para la calibración del sistema electrónico se utilizó un resistor con una tolerancia del 0.1%.

### **10.3. Referencias.**

- 
- [1] E. P. Barrett; G. Joyner; P. P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373.
  - [2] A. Corma, H. García, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, **1989**, *120*, 78.
  - [3] A. Doménech, I. Casades, H. García, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3731.
  - [4] J. M. Kauffman, T. Montenez, J. L. Wandenbalck, G. I. Patriarche, *Mikrochim. Acta*, **1984**, 95.
  - [5] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild (Eds.), en *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1997**.
  - [6] W.E. Moerner, M. Orrit, *Science*, **1999**, *283*, 1670.
  - [7] R. W. Lenz; C-C. Han and M. Lux *Polymer*, **1989**, *30*, 1041.



**CAPÍTULO XI**  
**CONCLUSIONES**

---

**CONCLUSIONES..... 169**



## **CONCLUSIONES.**

---

De los trabajos realizados en el presente trabajo, se han podido extraer las siguientes conclusiones principales:

1. Se ha preparado el polímero conjugado con estructura de PPV en el interior de zeolitas básicas mediante polimerización del monómero correspondiente previamente intercambiado. El material supramolecular presenta una mayor estabilidad que el polímero puro cuando se somete a una serie de pulsos de láser consecutivos en atmósfera abierta. Mediante la técnica de destello láser se ha caracterizado una especie transitoria compatible con la estructura de polarón.

2. El catión (2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)-bis-(metileno-S-tetrahidrotiofenio) no puede ser incorporado directamente en el interior de la faujasita Y. En contraste, este monómero puede ser incorporado en los espacios interlaminares de la montmorillonita. Tras introducir basicidad en este material es posible formar el polímero derivado del PPV con grupos metoxi. Al igual que en el caso anterior, la incorporación en el interior de la montmorillonita introduce estabilidad fotoquímica en el polímero el cual, por excitación, genera el correspondiente polarón.

3. A partir de los derivados dibromados es posible mediante la técnica de impregnación a volumen de poro formar derivados del PPV con sustituyentes alcoxi en el interior de sílicas mesoporosas por tratamiento con bases fuertes polares.

4. Un procedimiento análogo permite la formación del poli-naftilvinileno incorporado en sílice mesoporosa tipo MCM-41 o en esferas huecas de sílice. En este

último caso se han preparado muestras susceptibles de ser estudiadas mediante la técnica de espectroscopía de una única molécula.

5. Ha sido posible formar el polímero PEDOT por polimerización in situ del monómero en zeolitas y zeolitas deslaminadas que contenían  $\text{Fe}^{+3}$ . Las propiedades de conductividad eléctrica de estos materiales es muy superior a la que presentan las zeolitas sin el polímero incorporado.

6. Se han preparado derivados del poliacetileno en el interior de zeolitas por tratamiento térmico de los correspondientes monómeros con materiales que contienen cinc intercambiado. En el caso del derivado del 9-fenantrilacetileno ha sido posible la observación de fluorescencia. Por otra parte, se han preparado electrodos con zeolitas conteniendo el derivado del tienilacetileno en las que el proceso de oxidación ocurre a un voltaje notablemente inferior al del poliacetileno sin sustituir y que además presenta una gran reversibilidad, siendo electroquímicamente activo el 20 % del material.

## RESUMEN

---

Se han utilizado materiales inorgánicos porosos como matrices rígidas para encapsular una serie de polímeros orgánicos conjugados en el interior de sus poros. El objetivo de esta estrategia sintética es aumentar la fotoestabilidad y la resistencia química de los polímeros al O<sub>2</sub> y a la humedad, de modo que se preserven sus propiedades conductoras, fotoquímicas u optoelectrónicas. En todos los casos, el polímero se ha preparado mediante la polimerización *in situ* de precursores monoméricos adecuados, previamente adsorbidos dentro de los poros de matrices inorgánicas convenientemente funcionalizadas para contener los centros activos para promover la polimerización.

Como anfitriones sólidos se han usado faujasitas X e Y, zeolitas deslaminadas ITQ-2, montmorillonita, materiales mesoporosos MCM-41 y esferas huecas monodispersas de sílice amorfa. Como huéspedes poliméricos se han preparado varios polímeros  $\pi$ -conjugados, elegidos teniendo en cuenta su conductividad eléctrica o propiedades fotoquímicas y sus potenciales aplicaciones tecnológicas. En particular se han sintetizado con éxito: i) el poli(fenilenovinileno) puro (PPV) y 2,5-alcoxi-derivados; ii) el poli(2,6-naftalenovinileno), un polímero análogo al PPV pero con grupos naftaleno en lugar de grupos fenileno intercalados a la cadena vinilénica; iii) una serie de derivados de poliacetileno conteniendo naftaleno, fenantreno y tiofeno como grupos laterales, así como el poli(dietinilbenceno), que tiene varias posibilidades de polimerizar que pueden verse influenciadas por la geometría impuesta por la matriz hospedadora; y iv) el poli(etilen dioxitiofeno) (PEDOT).

Los polímeros derivados del PPV de los grupos i) y ii) son interesantes debido a sus propiedades fotoquímicas o electroluminiscentes, mientras que los poliacetilenos (grupo iii) y el PEDOT son reconocidos conductores eléctricos.

Para cada caso individual, la elección de la matriz inorgánica más apropiada para cada polímero se ha hecho en base a la estructura del precursor monomérico usado (carga

eléctrica y dimensiones) y del mecanismo de polimerización (catalizada ya sea por base o por centros ácidos de Lewis).

Los materiales compuestos orgánico-inorgánicos resultantes se han caracterizado extensamente mediante técnicas espectroscópicas y métodos analíticos, con especial atención en sus propiedades fotoquímicas (o conductivita eléctrica) y en su estabilidad en comparación con los polímeros no encapsulados. Todos los resultados obtenidos son consistentes con el hecho de la polimerización, muy probablemente dentro de los poros del material. Es de destacar que nuestros estudios mediante fotólisis de destello láser indican que en general la matriz inorgánica juega un papel activo en la estabilización de los estados de separación de carga (*polarones*) que se forman por irradiación de los polímeros encapsulados. Al mismo tiempo, el material protector impide que el O<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub>O y otros contaminantes atmosféricos puedan difundir desde el exterior, con lo que se evita la desactivación del polímero debida a la adición oxidativa a los enlaces C-C insaturados.

## ABSTRACT

---

We have used porous inorganic materials as rigid matrices for encapsulating a series of organic conjugated polymers inside their pores. This preparative strategy aims at increasing the photostability, and O<sub>2</sub> and moisture chemical resistance of the polymers, thus preserving their conducting, photochemical or optoelectronic properties. In all cases, the polymer has been prepared by *in situ* polymerization of suited monomer precursors, previously adsorbed inside the pores of inorganic matrices conveniently functionalized to contain the active polymerization sites.

As solid hosts, we have used X and Y faujasites, ITQ-2 delaminated zeolites, montmorillonite clays, MCM-41 mesoporous materials and monodisperse hollow spheres of amorphous silica. As organic polymeric guests, a number of selected  $\pi$ -conjugated polymers have been prepared, attending to their electric conductivity or photochemical properties, and to their potential technologic applications. In particular, we have successfully synthesized: i) pure and 2,5-alkoxy substituted poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV); ii) poly(2,6-naphthalenevinylene), a polymer analogous to PPV, but having a naphthalene instead of phenylene group intercalated to the vinylene chain; iii) a series of polyacetylene derivates containing naphthalene, phenanthrene, and thiophene pendant groups, as well as poly(diethynilbenzene), which has several polymerization possibilities that may be influenced by the geometry imposed by the matrix host; and iv) poly(ethylene dioxythiophene) (PEDOT).

PPV-modified polymers of groups i) and ii) are interesting because of their photochemical or electroluminescent properties, while the polyacetylenes (group iii) and PEDOT are known to be good electric conductors.

For each individual case, the choice of the most appropriate inorganic matrix for each polymer has been made on the basis of the structure of the monomer precursor

(electric charge and dimensions) and the polymerization mechanism (catalyzed by either base or Lewis acid sites).

The resulting organic-inorganic composite material has been thoroughly characterized by means of spectroscopic and analytical methods, with special attention to their photochemical (or electric conducting) properties and stability as compared to the non-encapsulated polymers. All the results obtained are consistent with the occurrence of polymerization, most likely inside the material pores. Noteworthy, our laser flash photolysis studies indicate that in general the inorganic matrix plays an active role in stabilizing the charge-separated states (*polarons*) formed upon irradiation of the encapsulated polymers. At the same time, the protective material also precludes diffusion of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and other atmospheric pollutants from the environment, thus preventing deactivation of the polymer due to oxidative addition to unsaturated C-C bonds.

## RESUM

---

S'han utilitzat materials inorgànics porosos com a matrius rígides per encapsular una sèrie de polímers orgànics conjugats a l'interior dels seus porus. L'objectiu d'aquesta estratègia sintètica és augmentar la fotoestabilitat i la resistència química dels polímers a l'O<sub>2</sub> i a la humitat, de manera que es preservin les seues propietats conductores, fotoquímiques o optoelectròniques. En tots els casos, el polímer s'ha preparat mitjançant la polimerització *in situ* de precursors monomèrics adequats, prèviament adsorbits dins dels porus de matrius inorgàniques convenientment funcionalitzades per contenir els centres actius necessaris per promoure la polimerització.

Com a amfitrions sòlids s'han utilitzat faujasites X i Y, zeolites desllaminades ITQ-2, montmorillonita, materials mesoporosos MCM-41 i esferes buides monodisperses de sílice amorfa. Com a hostes polimèrics s'han preparat varis polímers  $\pi$ -conjugats, elegits tenint en compte la seua conductivitat elèctrica o propietats fotoquímiques i les seues potencials aplicacions tecnològiques. En particular, s'han sintetitzat amb èxit: i) el poli(fenilè-vinilè) pur (PPV) i 2,5-alcoxi-derivats, ii) el poli(2,6-naftalè-vinilè), un polímer anàleg al PPV però amb grups naftalè enlloc de grups fenilè intercalats a la cadena vinilènica; iii) una sèrie de derivats de poliacetilè que contenen naftalè, fenantrè i tiofè com a grups laterals, així com el poli(dietinilbenzè), que té varies possibilitats de polimeritzar que poden veure's influenciades per la geometria imposada per la matriu amfitriona; i iv) el poli(etilè dioxitiofè) (PEDOT).

Els polímers derivats del PPV dels grups i) i ii) són interessants per les seues propietats fotoquímiques o electroluminiscentes, mentre que els poliacetilens (grup iii) i el PEDOT son reconeguts conductors elèctrics.

Per a cada cas individual, l'elecció de la matriu inorgànica més adequada per a cada polímer s'ha fet en funció de l'estructura del precursor monomèric emprat (càrrega

elèctrica i dimensions) i del mecanisme de polimerització (catalitzada ja siga per base o per centres àcids de Lewis).

Els materials compostos orgànic-inorgànic resultants s'han caracteritzat exhaustivament mitjançant tècniques espectroscòpiques i mètodes analítics, amb especial atenció a les seues propietats fotoquímiques (o conductivitat elèctrica) i en la seua estabilitat en comparació amb els polímers no encapsulats. Tots els resultats obtinguts són consistents amb el fet de la polimerització, molt probablement dins dels porus del material. S'ha de destacar que els nostres estudis mitjançant fotòlisi de llum de làser indiquen que la matriu inorgànica juga un paper actiu en l'estabilització dels estats de separació de càrrega (*polarons*) que es formen per irradiació dels polímers encapsulats. Al mateix temps, el material protector impedeix que l'O<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub>O i altres contaminants atmosfèrics puguen difondre des de l'exterior, evitant-se així la desactivació del polímer causada per l'addició oxidativa als enllaços C-C insaturats.