

i. Oxidació amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

Tant pels TTFs de referència com pels polímers que els incorporen, el $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ permet una oxidació completa i pràcticament estequiomètrica. En la Figura 2.4-VI es mostra el seguiment fet per espectroscòpia UV-Vis de l'oxidació de la formamida quiral **57** i el polímer aquiral **63** amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.¹⁴¹ Així com, l'evolució del canvi de color de les dissolucions d'aquestes espècies amb el grau d'oxidació.

L'espectre d'UV-Vis de la formamida quiral neutre (**57**) mostra una banda d'absorció centrada a 445 nm (Figura 2.4-VIa). Amb l'addició progressiva de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ s'observa com aquesta banda s'eixampla i augmenta d'intensitat i, apareix una nova banda ample a 779 nm. Les bandes al voltant de 450 nm serien pròpies del catió radical lliure.^{142,143} Existeix certa controvèrsia¹⁴⁴ respecte a l'assignació de la banda a 779 nm però està generalment acceptat que es deu a la formació de dímers- ϕ entre cations radicals TTF en dissolució,^{143,145} fet que ha estat provat, recentment, en aïllar a temperatura ambient un dímer- ϕ estable dintre d'un macrocicle.¹⁴⁶ Tant la banda centrada a 445 nm com la present a 779 nm, assoleixen una intensitat màxima després de l'addició d'un equivalent de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ que es correspon perfectament amb l'oxidació completa del TTF neutre a catió radical, on al tenir una major concentració d'aquest en dissolució es tindria, en conseqüència, la màxima quantitat possible de catió radical lliure i de dímers- ϕ formats. No s'observa cap banda entre 1800-2000 nm al llarg de l'addició.

¹⁴¹ L'absorció del $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 7:3 és despreciable en les proporcions que s'afegeix a les dissolucions de les espècies a oxidar.

¹⁴² Torrance, J.B.; Scott, B.A.; Welber, B.; Kaufman, F.B.; Seiden, P.E. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730-740.

¹⁴³ Chou, L.-K.; Quijada, M.A.; Clevenger, M. B.; de Oliveira, G.F.; Abboud, K. A.; Tanner, D.B.; Talham, D.R. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 530-534.

¹⁴⁴ Khodorkovsky, V.; Shapiro, L.; Krief, P.; Shames, A.; Mabon, G.; Gorgues, A.; Giffard, M. *Chem. Commun.* **2001**, 2736-2737.

¹⁴⁵ Sugano, T.; Yakushi, D.; Kuroda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1041-1046.

¹⁴⁶ Ziganshina, A. Y.; Ko, H. Y.; Jeon, W. S.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2004**, 806-807.

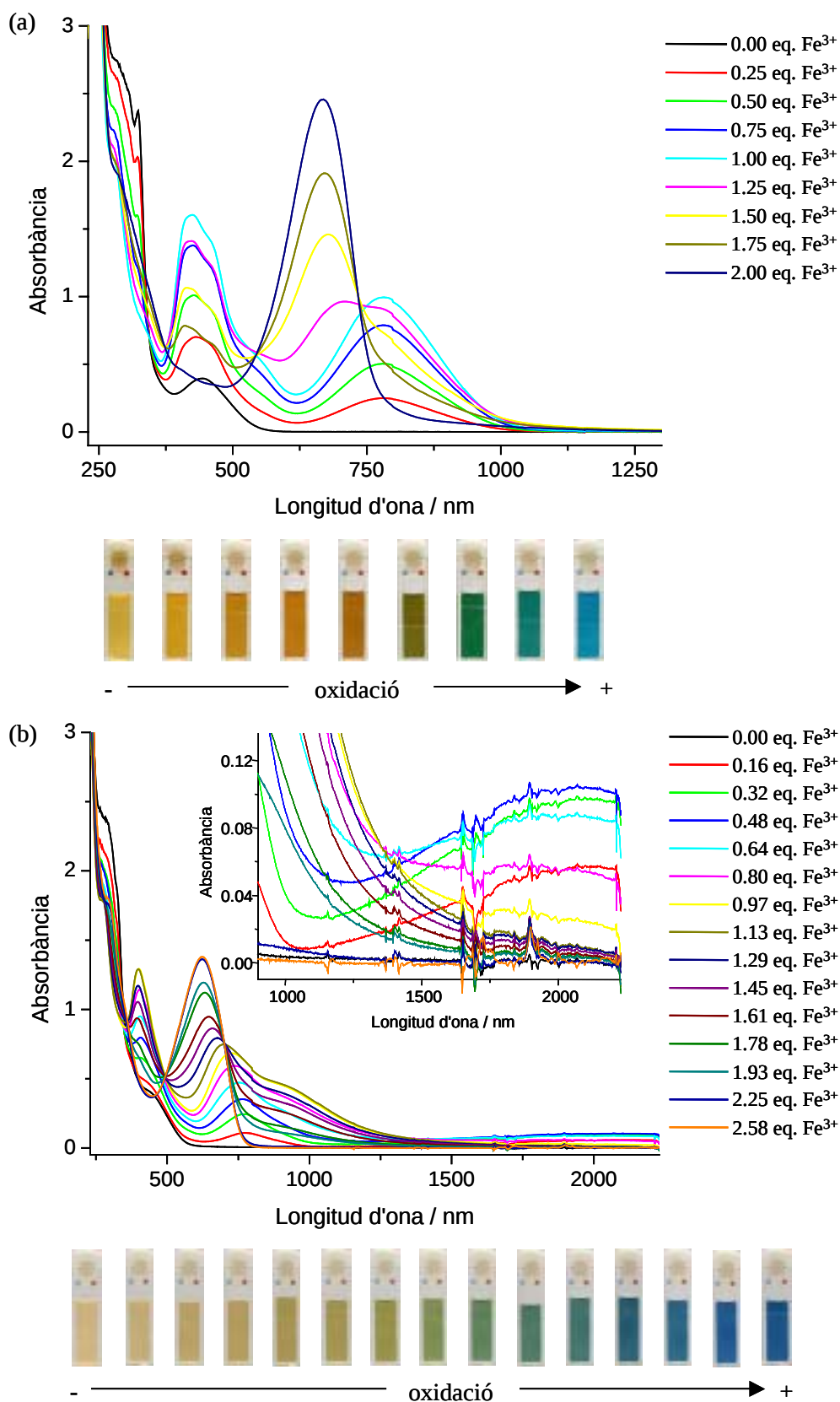


Figura 2.4-VI: Espectres d'UV-Vis-NIR de l'oxidació en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 7:3 amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ de: (a) La formada quiral **57** i (b) el polímer aquiral **63** (la gràfica interior mostra una ampliació de la zona entre 900-2230 nm).

Al continuar addicionant $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ per sobre d'un equivalent, s'observa l'aparició d'una nova banda a 667 nm, en detriment de la de 779 nm (que desapareix completament després de l'addició de dos equivalents), que seria característica del dicatió TTF. De la mateixa manera, la banda a 445 nm disminueix fins la seva completa desaparició. És de destacar que a partir de l'addició d'un equivalent d'oxidant s'observen punts isosbèstics a 740 i 560 nm, que indiquen que el procés d'oxidació del catió radical a dicatió és net i no es forma cap subproducte.

Pel que fa al canvi de color de la dissolució de **57** amb el grau d'oxidació, inicialment tenim un color taronja clar que s'enfosqueix progressivament cap a marró fins a l'addició d'un equivalent de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, a partir d'aquest punt el color de la dissolució es torna més verdós i acaba essent de color blau intens al final de l'oxidació.

S'observa el mateix comportament per la formamida aquiral **52** al ser oxidada amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

L'oxidació del polímer aquiral **63** amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ mostra una evolució de les bandes en els espectres d'UV-Vis (Figura 2.4-VIb) similar (però no idèntica) a la descrita per la formamida precursora excepte en la zona del NIR (infraroig proper, *near infrared*). El polímer neutre posseeix una banda poc definida a 450 nm. L'addició d'equivalents de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ fa que apareguin noves bandes: una de molt dèbil i ample a 2100 nm, una de centrada al voltant de 770 nm i una altra a 3410 nm.

La banda a 2100 nm es deu a la formació d'oligòmers de $\text{VM}^{48c,142}$ (entre TTFs neutres i TTFs catió radical) i se centra en una longitud d'ona lleugerament superior a la descrita en els poli(tiofens) que contenen derivats TTF mencionats anteriorment. El màxim d'aquesta banda s'observa després de l'addició d'aproximadament 0.5 equivalents d'oxidant (punt on la proporció de TTFs neutres i TTFs catió radical és igual) i desapareix completament després d'haver afegit un equivalent d'oxidant perquè no queden TTFs neutres per formar aquests oligòmers.

La banda d'absorció a 3410 nm augmenta d'intensitat fins assolir un màxim després de l'addició de 3.1 equivalents d'oxidant, i llavors comença a disminuir fins a desaparèixer completament amb l'addició de 3.6 equivalents. Atribuïm per comparació amb l'assignació feta en el cas del TTF referència **57** que aquesta banda es deu a la presència de cations radicals aïllats.

Si ara ens centrem en la banda a 3770 nm, s'aprecia un augment d'intensitat a l'hora que es desplaça cap a longituds d'ona més petites a mesura que s'addiciona $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ i té el seu màxim entre 0.97 i 1.13 equivalents d'oxidant. Paral·lelament, s'observa l'aparició d'una espatlla en aquesta banda a 3930 nm que presenta màxima intensitat també a 1.13 equivalents. A partir de 1.13 equivalents, la banda en la zona de 770 nm comença a disminuir d'intensitat al mateix temps que la seva espatlla i la banda a 3410 nm i, apareix una nova banda que s'anirà desplaçant a longitud d'ona menors fins assolir un màxim d'intensitat i centrar-se a 620 nm després de 2.58 equivalents d'oxidant. S'observen punts isobèstics (a 492 i 699 nm) que es deuen al pas de catió radical a dicatí. L'explicació del desplaçament de bandes amb l'evolució de l'oxidació podria deure's al solapament de bandes dels diferents oligòmers possibles (entre cations radicals, entre catíons radicals i dications o, únicament entre dications).

A priori, tant la formació d'oligòmers de VM com d'oligòmers CR entre els TTFs de les cadenes laterals del polímer pot ser deguda a interaccions intra- o inter-macromoleculars. En el cas dels polímers presentats aquí, segurament es deu a la interacció entre TTFs que formen part de la mateixa macromolècula perquè l'impediment estèric de les cadenes alquíliques de les unitat TTF faria molt difícil la interacció entre TTFs que formessin part de macromolècules diferents. Així, la presència de les bandes característiques d'aquests oligòmers en els espectres UV-Vis és indicativa de cert grau d'organització dels derivats TTF en les cadenes laterals del polímer i és un resultat esperançador de cara a la conducció elèctrica dins de la macromolècula.

En el cas del polímer **63**, l'addició del primer equivalent d'oxidant canvia el color de la dissolució de taronja a verd progressivament i no de taronja a marró fosc com passava en el cas de la formamida **52**. Per contra, amb l'addició del segon equivalent d'oxidant en ambdós casos s'observa la mateixa tendència, el color verd de la dissolució passa per diferents tons verd-blavosos fins que la dissolució és de color blau intens quan tot està en forma de dicatí.

El polímer quiral **64** presenta un comportament molt semblant al del polímer aquiral **63** al ser oxidat amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

ii. Oxidació amb Br₂ i I₂

El dopatge dels TTFs de referència i els polímers descrits aquí amb Br₂ i I₂ no és tan favorable com amb el Fe(ClO₄)₃ i, és necessària l'addició de més equivalents d'oxidant per generar el dicatió. En la Figura 2.4-VIII es mostra el seguiment fet per espectroscòpia d'UV-Vis de l'oxidació amb Br₂ per la formamida quiral **57** i pel polímer quiral **64**, així com el canvi de color de les dissolucions d'aquestes espècies amb el grau d'oxidació. Es veu que tant la posició de les bandes com la seva evolució és semblant a la que s'observava quan s'oxidava amb Fe(ClO₄)₃, tant per la formamida com pel polímer.¹⁴⁷

S'ha considerat que tant el brom com el iode un cop reduïts s'associen amb una molècula lliure de Br₂ o I₂ per formar el corresponent trihalur (Figura 2.4-VII). D'aquesta manera, un equivalent de X₂ (capaç d'oxidar un equivalent de TTF) es correspondria amb 3 mols de X⁻.

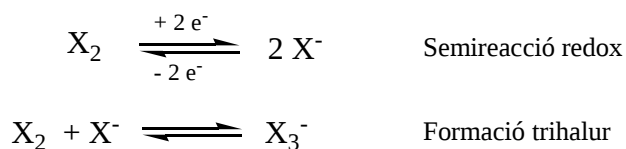


Figura 2.4-VII: Semireacció de reducció i reacció de formació del corresponent trihalur per Br₂ i I₂ on X = Br o I.

¹⁴⁷ La banda d'absorció del brom a ~420 nm deixa de ser despreciable a partir de ~7 equivalents, això provoca que les bandes corresponents a cations radicals aïllats presents en la mateixa zona continuïn augmentant quan s'esperaria la seva disminució.

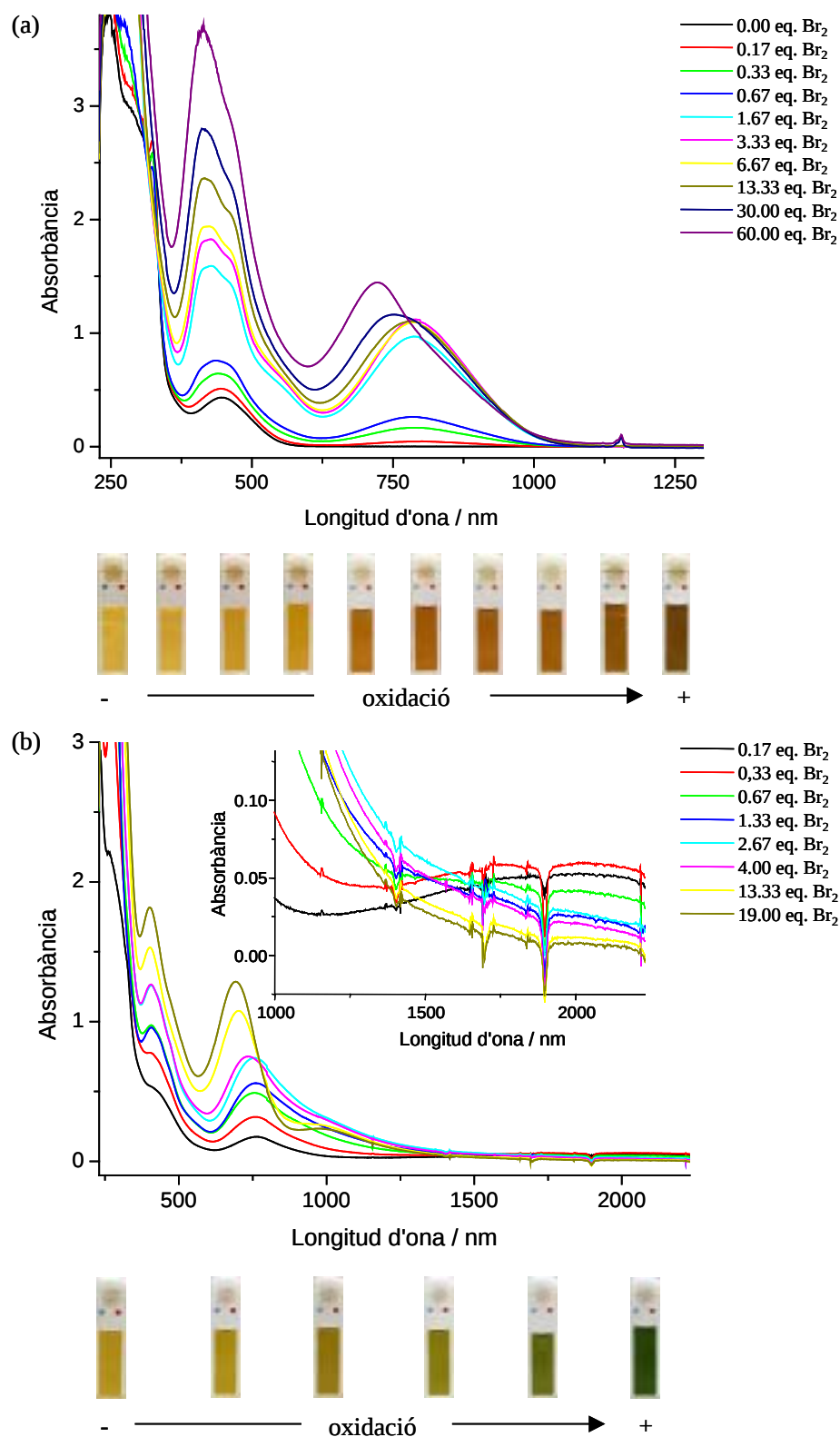


Figura 2.4-VIII: Espectres d'UV-Vis-NIR de l'oxidació en CH_2Cl_2 amb Br_2 de: (a) La formamida quiral 57 i (b) el polímer quiral 64 (la figura interior mostra una ampliació de la zona entre 1000-2230 nm).

Comparant l'oxidació de la formamida quiral **57** amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ i Br_2 (Taula 2.4-III), es veu que per formar totalment el catió radical (que coincideix amb el màxim de les bandes a 450 i 3770 nm) es necessiten el triple d'equivalents a l'utilitzar Br_2 com a oxidant. En el cas del pas a dicatió (banda a 3620 nm), aquesta diferència és molt més accentuada ja que es necessiten més de 60 equivalents de Br_2 per començar a formar el dicatió envers dels dos equivalents emprats per l'oxidació completa a dicatió amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

Taula 2.4-III: Taula comparativa de l'oxidació de **C106**, **C108** i **C90** amb diferents oxidants.

Oxidant	Compost	Banda 2100 nm		Banda 3770 nm		Banda 3620 nm
		Màxim	Desaparició	Màxim	Aparició Espatlla	Màxim
		eq. oxidant / 1 eq. TTF				
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	63	30.5	31.1	31.0	30.6	32.5
	64	30.5	31.0	31.0	30.5	32.0
	57	-	-	31.0	-	32.0
Br_2	63	30.7	33.0	~ 4.0	31.0	>60
	64	30.5	32.6	33.0	30.7	>19
	57	-	-	33.0	-	> 60
I_2	63	324	>> 24	>> 24	>>> 24	>>> 24

Si es compara el comportament dels compostos **63**, **64** i **57** al ser oxidats amb Br_2 , es veu que per **57** i **63** es necessiten aproximadament els mateixos equivalents de Br_2 per tenir un grau d'oxidació similar, mentre que per tenir el mateix efecte per **64** es necessita una menor proporció (Taula 2.4-III). Això concorda perfectament amb el que s'observava a l'estudiar les voltametries cícliques d'aquests compostos, on els potencials redox del polímer quiral **64** eren lleugerament inferiors als de **63** i **57** (Taula 2.4-I).

L'oxidació del polímer quiral **63** amb I_2 és més difícil, tal i com era d'esperar,¹⁴⁸ ja que el I_2 és menys oxidant que el Br_2 . És important destacar que tant pel Br_2 com pel I_2 s'observa de nou la presència de la banda típica dels oligòmers de VM (centrada a 2100 nm – 4760 cm^{-1}). En la Figura 2.4-IX es mostra el seguiment d'aquesta banda per IR a

¹⁴⁸ Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.

l'oxidar amb Br_2 dissolucions $1.16 \cdot 10^{-2}$ M del polímer **63** en CH_2Cl_2 on es pot veure que a l'afegir fins a 0.33 equivalents de Br_2 aquesta banda va augmentant i quan ja s'afegeixen 1.67 equivalents (valor per sobre del nombre d'equivalents on s'observava per UV-Vis el màxim d'aquesta banda, Taula 2.4-III) el seu valor disminueix.

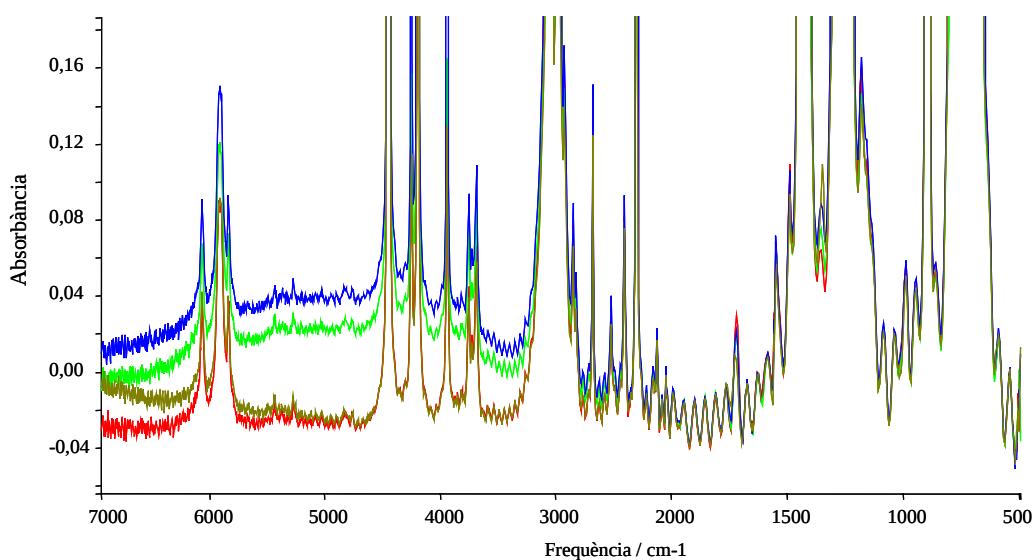


Figura 2.4-IX: Observació per espectroscòpia d'IR de la banda a 2100 nm ($= 4760 \text{ cm}^{-1}$) en dissolucions $1,16 \cdot 10^{-2}$ M del polímer **63** en CH_2Cl_2 oxidant amb Br_2 : vermell (polímer neutre), verd (0,17 eq. Br_2), blau (0,33 eq. Br_2) i verd caqui (1,67 eq. Br_2). Espectres amb línia base no corregida.

2.4.c Seguiment de les oxidacions químiques per RPE

El catió radical del derivat de TTF intermedi – que es forma en el primer procés redox – és la única de les tres espècies que origina senyal de RPE. Aquest fet va permetre seguir les oxidacions químiques dels polímers amb aquesta espectroscòpia seguint una única espècie inequívocament.

En la Figura 2.1-I es mostren alguns espectres de RPE de l'oxidació del polímer **63** amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, on es pot seguir l'aparició i desaparició del senyal característic dels cations radical del TTF amb un valor de g de 2.007.¹⁴⁹

¹⁴⁹ (a) Cavara, L.; Gerson, F.; Cowan, D. O.; Lerstrup, K. *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 141-151. (b) Rovira, C.; Veciana, J. Santaló, N.; Tarrés, J.; Cirujeda, J.; Molins, E.; Llorca, J.; Espinosa, E. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3307-3313.

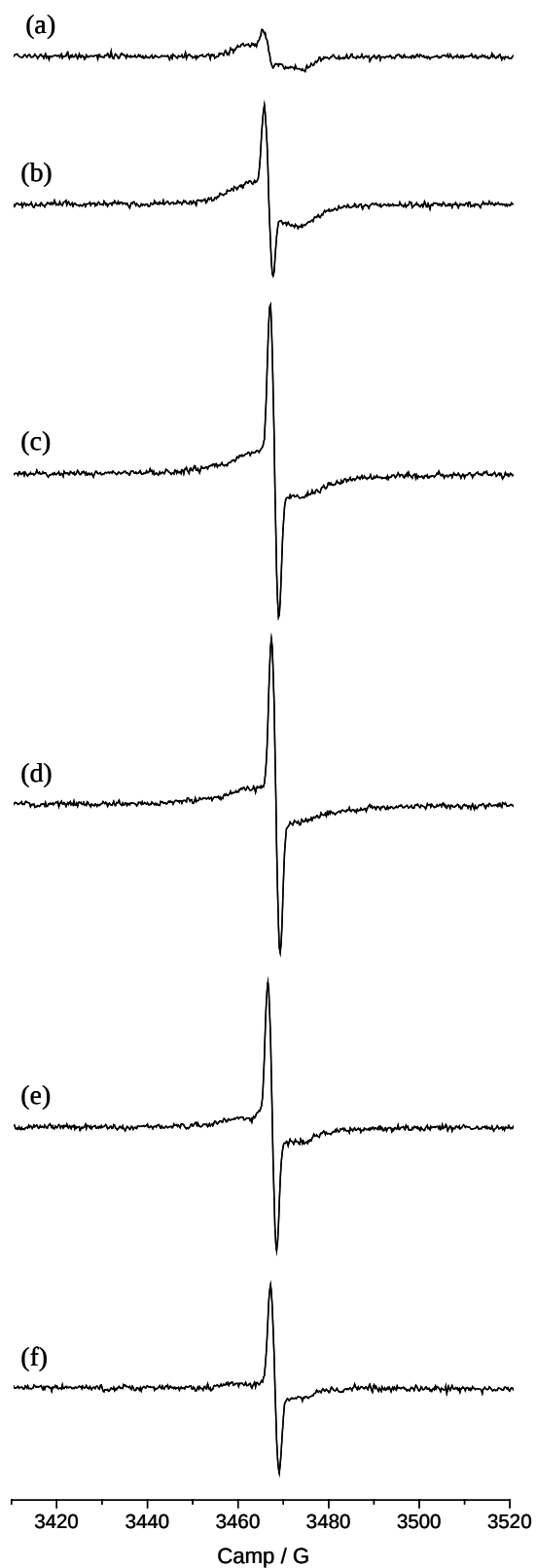


Figura 2.4-X: Espectres de RPE del seguiment de l'oxidació del polímer aquiral **63** amb $Fe(ClO_4)_3$: (a) 0.16 eq. Fe^{3+} , (b) 0.32 eq. Fe^{3+} , (c) 0.64 eq. Fe^{3+} , (d) 0.97 eq. Fe^{3+} , (e) 1.78 eq. Fe^{3+} , (f) 2.25 eq. Fe^{3+} .

Si s'integra l'àrea dels senyals de RPE i es representen els valor obtinguts *versus* el número d'equivalents addicionats s'obté la corba de la Figura 2.4-XI.

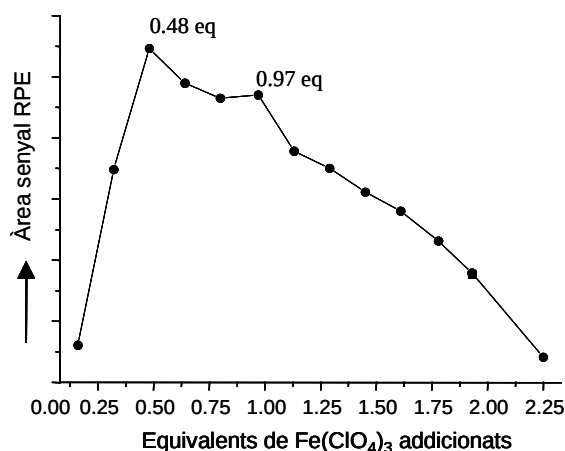


Figura 2.4-XI: Àrea del senyal de RPE en funció del nombre d'equivalents de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ addicionats a l'oxidar el polímer **63** en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 7:3.

L'àrea dels pics de RPE està relacionada amb el número de cations radicals en dissolució i dóna una idea de la seva concentració. S'observa un màxim a 0.48 equivalents i a continuació un descens progressiu del valor de l'àrea del senyal. El fet que la intensitat màxima del senyal de RPE no es correspongui amb la màxima concentració de cations radicals (present a 1 equivalent d'oxidant) és degut a que a mesura que els cations radicals estan més pròxims entre si és més fàcil la formació d'oligòmers o apilaments de TTFs que afavoreixen la interacció magnètica entre ells.

L'evolució de la forma dels espectres de RPE aporta més informació. S'observa que a l'addicionar pocs equivalents d'oxidant el senyal de RPE té una forma ampla i poc intensa (Figura 2.4-Xa). A mida que s'afegeixen més equivalents va apareixent un nou senyal més estret que se solapa amb l'anterior i que va augmentant d'intensitat fins a 1.13 equivalents d'oxidant per unitat de TTF (Figura 2.4-Xb-d). Passat aquest nombre d'equivalents es manté la mateixa forma del senyal que disminueix d'intensitat (Figura 2.4-Xe-f) fins a desaparèixer totalment després d'afegir 2.58 equivalents, punt on s'haurien oxidat tots els cations radical a dicatió (espècie que no presenta senyal).

En principi, s'esperaria que el senyal de RPE fos ample perquè s'hauria de manifestar certa anisotropia degut a que els derivats TTF formen part d'una macromolècula, fet que dificulta la seva mobilitat. Aquest tipus de senyal s'observa a l'afegir petites quantitats d'oxidant però a mida que s'afegeix més oxidant apareix també

un senyal més estret (amb una amplada de banda, $\pm H_{pp}$, de 31.95 G). L'aparició d'aquest senyal de RPE estret és deguda probablement a l'intercanvi entre espins de cations radicals aïllats i oligòmers de cations radicals que apareixen a l'augmentar el grau d'oxidació.¹⁵⁰

Els estudis de RPE a baixa temperatura no revelen acoblament dipolar entre cations radicals en les cadenes laterals del polímer, el que sembla indicar que l'estat triplet no està poblat a les temperatures de treball.

2.4.d Reversibilitat de l'oxidació química

Es va comprovar la reversibilitat de l'oxidació dels polímers utilitzant com a agent reductor trietilamina. Es va escollir la trietilamina en front d'altres agents reductors també emprats amb aquesta finalitat, com l'àcid ascòrbic o l'hidrogen sulfit sòdic,^{75a} perquè és miscible en els dissolvents emprats en les oxidacions dutes a terme en aquest treball.

Es va seguir la reversibilitat de l'oxidació del polímer **63** per espectroscòpia UV-Vis, RPE i visualment (Figura 2.4-XII). Quan s'addicionen 4.50 equivalents de trietilamina (considerant que la trietilamina perd un únic electró quan s'oxida) a una dissolució de polímer prèviament oxidat amb 1.29 equivalents de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, s'observa com el polímer es redueix de forma notòria (Figura 2.4-XIIb). És necessària però l'addició d'un gran excés de trietilamina (10.5 eq., Figura 2.4-XIIc), per reduir completament el polímer present en dissolució. L'espectre del polímer després de ser oxidat i reduït completament es correspon pràcticament amb el del polímer neutre sense tractar, les petites diferències observades a la zona baixa de l'espectre es deuen als subproductes formats a l'oxidar-se la trietilamina (demostrat al fer un blanc oxidant la trietilamina amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$). Al tornar a oxidar el polímer així neutralitzat afegint $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ s'obtenen els espectres d'UV-Vis i RPE i, el canvi de color de la dissolució esperats per l'addició d'aquesta proporció d'oxidant (Figura 2.4-XIId).

¹⁵⁰ Harima, Y.; Kunugui, Y.; Yamashita, K.; Shiotani, M.; Oshita, J.; Kunai, A. *Synth. Met.* **2000**, *113*, 173-183.

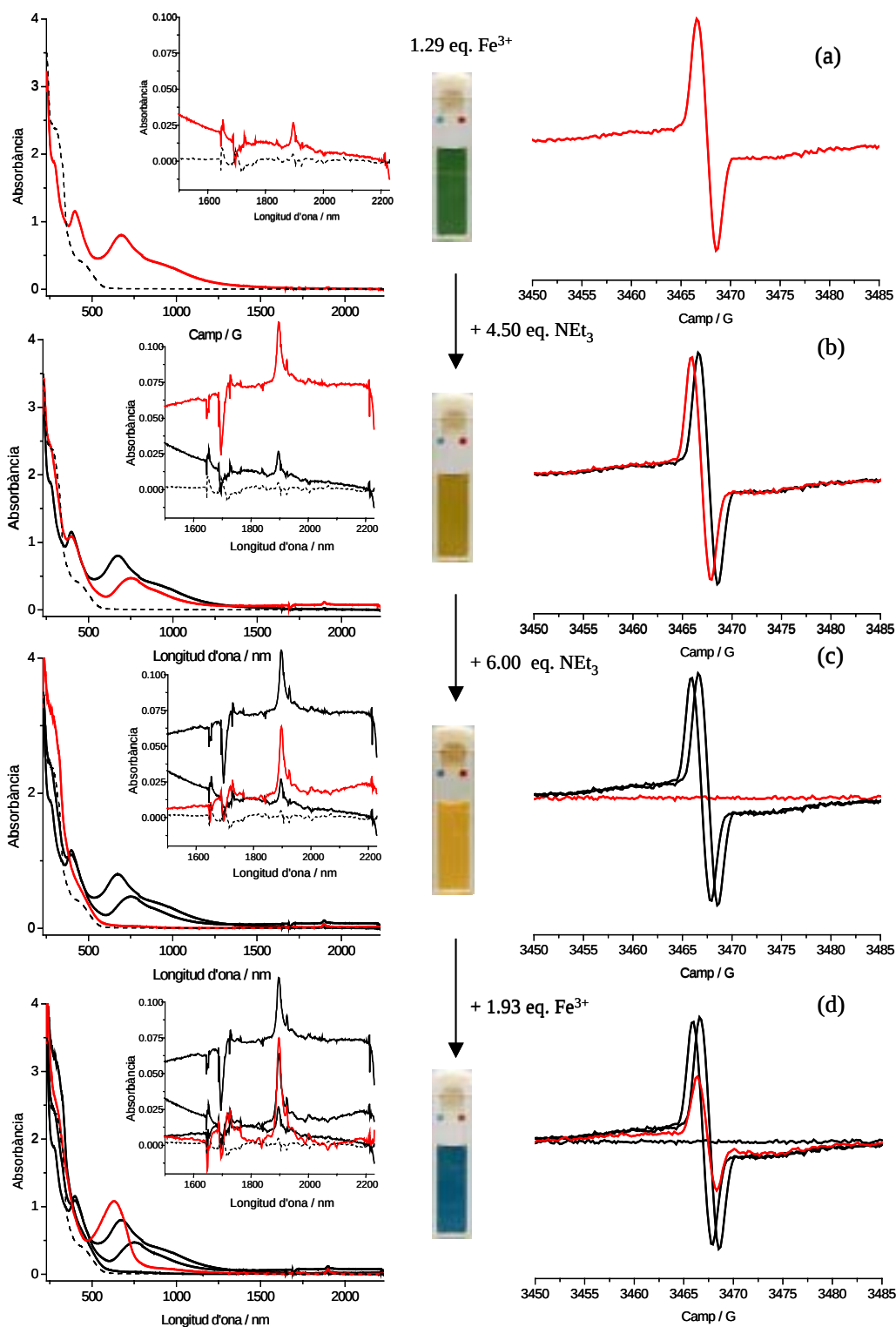


Figura 2.4-XII: Estudi de la reversibilitat de l'oxidació amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ del polímer 63 en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 7:3 utilitzant NEt_3 com a agent reductor: (a) alíquota inicial de polímer oxidat (1.29 eq. Fe^{3+}), juntament amb l'espectre UV-Vis-NIR de la fracció oxidada (línia vermella) es representa un espectre característic del polímer neutre (línia discontinua); (b) addició de 4.5 eq. de NEt_3 ; (c) addició de 6 eq. més de NEt_3 ; (d) addició de 1.93 eq. Fe^{3+} . En totes les gràfiques els espectres representats amb una línia vermella corresponen a l'espectre de la dissolució mostrada i en negre (i línia contínua) es representen els anteriors espectres per veure bé l'evolució.

L'estudi de la reversibilitat de l'oxidació del polímer amb brom mostra el mateix tipus de comportament per **63**. Pel polímer **64** també es va comprovar la reversibilitat de l'oxidació i en el següent apartat es mostrà l'estudi més ampliat.

Es va descartar la possibilitat que es produeixi algun tipus de trencament del polímer durant el procés d'oxidació o de reducció del polímer perquè s'observa exactament la mateixa evolució de bandes en els espectres d'UV-VIS-NIR i de RPE a l'oxidar i reduir el polímer.

Una aplicació interessant d'aquests polímers, que s'oxiden reversiblement amb un marcat canvi de color, és la seva utilització com a materials electrocròmics.¹⁵¹

2.4.e Seguiment de l'oxidació del polímer quiral per dicroïsme circular

Per tal d'investigar com afecta el grau d'oxidació a les propietats òptiques del polímer quiral **64**, es va fer un seguiment de la seva oxidació química per dicroïsme circular i UV-Vis.

En la Figura 2.4-XIII es mostren els espectres de CD i d'UV-Vis enregistrats tant pel polímer quiral com per la formamida quiral referència (**57**) oxidats amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}$ 7:3. En el cas del polímer quiral quan s'afegeixen proporcions petites (0.08 eq.) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ s'observa una disminució de l'espalla associada a la banda centrada a 365 nm (Figura 2.4-XIIIa), que a l'estudiar les propietats òptiques del polímer neutre s'havia vist que és característica de les transicions dels seus cromòfors imino $n\text{-}\phi^*$ ($>\text{C}=\text{N}-\text{R}$); assemblant-se més, d'aquesta manera, la forma de l'espectre a la dels espectres del polímer neutre quan s'utilitza THF o CH_2Cl_2 com a dissolvent. Aquest comportament estaria d'acord amb una disminució de l'agregació del polímer que esdevé més soluble en la mescla de dissolvents emprada a l'augmentar el seu grau d'oxidació perquè implica l'augment de càrregues positives. Amb l'addició de 0.5 eq. l'efecte Cotton negatiu centrat a 3280 nm es fa més important, la banda a 3360 nm disminueix lleugerament i es desplaça una mica cap a l'esquerra, apareix una nou efecte Cotton a 3430 nm que coincideix amb l'aparició en l'UV-Vis de la banda a 3410 nm (típica del catió radical) i; finalment, en la zona entre 700-800 nm sembla que s'intueix un efecte Cotton positiu feble que concordaria amb l'aparició de la banda a 770 nm que s'havia assignat a l'aparició d'oligòmers de

¹⁵¹ Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. *Chem. Commun.* **2004**, 578-579.

cations radicals. L'addició 1.1 equivalents encara fa més negatiu el senyal a 3280 nm, la banda a 3360 nm augmenta d'intensitat i s'engrandeix centrant-se més cap a l'esquerra a 3334 nm. Es continua veient la banda a 3430 nm i en la zona entre 500-800 nm s'observa una evolució d'efecte Cottons positius similar a la forma de les bandes d'UV-Vis en la mateixa zona (on comença a aparèixer la banda a 3620 nm corresponent al dicatió). A l'afegir 1.50 i 1.75 equivalents es veu com l'efecte Cotton a 3280 nm perd intensitat, el de 3360 nm torna a centrar-se en aquesta longitud d'ona, la banda a 3430 nm pràcticament desapareix a l'igual que en l'UV-Vis i en la zona entre 500-800 nm tenim un únic efecte Cotton que lliga perfectament amb l'augment de la banda a 3620 nm en l'UV-Vis i la desaparició progressiva de la banda a 3770 nm.

Per contra, els espectres de CD de la formamida quiral (Figura 2.4-XIIIb) són molt diferents als del polímer. En aquest cas l'espècie amb més activitat òptica en el rang de longituds d'ona disponible és el dicatió, amb efectes Cotton positiu i negatiu a 360 i 680 nm, respectivament.

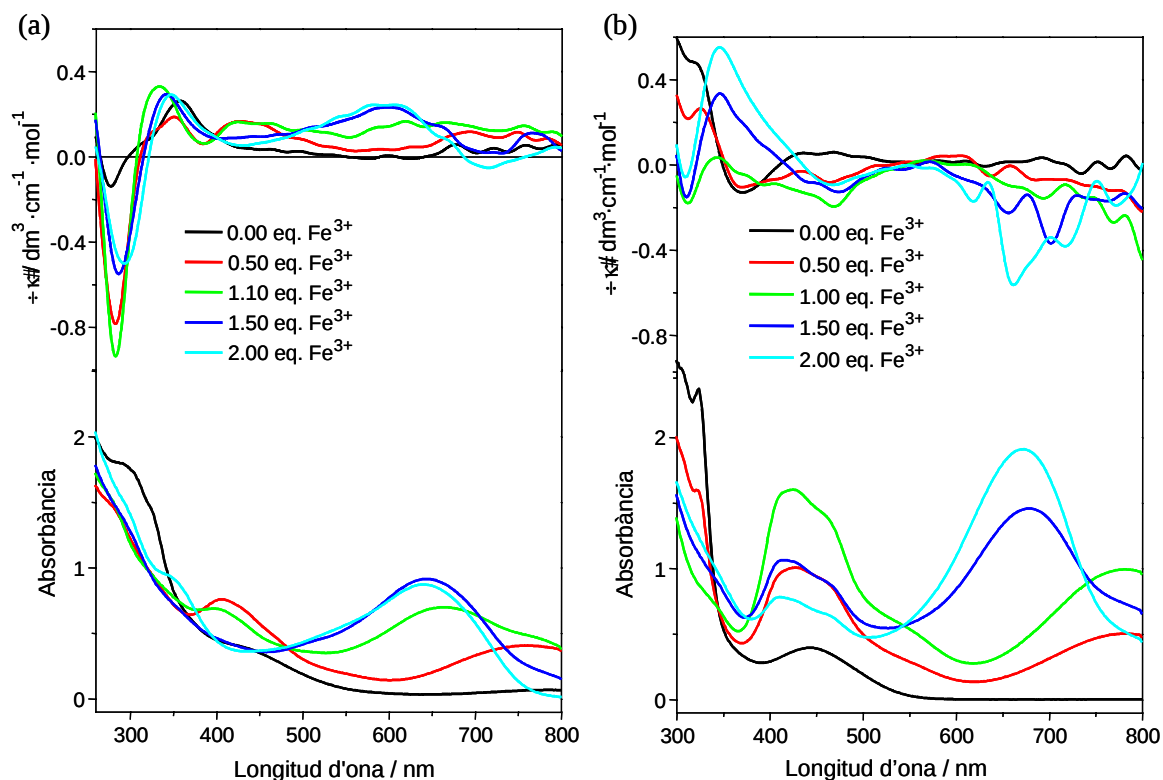


Figura 2.4-XIII: Seguiment de l'oxidació amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}$ 7:3 per CD i UV-Vis de: (a) El polímer quiral **64** (260-800 nm). (b) La formamida quiral **57** (300-800 nm).

Per tant, una part del comportament òptic observat pel polímer al oxidar-ho amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ és degut a l'estructura del polímer en ell mateix i no únicament a les unitats TTF que porta associades. Aquesta afirmació no és pot basar únicament en el seguiment de la banda a 3360 nm (característica dels poli(isocianur)s) perquè pròxima a ella hi ha bandes característiques de la unitat TTF però el comportament global de les bandes porta aquesta conclusió.

En el cas d'utilitzar Br_2 en CH_2Cl_2 com a sistema oxidant els espectres de CD del polímer són diferents als obtinguts a l'oxidar amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. En la zona entre 230-400 nm a mesura que s'addicionen equivalents de Br_2 l'efecte Cotton a 3360 nm disminueix fins quasi desaparèixer i adopta un valor negatiu. L'evolució d'efectes Cottons entre 600-800, tal i com passava abans, coincideix amb l'evolució de les bandes d'absorció UV-Vis en aquesta mateixa zona. Un diferència destacable però en comparació amb els espectres de CD del polímer oxidant amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ és que l'efecte Cotton a 650 nm, degut al catió radical, és molt més intens (fins i tot quan encara no es té tot en forma de catió radical ja que es necessita un excés de Br_2 que no addicionem en l'evolució presentada).

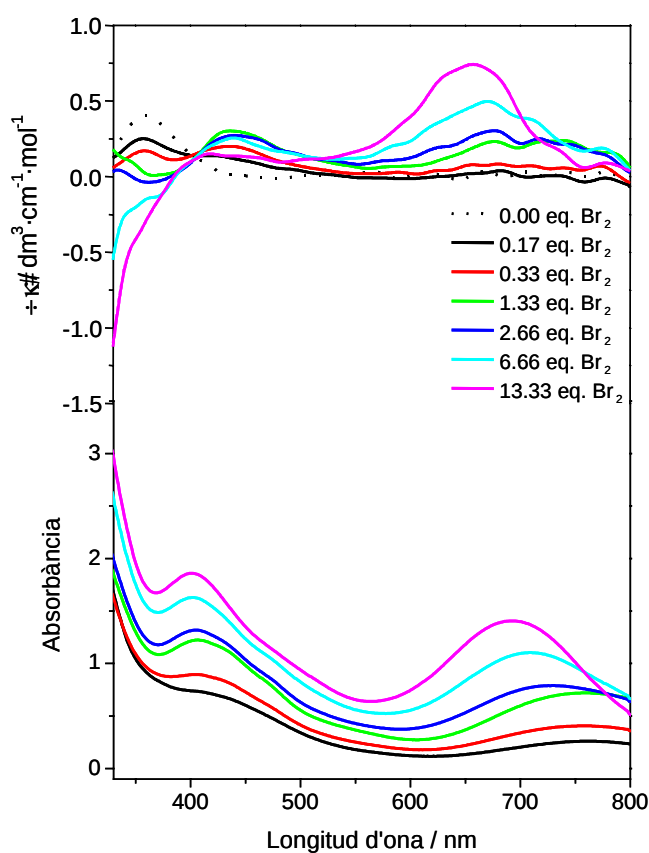


Figura 2.4-XIV: Seguiment de l'oxidació amb Br_2 en CH_2Cl_2 per CD i UV-Vis entre 330-800 nm del polímer quiral **64**.

En quant a la reversibilitat del procés d'oxidació, al reduir el polímer oxidat amb NEt_3 es veu que les bandes de l'espectre de CD coincideixen amb les que s'havien observat per les diferents espècies en oxidar el polímer neutre (Figura 2.4-XV).

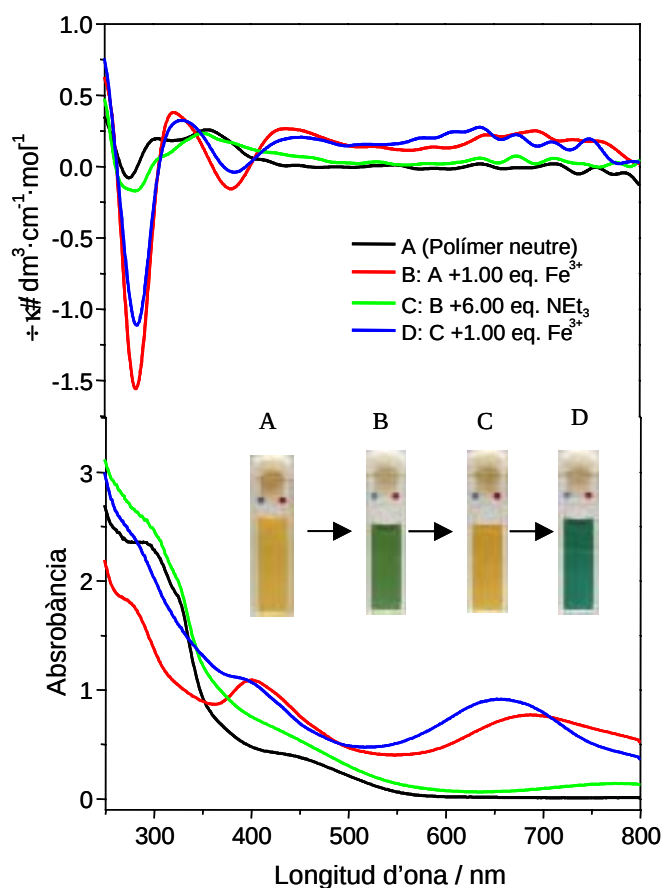


Figura 2.4-XV: Estudi de la reversibilitat de l'oxidació del polímer quiral amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ utilitzant NEt_3 com a agent reductor.

2.4.f Estudis d'AFM dels polímers dopats

Estudis molt preliminars d'AFM on es va dur a terme la deposició sobre grafit de dissolucions dels polímers **63** i **64** dopats amb diferents proporcions d'oxidant no mostren macromolècules de polímer amb una conformació estesa. S'observen dispersions d'illes, també observades en els estudis del polímer neutre **63** (Figura 2.3-Vc), i que corresponen a conformacions globulars de la macromolècula. Tal i com es comentava anteriorment, la deposició de macromolècules sobre superfícies en conformació estirada no és trivial i depèn de molt factors (com la naturalesa del dissolvent i la temperatura) que calen variar i optimitzar per aconseguir els resultats desitjats.

També es van intentar enregistrar imatges d'AFM de corrent, treballant en mode contacte i amb punta conductora, per veure si les illes observades en dipositar les dissolucions de polímer sobre grafit eren conductores però per problemes d'adhesió de la mostra amb la punta no va ser possible enregistrar cap imatge.

2.5 CONCLUSIONS

- É S'ha dissenyat i optimitzat una ruta sintètica per l'obtenció d'un isocianur quirall que incorpora la unitat de TTF com a part de l'espaiador entre aquest grup i el centre estereogènic.
- É L'oxidació parcial dels polímers aquiral i quirall preparats dóna lloc a macromolècules de valència mixta que mostren indicis de moviment de carrega entre els residus de TTF en les cadenes laterals.
- É Les macromolècules preparades presenten cinc estats de valència (0, 0/·+, ·+, ·+/2+ i 2+) que els fan molt atractius en el camp de la electrònica molecular i com a materials electrocròmics.
- É Al polimeritzar el monòmer existeix una transferència de quiralitat a llarg abast fins a l'esquelet del poli(isocianur).
- É El canvi en les propietats òptiques del polímer seguit per CD és degut tant al centres quirals dels substituents TTFs com a la quiralitat de la cadena polimèrica.