



Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



**Universitat Autònoma
de Barcelona**

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE DERIVADOS
DE POLIBENZOXAZINA: ENTRECruzAMIENTO
Y ELECTROCROMISMO**

Carolina Gascó Catalán

Tesis Doctoral

Estudios de Doctorado en Química

Departamento de Química Orgánica y Química Física

Facultad de Ciencias

2022

Supervisores:

Gonzalo Guirado López

Rosa María Sebastián Pérez



Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por Carolina Gascó Catalán

Carolina Gascó Catalán

Con el visto bueno de,

Dr. Gonzalo Guirado López

Prof. Rosa M^a Sebastián Pérez

Bellaterra, 15 de Febrero del 2022

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer el soporte financiero proporcionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación por conceder la beca FPI-MINECO con referencia de proyecto CTQ2015-65439-R. También a la Universitat Autònoma de Barcelona y el Departamento de Química por las actividades y clases ofrecidas a lo largo de este periodo. Agradecer finalmente a mis directores de tesis y a todos los que me han acompañado estos años.

Índice

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	i
ÍNDICE DE FÓRMULAS.....	v
RESUMEN	ix
1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1. Introducción general a las benzoxazinas y polibenzoxazinas	3
1.1.1. Resinas fenólicas.....	3
1.1.2. Polibenzoxazinas	4
1.1.3. Síntesis y aspectos generales de las benzoxazinas.....	5
1.2. Polimerización de benzoxazinas	9
1.2.1. Polimerización térmica	9
1.2.2. Polimerización fotoquímica.....	12
1.2.3. Polimerización electroquímica.....	13
1.3. Caracterización de benzoxazinas y polibenzoxazinas	13
1.4. Reticulación de matrices poliméricas	19
1.4.1. Reticulación mediante el uso de benzoxazinas.....	20
1.4.1.1. Estrategia A de reticulación.....	21
1.4.1.2. Estrategia B de reticulación.....	21
1.4.2. Reparación de matrices poliméricas por entrecruzamiento utilizando benzoxazinas.....	29
1.5. Sustancias electroactivas.....	36
1.5.1. Trifenilaminas y carbazoles.....	39
1.6. Sistemas electrocrómicos.....	43
1.6.1. Polímeros electrocrómicos basados en trifenilamina (TPA) y <i>N</i> -fenilcarbazol.....	48
2. OBJETIVOS	55
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59

CAPÍTULO 1. Electrodimerización de derivados de trifenilamina y *N*-fenilcarbazol en disolución

3.1. Síntesis y estudio electroquímico de compuestos derivados de trifenilamina y <i>N</i> -fenilcarbazol electrodimerizables en disolución.....	63
3.1.1. Estudio del proceso de oxidación de la trifenilamina (TPA)	64
3.1.1.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto TPA y su dímero σ (TPB).....	64
3.1.1.2. Estudio espectroelectroquímico de los compuestos TPA y TPB ..	68
3.1.2. Síntesis y estudio electroquímico del 4-((4-metoxifenil)(fenil)amino)fenol (OMeTPAOH).....	71
3.1.2.1. Síntesis del compuesto OMeTPAOH	71
3.1.2.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto OMeTPAOH	72
3.1.2.3. Estudio de la primera transferencia electrónica de OMeTPAOH ..	73
3.1.2.4. Estudio espectroelectroquímico de los compuestos OMeTPAOH y OMeTPBOH	77
3.1.3. Síntesis y estudio electroquímico del 4-(difenilamino)fenol (TPAOH).....	80
3.1.3.1. Síntesis del compuesto TPAOH.....	80
3.1.3.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto TPAOH	81
3.1.3.3. Estudio de la primera transferencia electrónica de TPAOH	83
3.1.3.4. Estudio espectroelectroquímico de los compuestos TPAOH y TPBOH	86
3.1.4. Estudio de la segunda transferencia electrónica de los compuestos OMeTPAOH y TPAOH.....	90
3.1.5. Estudio de la segunda transferencia electrónica de OMeTPAOH	91
3.1.5.1. Síntesis del compuesto 4-(3-metoxi-9 <i>H</i> -carbazol-9-il)fenol (OMeCbzPhOH)	92

3.1.5.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto OMeCbzPhOH.....	94
3.1.5.3. Estudio electroquímico comparativo de los compuestos OMeTPAOH y OMeCbzPhOH	95
3.1.5.4. Electrólisis a potencial controlado de OMeTPAOH a nivel de la segunda transferencia electrónica.....	98
3.1.6. Estudio de la segunda transferencia electrónica de TPAOH.....	99
3.1.6.1. Síntesis del compuesto 4-(9 <i>H</i> -carbazol-9-il) fenol (CbzPhOH)	99
3.1.6.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto CbzPhOH 100	
3.1.6.3. Estudio electroquímico comparativo de los compuestos TPAOH y CbzPhOH.....	101

CAPÍTULO 2. Electrodimerización de modelos sencillos de polibenzoxazinas electroactivas en disolución

3.2. Síntesis y estudio electroquímico de modelos sencillos de polibenzoxazinas electroactivas en disolución.....	107
3.2.1. Síntesis y estudio del proceso de oxidación del modelo de polibenzoxazina electroactiva M1	107
3.2.1.1. Síntesis del modelo de polibenzoxazina M1.....	108
3.2.1.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del modelo M1	110
3.2.1.3. Estudio electroquímico del modelo M1.....	116
3.2.2. Síntesis y estudio del proceso de oxidación del modelo de polibenzoxazina electroactiva M2	119
3.2.2.1. Síntesis del modelo de polibenzoxazina M2.....	119
3.2.2.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del modelo M2	120
3.2.2.3. Estudio electroquímico del modelo M2.....	123

CAPÍTULO 3. Entrecruzamiento electroinducido de polibenzoxazinas electroactivas en disolución

3.3. Síntesis y estudio electroquímico de polibenzoxazinas electroactivas en disolución.....	131
3.3.1. Polibenzoxazina electroactiva derivada de TPAOH (PBzxTPA) y OMeTPAOH (PBzxTPAOMe)	131
3.3.1.1. Síntesis de las polibenzoxazinas PBzxTPA y PBzxTPAOMe	132
3.3.1.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica de las polibenzoxazinas PBzxTPA y PBzxTPAOMe	137
3.3.1.3. Electrólisis a potencial controlado de PBzxTPA y PBzxTPAOMe	139
3.3.1.4. Estudio espectroelectroquímico de PBzxTPA y PBzxTPAOMe ..	146
3.3.2. Copolibenzoxazina electroactiva derivada de BzxTPAOMe y BzxOMe (CoPBzxOMe).....	151
3.3.2.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica de CoPBzxOMe.....	153
3.3.2.2. Electrólisis a potencial controlado de CoPBzxOMe	154
3.3.2.3. Estudio espectroelectroquímico de CoPBzxOMe	159
3.3.3. Polibenzoxazina electroactiva derivada de CbzPhOH (PBzxCbz).....	161
3.3.3.1. Síntesis de la polibenzoxazina PBzxCbz.....	161
3.3.3.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica de PBzxCbz.....	162
3.3.3.3. Electrólisis a potencial controlado de PBzxCbz sobre ITO-PET	164
3.3.3.4. Estudio espectroelectroquímico de EPBzxCbz sobre ITO-PET..	167

CAPÍTULO 4. Materiales reticulantes basados en polibenzoxazinas electroactivas

3.4. Diseño de materiales flexibles y conductores derivados de polibenzoxazinas electroactivas	173
3.4.1. Combinación de polibenzoxazinas electroactivas con líquidos iónicos	173
3.4.2. Síntesis y estudio de polibenzoxazinas electroactivas iónicas con cadenas alifáticas de 10 y 12 unidades de carbono.	179

3.4.3. Estudio de las especies electroactivas en un medio flexible y conductor: IONOGEL.....	191
3.4.3.1. Preparación de ionogeles con especies electroactivas.....	193
3.4.3.2. Caracterización mediante voltamperometría cíclica de los ionogeles modificados.....	194
3.4.3.3. Caracterización espectroelectroquímica de los ionogeles modificados.....	196
3.4.3.4. Estudio morfológico mediante SEM de los ionogeles con las polibenzoxazinas pre y post oxidación.....	203

CAPÍTULO 5. Electrochromismo de polímeros conjugados y no conjugados basados en derivados de *N*-fenilcarbazol

3.5. Estudio electrocrómico de sistemas poliméricos conjugados basados en derivados de <i>N</i> -fenilcarbazol (CbzPhOH y OMeCbzPhOH).....	211
3.5.1. Electrodeposición de CbzPhOH en acetonitrilo sobre ánodo de carbono y de ITO-PET.....	213
3.5.1.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica del sólido electrodepositado derivado de CbzPhOH en acetonitrilo sobre ánodo de carbono vítreo.....	214
3.5.1.2. Determinación del recubrimiento del sólido electrodepositado de CbzPhOH en acetonitrilo sobre ánodo de carbono vítreo.....	216
3.5.1.3. Electrodeposición de ECbzPhOH en acetonitrilo sobre ITO-PET 217	
3.5.1.4. Estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de ECbzPhOH depositado sobre ITO-PET.....	220
3.5.2. Estudio electrocrómico de ECbzPhOH en acetonitrilo sobre ITO-PET 223	
3.5.3. Electrodeposición de ECbzPhOH y EOMeCbzPhOH en BMIM-TFSI sobre ITO-PET.....	228
3.5.3.1. Estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de ECbzPhOH y EOMeCbzPhOH sobre ITO-PET en BMIM TFSI.....	230

3.5.3.2.	Propiedades electrocromicas de ECbzPhOH y EOMeCbzPhOH sobre ITO-PET en BMIM TFSI.....	233
3.5.4.	Electrodeposición de ECbzPhOH en acetonitrilo sobre dispositivo simple basado en un electrodo serigrafado.....	241
3.5.5.	Electrodeposición de ECbzPhOH en BMIM TFSI sobre dispositivo simple basado en un electrodo serigrafado.....	242
3.6.	Estudio electrocromico de un sistema polimérico NO conjugado basado en una polibenzoxazina conteniendo la estructura de CbzPhOH.....	243
4.	CONCLUSIONES.....	249
5.	REFERENCIAS.....	253
6.	DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	271
6.1.	Instrumentación y metodología experimental	273
6.1.1.	<i>Ángulo de contacto</i>	273
6.1.2.	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	273
6.1.3.	<i>Cromatografía</i>	274
6.1.3.1.	<i>Flash en columna</i>	274
6.1.3.2.	<i>Permeación en gel (GPC)</i>	274
6.1.3.3.	<i>Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)</i>	274
6.1.3.4.	<i>Cromatografía de capa fina (TLC)</i>	274
6.1.4.	<i>Disolventes anhidros</i>	274
6.1.5.	<i>Electrólisis a potencial constante</i>	275
6.1.6.	<i>Espectroelectroquímica</i>	275
6.1.6.1.	<i>Celda espectroelectroquímica para disoluciones</i>	275
6.1.6.2.	<i>Celda espectroelectroquímica con ITO-PET como OTE</i>	276
6.1.6.3.	<i>Celda espectroelectroquímica en forma de T para análisis de ionogeles</i> 276	
6.1.7.	<i>Preparación ionogeles (ILs)</i>	276
6.1.8.	<i>Espectrometría de masas</i>	277

6.1.9.	<i>Técnicas espectroscópicas</i>	277
6.1.9.1.	<i>Espectroscopía de infrarrojo-transformada de Fourier (FT-IR)</i> ..	277
6.1.9.2.	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)</i>	277
6.1.10.	<i>Métodos computacionales</i>	278
6.1.11.	<i>Microscopía electrónica</i>	279
6.1.12.	<i>Punto de fusión</i>	279
6.1.13.	<i>Reactivos</i>	279
6.1.14.	<i>Resonancia magnética nuclear</i>	280
6.1.15.	<i>Voltamperometría cíclica</i>	280
6.1.15.1.	<i>Disolución</i>	280
6.1.15.2.	<i>Electrodos serigrafados</i>	280
6.1.16.	<i>Termogravimetría</i>	281
6.2.	<i>Procedimientos experimentales de síntesis</i>	282
7.	<i>ANEXO</i>	301
7.1.	<i>Deconvoluciones a partir de la GPC de las polibenzoxazinas</i>	303
7.1.1.	<i>PBzxTPA y PBzxTPAOMe</i>	303
7.1.2.	<i>PBzxCbz</i>	305
7.2.	<i>Figuras soporte de los estudios computacionales de las estructuras poliméricas de PBzxTPA y PBzxTPAOMe</i>	306
7.3.	<i>Cálculo de la conductividad de MeP12CBzxTPA</i>	308
7.4.	<i>Voltamperogramas cíclicos de los compuestos electroactivos en IONOGEL</i> 309	
7.5.	<i>Determinación del recubrimiento polimérico derivado de CbzPhOH sobre carbono vítreo</i>	313
8.	<i>COLECCIÓN DE ESPECTROS</i>	315

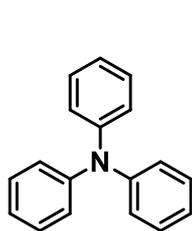
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ΔH_m	Entalpía de fusión
ΔOD	Densidad óptica
$\Delta T\%$	Contraste óptico o de color
η	Eficiencia de coloración
Γ	Recubrimiento
ρ	Resistividad
[ox]	Proceso de oxidación
AC	Corriente alterna
CE	Contraelectrodo
C_p	Condensador eléctrico
COSY	Espectroscopía de correlación (1H - 1H)
d	Doblete
d_{ap}	Doblete aparente
d_{asim}	Doblete asimétrico
dd	Doble doblete
dd_{solap}	Doble doblete solapado
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DM	Dinámica molecular
DMA	Análisis mecánico dinámico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E_D^0	Potencial estándar de dimerización
E_{ap}	Potencial aplicado
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
E_g	Brecha energética o <i>bandgap</i>
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E/V	Potencial en volts
F	Constante de Faraday
fs	Femtosegundos (10^{-15} s)
GPC	Cromatografía de permeación en gel

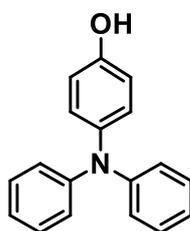
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HR-ESI-MS	Espectrometría de masas de alta resolución (ionización electrospray)
HSQC	Coherencia cuántica única heteronuclear (^1H - ^{13}C)
IG	Ionogel
IV-CT	Transferencia de carga de intervalencia
k_a	Constante cinética de dimerización
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
I_{TOTAL}	Intensidad total
ITO	Óxido de indio y estaño
LI	Líquido iónico
m	Multiplete
m_{ap}	Multiplete aparente
m/z	Relación masa-carga (masa/carga)
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
ns	Nanosegundos (10^{-9} s)
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
OSC	Celda solar orgánica
OTE	Electrodo ópticamente transparente
PET	Tereftalato de etileno
ps	Picosegundo (10^{-12} s)
Q	Carga
Q_a	Carga (Q)/Unidad de área (A)
QM	Métodos cuánticos
RE	Electrodo de referencia
RMSD	Raíz del error cuadrático medio
ROP	Polimerización por apertura de anillo
R_p	Resistencia del propia del sistema
s	Singlete
s_{ap}	Singlete aparente
SCE	Electrodo saturado de calomelanos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TBAPF₆	Tetrabutilamonio hexafluorofosfato

t	Triplete
t_{asim}	Triplete asimétrico
t_{ap}	Triplete aparente
t_{solap}	Triplete solapado
t_c	Tiempo de respuesta en el proceso de coloración
t_d	Tiempo de respuesta en el proceso de decoloración
T_c	Porcentaje de transmitancia en el estado coloreado
T_d	Porcentaje de transmitancia en el estado decolorado
T_c	Temperatura de cristalización
T_{d5%}	Temperatura de descomposición al 5 %
T_{d10%}	Temperatura de descomposición al 10 %
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TLC	Cromatografía de capa fina
T_m	Temperatura de fusión
T_p	Temperatura de polimerización
TTF	Tetratiofulvaleno
VC	Voltamperograma cíclico
WE	Electrodo de trabajo
Z'	Resistencia real
Z''	Resistencia imaginaria

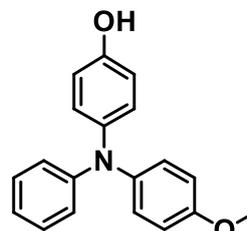
ÍNDICE DE FÓRMULAS



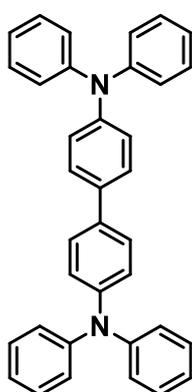
TPA



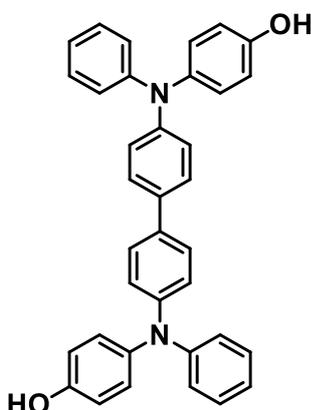
TPAOH



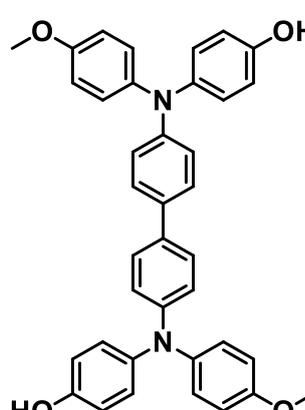
OMeTPAOH



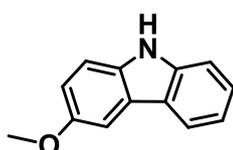
TPB



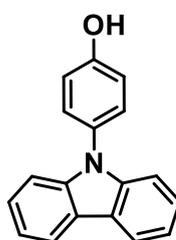
TPBOH



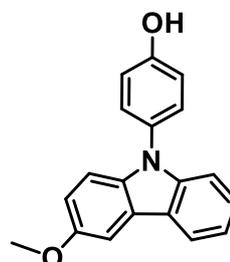
OMeTPBOH



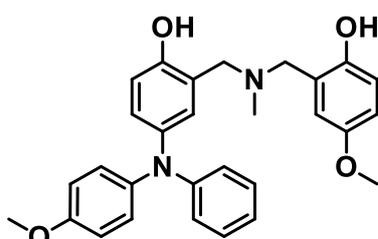
CbzOMe



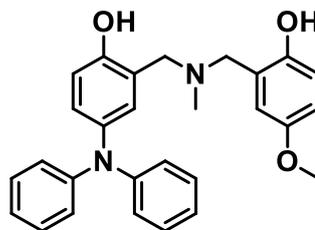
CbzPhOH



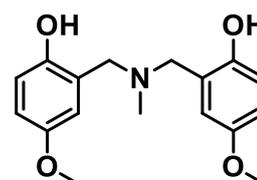
OMeCbzPhOH



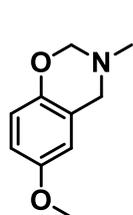
M1



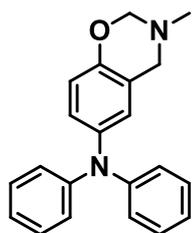
M2



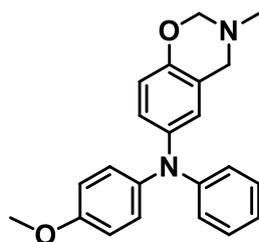
M-PhOMe



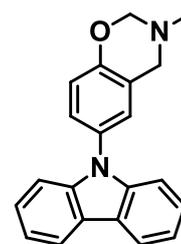
BzxOMe



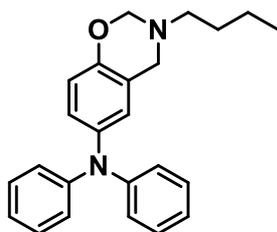
BzxTPA



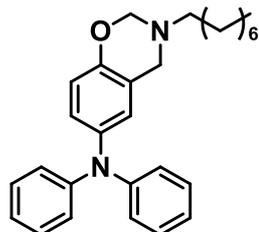
BzxTPAOMe



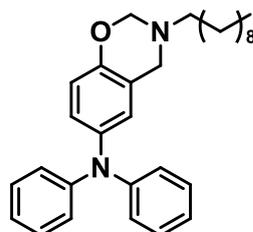
BzxCbz



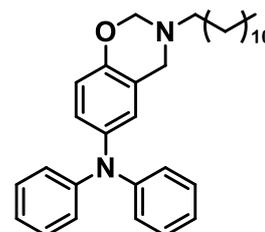
4CBzxTPA



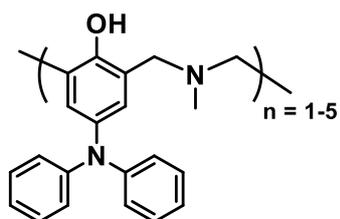
8CBzxTPA



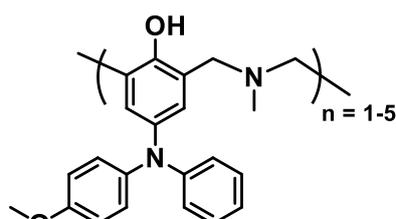
10CBzxTPA



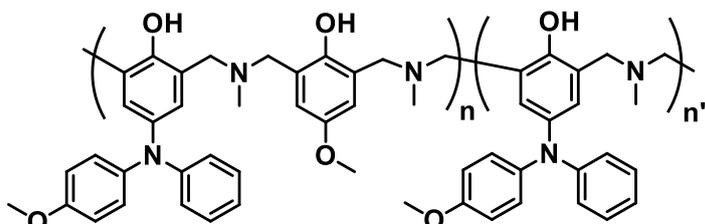
12CBzxTPA



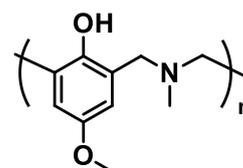
PBzxTPA



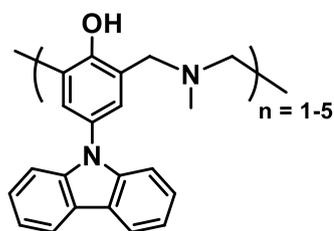
PBzxTPAOMe



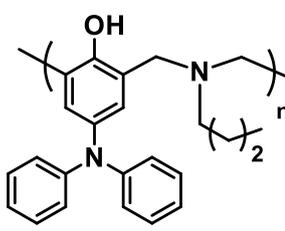
CoPBzxOMe



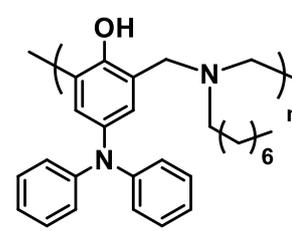
PBzxOMe



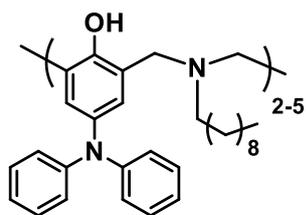
PBzxCbz



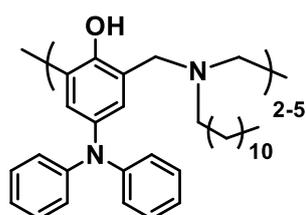
P4CBzxTPA



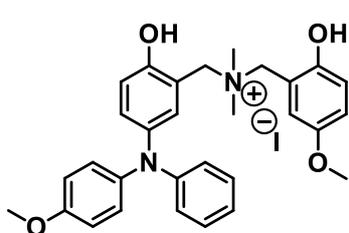
P8CBzxTPA



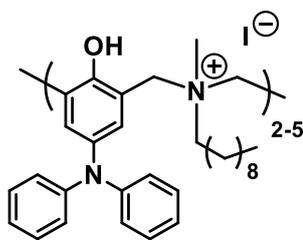
P10CBzxTPA



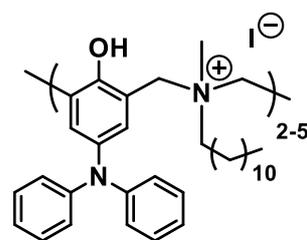
P12CBzxTPA



M1MeI



MeP10CBzxTPA



MeP12CBzxTPA

RESUMEN

La presente tesis doctoral describe las estrategias llevadas a cabo para producir un entrecruzamiento electroinducido de cadenas poliméricas en polibenzoxazinas electroactivas a través de enlaces covalentes. Este proceso tiene como finalidad cambiar las propiedades del material inicial y /o utilizarlo para reparar daños a nivel microscópico.

Primero, se estudia la capacidad para formar dímeros electroinducidos de moléculas derivadas de trifenilamina y *N*-fenilcarbazol, así como sus características electroópticas en disolución. Comprobada su habilidad para generar enlaces covalentes intermoleculares durante los procesos de oxidación aislando los dímeros correspondientes, éstas se integran en la estructura de modelos simples de polibenzoxazina y en las propias polibenzoxazinas como agente reticulador. Procesos oxidativos en disolución (voltamperogramas cíclicos, electrólisis a potencial controlado y espectroelectroquímica) se realizan utilizando estos compuestos con el fin de verificar, mediante técnicas espectroscópicas y de análisis térmico, si la densidad de reticulación aumenta al aplicar el potencial adecuado. Debido a los cambios observados en los análisis asociados a un entrecruzamiento mediante enlaces covalentes en disolución se diseñan y preparan materiales sólidos flexibles y conductores híbridos basados en las especies y polibenzoxazinas electroactivas.

Finalmente, aprovechando las capacidades reticulantes electroinducidas y las propiedades electroópticas de los derivados de *N*-fenilcarbazol, se preparan materiales electrocrómicos para aplicaciones que requieran de la absorción en el rango del IR cercano.

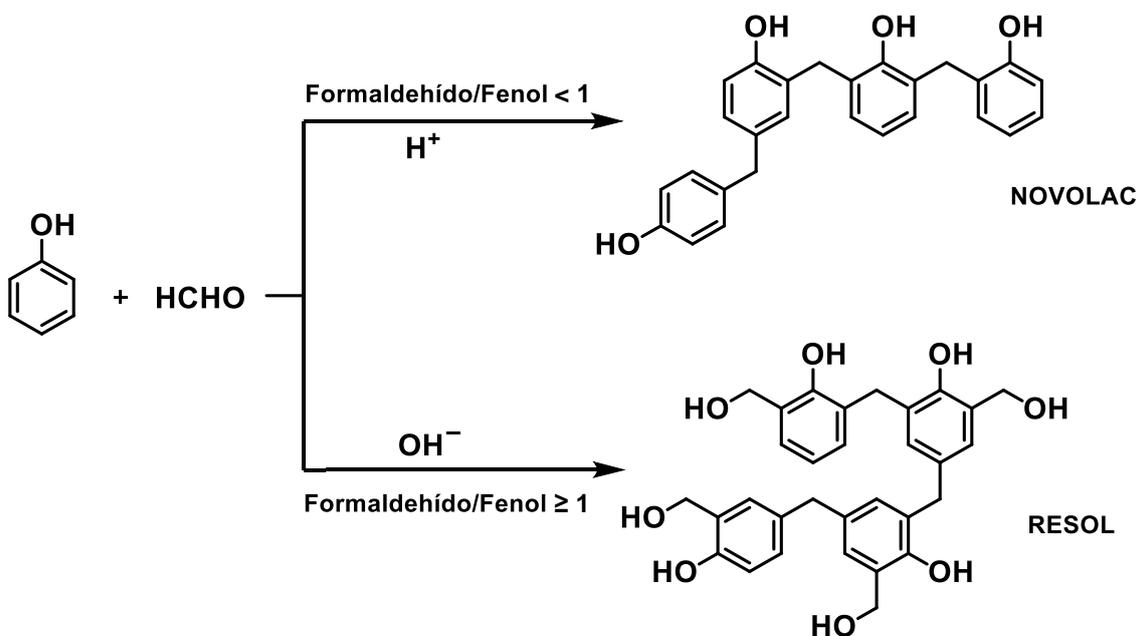
1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Introducción general a las benzoxazinas y polibenzoxazinas

1.1.1. Resinas fenólicas

Las resinas fenólicas se consideran uno de los primeros polímeros sintéticos producidos a escala industrial y comercializados con éxito. Se utilizan mayoritariamente como materiales, aglomerantes o adhesivos, siendo uno de los más conocidos la *Baquelita* (Bakelite®).

Estas resinas se obtienen a partir de la reacción entre fenoles y formaldehído en diferentes proporciones y condiciones de reacción (básicas o ácidas). Dependiendo de los parámetros utilizados en la síntesis, éstas pueden distinguirse entre resinas tipo novolac o resol (**Esquema 1**).¹



Esquema 1. Preparación de resinas fenólicas tipo novolac y resol.

Desde principios del siglo XX estas resinas han sido empleadas tanto por sus excelentes características (no son inflamables, presentan alta estabilidad térmica y dimensional y tienen una capacidad baja para absorber agua)² como por su capacidad para ser preparadas térmicamente sin utilizar agentes de curado obteniendo materiales con una buena resistencia mecánica (resistencia a la abrasión y a la compresión).³ Asimismo, estas resinas termoestables son aislantes

eléctricos y resisten algunos agentes químicos como bases débiles, ácidos y disolventes comunes, y también soportan la exposición a la radiación ultravioleta durante un tiempo limitado.⁴ Sin embargo, durante el proceso de formación de las resinas fenólicas se pueden desprender compuestos volátiles dañinos para la salud. Además, el material aumenta su volumen durante el proceso de enfriamiento y como resultado se obtienen resinas quebradizas que disminuyen la posibilidad de que se produzcan fracturas indeseadas.⁵

1.1.2. Polibenzoxazinas

Las polibenzoxazinas o resinas de benzoxazina aparecen como una nueva clase de resinas fenólicas a mediados del siglo XX. En 1944 fue sintetizada la primera benzoxazina (el precursor de las polibenzoxazinas) por Holly y Cope.⁶ A partir de este momento, la síntesis y el desarrollo de las polibenzoxazinas y sus monómeros han crecido exponencialmente. Así, en la década de los 50, Burke y su equipo diseñaron la síntesis de benzoxazinas de alto valor añadido utilizando 3 componentes (aminas primarias, fenoles y formaldehído) construyendo la base para producir un amplio rango de benzoxazinas.⁷ Posteriormente, entre los años 1970 y 1985, Schreiber, Higginbottom, Reiss *et al.* continuaron el desarrollo de las polibenzoxazinas. Schreiber patentó oligómeros de polibenzoxazina que sustituían por primera vez a las resinas epoxi.⁸ Higginbottom fue el primero en desarrollar polibenzoxazinas entrecruzadas basadas en benzoxazinas multifuncionales,⁹ y Reiss estudió la cinética asociada a la formación de oligómeros de polibenzoxazina, estableciendo que el uso de benzoxazinas monofuncionales únicamente permite la síntesis de oligómeros de bajo peso molecular (menos de 1000).¹⁰ Finalmente, en 1994, Ning e Ishida estudiaron, por primera vez, las propiedades fisicoquímicas de polibenzoxazinas que contenían bisfenol A, comprobando que éstas poseían una buena integridad mecánica y presentaban temperaturas de transición vítrea elevadas.¹¹

A partir de ese momento, las polibenzoxazinas aparecen como una alternativa excelente para reemplazar las resinas fenólicas y epoxi ya que éstas, en general, presentan de manera intrínseca una mejora de las propiedades en comparación con las anteriores. Un ejemplo de ello es que, en el proceso de curado de las polibenzoxazinas, en contraste con las resinas precedentes, no se producen

compuestos volátiles y el polímero no disminuye su volumen en el enfriado posterior.¹² Estos polímeros tienen una absorción muy baja de agua bajo saturación,¹³ han demostrado poseer una alta resistividad eléctrica¹⁴ y no son inflamables.¹⁵ Las polibenzoxazinas entrecruzadas o reticuladas presentan, además, unas temperaturas de transición vítrea más elevadas y una mayor estabilidad térmica. Durante el análisis termogravimétrico (TGA) de estas matrices entrecruzadas se observa, además de un aumento de la temperatura de degradación, un incremento notable en el *char yield*.¹⁶ Una gran evidencia de la importancia de las resinas derivadas de polibenzoxazina es el número de patentes relacionadas con ellas y/o sus monómeros (benzoxazinas) y su comercialización por grandes compañías como Henkel o Huntsman¹⁷ (**Figura 1**).¹⁸ Las polibenzoxazinas obtenidas a partir de benzoxazinas comerciales se usan en paneles aeroespaciales, en automoción, como refuerzo para coches y electrónica y en laminados para circuitos impresos, entre otros.¹⁹

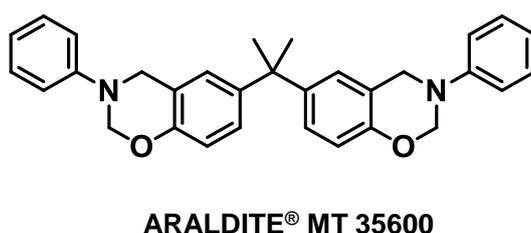
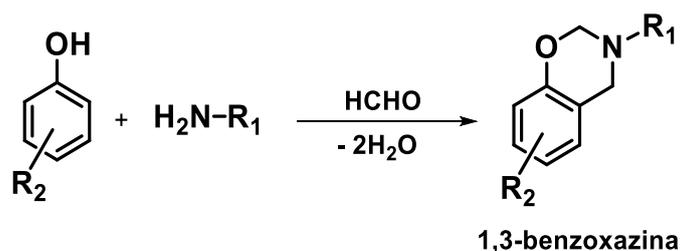


Figura 1. Estructura química de una benzoxazina comercializada por Huntsman Advanced Materials.¹⁷

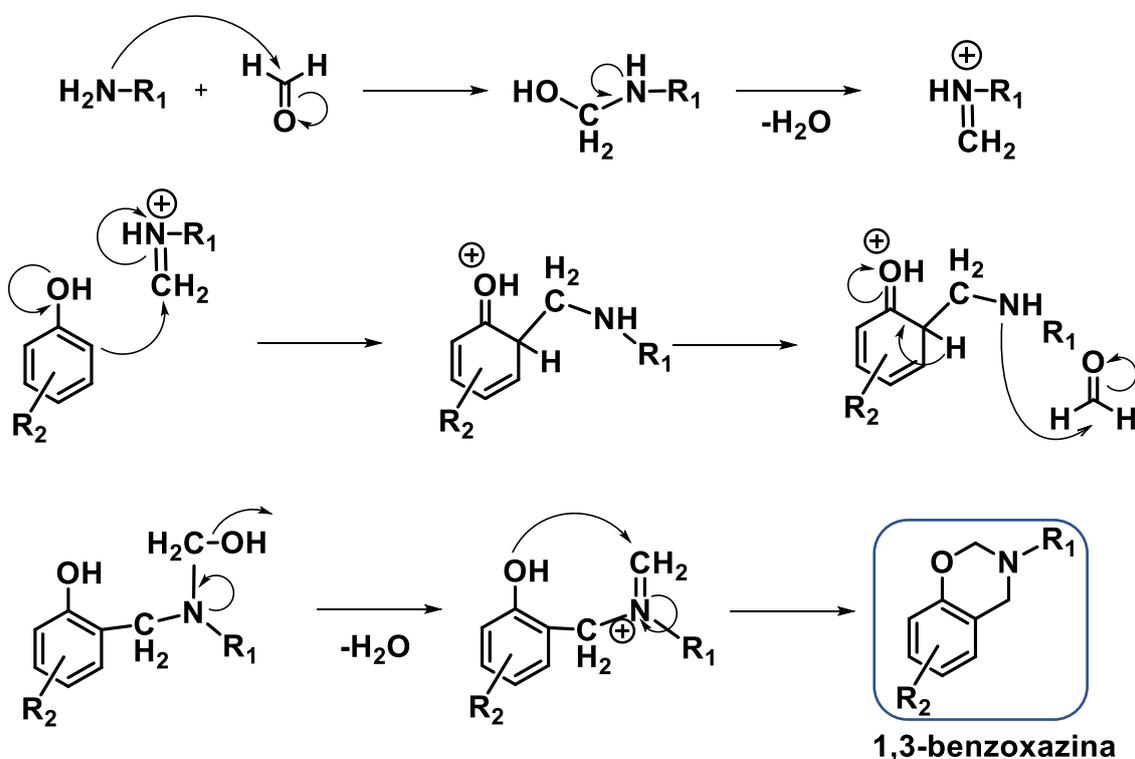
1.1.3. Síntesis y aspectos generales de las benzoxazinas

La síntesis de las 1,3-benzoxazinas se realiza de forma sencilla a partir de la combinación de sus 3 componentes principales: aminas primarias, derivados de fenoles y formaldehído. La condensación de estos 3 compuestos genera un anillo de oxazina fusionado a un anillo aromático formando la estructura característica de las benzoxazinas (Esquema 2). Este proceso fácil de síntesis hace que las benzoxazinas posean una enorme flexibilidad en su diseño molecular debido a la gran cantidad de fenoles y aminas primarias comerciales existentes.¹⁹



Esquema 2. Síntesis de una 1,3-benzoxazina genérica.

El mecanismo de reacción propuesto en la bibliografía consta de varias etapas en las que intervienen dos moléculas de formaldehído, una amina primaria y un fenol.⁷ Primero se produce una condensación tipo Mannich entre una amina primaria y una molécula de formaldehído generando una imina tras la deshidratación. La posición *orto* activada del derivado de fenol reacciona (SEAr) con la imina formando un nuevo intermedio. La amina resultante a su vez condensa con otra molécula de formaldehído formando una imina capaz de cerrar el anillo de oxazina reaccionando con el hidroxilo del fenol. De este modo se obtiene la 1,3-benzoxazina (**Esquema 3**).



Esquema 3. Mecanismo propuesto para la formación de 1,3-benzoxazinas.

Una benzoxazina de estructura simple o monobenzoxazina (m-Bzx) se obtiene a partir de una amina primaria y un único fenol. Las bisbenzoxazinas (bis-Bzx) se generan cuando uno o ambos de los precursores (fenol o amina) es bifuncional, obteniendo las combinaciones descritas en la **Figura 2**. El diseño de las benzoxazinas adecuadas para cada aplicación se realiza mediante la combinación de fenoles y de aminas primarias mono o bifuncionales.¹⁹

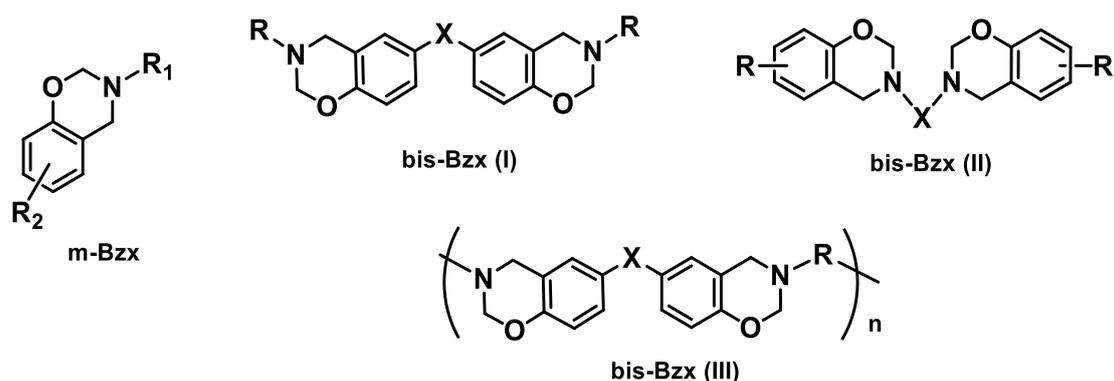


Figura 2. Estructuras más habituales de 1,3-mono y bisbenzoxazinas.

La incorporación de diversos grupos funcionales en la estructura básica de la 1,3-benzoxazina ha permitido mejorar las propiedades de los polímeros resultantes. En la **Figura 3** se presentan algunos de los grupos funcionales (GF) usados en la bibliografía. Además, existen conectores (X) que pueden usarse tanto para unir los grupos funcionales con las 1,3-benzoxazinas como para formar bisbenzoxazinas.

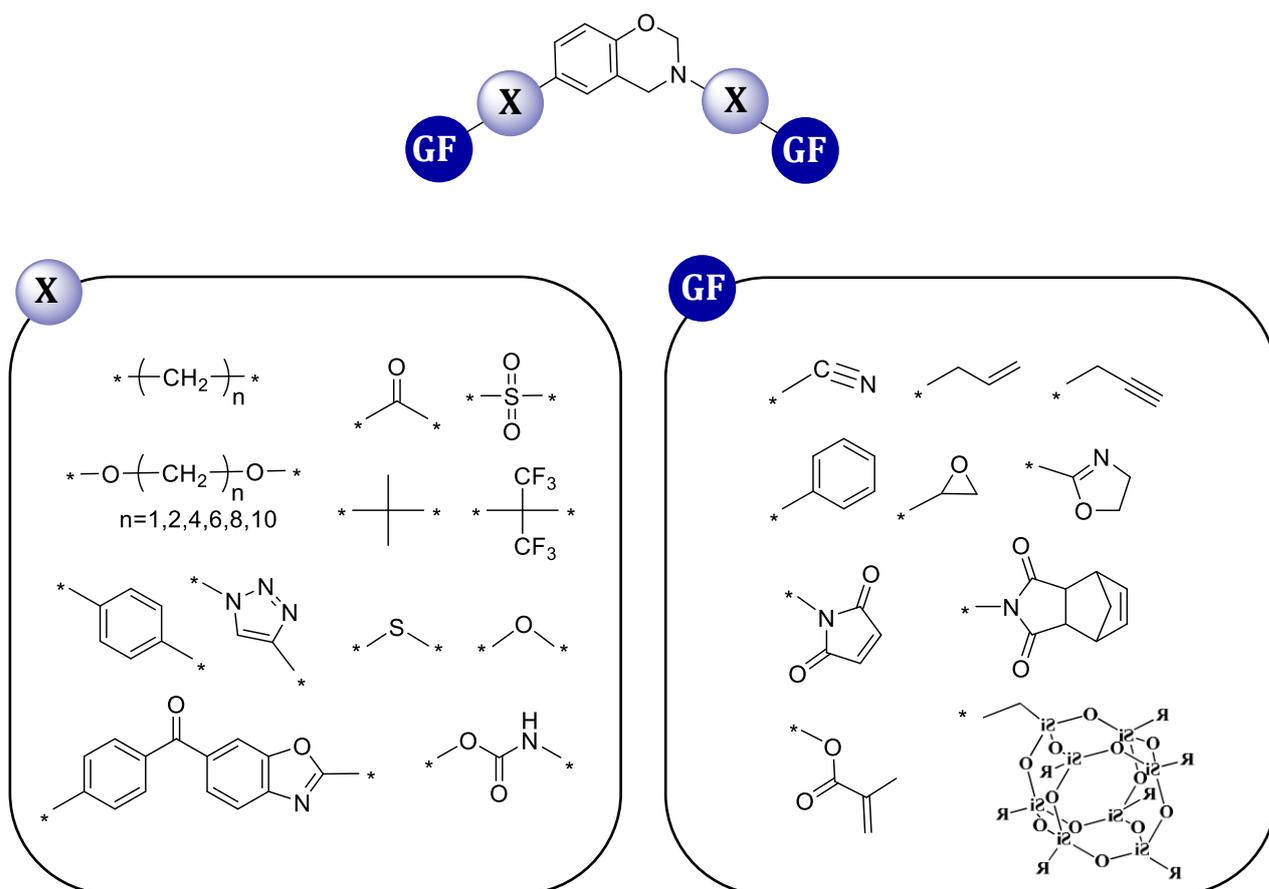


Figura 3. Grupos funcionales y conectores más habituales utilizados para incorporar los en 1,3-benzoxazinas.^{20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28}

Algunos de estos grupos como el acetileno,²⁰ el alilo,²¹ el propargilo,²² la maleimida,²³ la oxazolona,²⁴ el glicidilo²⁵ o el metacrilato²⁶ se utilizan para aumentar la densidad de reticulación de la matriz polimérica. Otros grupos como las azinas se incorporan en polibenzoxazinas para crear recubrimientos de anticorrosión;²⁷ el silsesquioxano oligomérico poliédrico permite mejorar la estabilidad térmica y mecánica de *composites* o resinas compuestas de polibenzoxazina;²⁸ la resina derivada de 2,6-dimetilfenol se ha usado en la fabricación de materiales aislantes en aplicaciones relacionadas con la comunicación²⁹ y el azobenceno para crear dispositivos y medios de almacenamiento ópticos.³⁰ Dado que algunos productos naturales contienen fenoles en su estructura éstos se han utilizado para sintetizar 1,3-benzoxazinas. Son ejemplos el cardanol,³¹ la vainillina³² y el eugenol.³³ En la **Figura 4** se muestran ejemplos de los monómeros obtenidos a partir de cada uno de estos fenoles para diferentes aplicaciones. El cardanol, y derivados de éste, son

un subproducto de la extracción del anacardo que normalmente se descarta en el proceso industrial. Este residuo se ha revalorizado incorporándolo en la estructura de una bisbenzoxazina que finalmente se mezcla con harina de madera para formar un composite. El material que se obtiene posee menor capacidad de inflamarse y mayor resistencia a químicos que la propia madera.^{31a} La incorporación de la vainillina a la 1,3-benzoxazina permite introducir un grupo aldehído que puede reaccionar con poliéteres monoamina (Jeffamine® M-1000) para generar un surfactante.³² Por último, el eugenol se utiliza combinado con otros fenoles para preparar bisbenzoxazinas que según la ratio eugenol/fenol pueden modular la densidad de entrecruzamiento del material resultante.³³

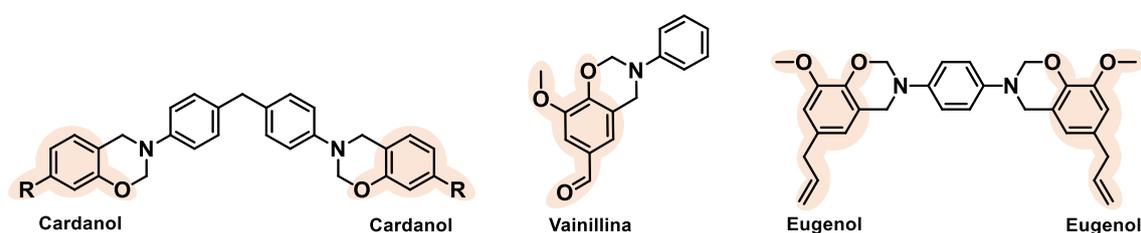


Figura 4. 1,3-mono y bisbenzoxazinas que incorporan fenoles procedentes de fuentes naturales para aplicaciones diversas (R: cadenas alifáticas de 15 carbonos saturadas e insaturadas).

1.2. Polimerización de benzoxazinas

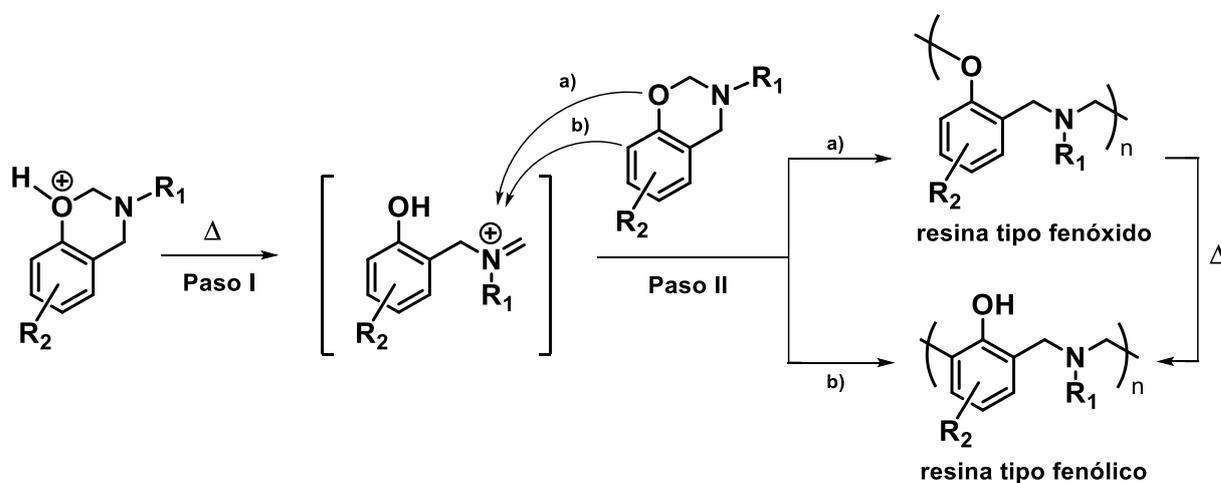
1.2.1. Polimerización térmica

Los monómeros de benzoxazina tradicionalmente polimerizan por efecto de la temperatura (> 180 °C) a través de un proceso de polimerización por apertura de anillo (ROP son sus siglas en inglés) sin necesidad de añadir catalizadores.³⁴ Éste es el método de polimerización utilizado en esta tesis. La ROP es una buena estrategia para preparar polímeros de condensación sin la formación de subproductos volátiles ya que presenta una excelente economía atómica.

Aunque estudios realizados muestran que este mecanismo puede ser iniciado tanto por especies catiónicas, aniónicas y/o radicalarias, el uso de la primera es el más habitual.³⁵ El **Esquema 4** muestra de forma simplificada un mecanismo catiónico a partir de una benzoxazina protonada, que consiste principalmente en dos pasos: un

primer paso de apertura térmica del anillo de oxazina (paso I) seguido de un segundo que consiste en una sustitución electrófila aromática (SEAr) (paso II).

La sustitución electrófila determina la formación de polímeros de tipo fenólico, fenóxido o una mezcla de ambos en la estructura final, dependiendo de las condiciones de polimerización.³⁶ Si el ion iminio generado durante el paso I reacciona con el oxígeno perteneciente a otra benzoxazina (paso II a) se formará preferentemente una resina de tipo fenóxido. En el caso de que la sustitución electrófila aromática se produzca en la posición *orto* del anillo fenólico de otra benzoxazina (paso II b) la resina derivada será de tipo fenólico.



Esquema 4. Propuesta mecanística simplificada de la polimerización de una 1,3-benzoxazina genérica.

Estudios realizados por Reiss *et al.* muestran que cuando las posiciones *orto* y *para* no están substituidas en el anillo aromático de la benzoxazina existe un ataque electrófilo dominante en estas posiciones dando lugar, mayoritariamente, a una estructura fenólica.¹⁰ Es sabido en la bibliografía¹⁹ que a temperatura elevada, durante el proceso de polimerización de las benzoxazinas, se produce una reorganización de los enlaces permitiendo transformar las estructuras de tipo fenóxido en fenólico.³⁷

El ataque durante la polimerización en la posición *orto* libre del anillo aromático de la benzoxazina está más favorecido debido al acercamiento de las especies reactivas a través de interacciones por enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el protón

del fenol y el nitrógeno de la benzoxazina vecina. En algún caso este acercamiento puede ser favorecido por interacciones de igual tipo con otro grupo funcional de la estructura.³⁸

Además de las sustituciones en *orto* y *para*, se ha demostrado la posibilidad, menos habitual, de realizar una sustitución electrófila en la posición *meta* del fenol.^{39,40} El hecho de que varias posiciones del anillo aromático sean reactivas durante la sustitución electrófila puede ser usado como un método de regioselectividad para mejorar las propiedades de la resina final como veremos en el siguiente apartado.⁴¹

Todas estas posibilidades de ataque durante el paso II del mecanismo, y otras que aparecen cuando sobre el grupo amino hay anclado un sustituyente aromático, quedan recogidas por nuestro grupo en un esquema mecanístico de reacción muy completo.³⁶ En estos estudios queda reflejado que la estructura de las polibenzoxazinas puede ser realmente compleja, a pesar de la representación esquemática simple que se suele hacer de este proceso (**Esquema 4**).

En general, las benzoxazinas existentes polimerizan térmicamente al alcanzar temperaturas cercanas a 180°C. La necesidad de llegar a temperaturas tan altas para abrir el anillo de oxazina es una gran desventaja para la industria ya que implica un alto coste energético. Además, la alta temperatura de curado afecta también a los precursores de benzoxazina que pueden, en algunos casos, sublimar antes del proceso de polimerización, e incluso afectar a las propiedades del propio polímero obtenido cuyas interacciones intra e intermoleculares mediante enlaces de hidrógeno pueden ser destruidas degradándolo.⁴²

En este sentido, el uso de catalizadores ha sido estudiado para reducir la energía de activación necesaria para el proceso de polimerización y, de este modo, disminuir la temperatura requerida.^{35a, 40, 43, 44, 45, 46, 47} Varias sales inorgánicas y compuestos orgánicos han sido descritos por Ishida,^{35b} Hamerton⁴⁸ y nuestro grupo⁴⁹ logrando el objetivo de disminuir la temperatura de curado de las polibenzoxazinas. De los ejemplos de catalizadores descritos en la bibliografía el FeCl₃, Zn(OTf)₂ y LiI presentan buenas conversiones (70-100 %) en media hora a 150 °C. De entre estos tres, el yoduro de litio es el que mejor resultados ofrece con conversiones del 100 %

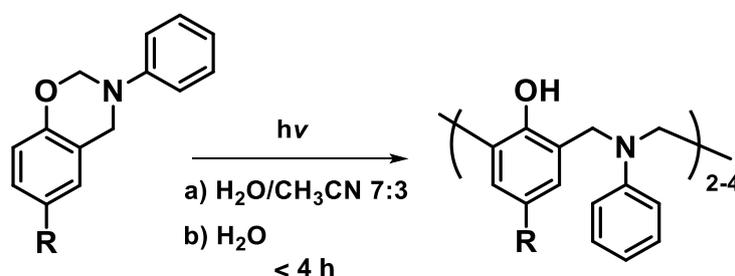
y una disminución en 72 °C de la temperatura de polimerización respecto de la necesaria sin catalizador.

Sin embargo, los residuos derivados de los catalizadores pueden ser un obstáculo para algunas aplicaciones, o incluso, modificar las propiedades de la resina final de polibenzoxazina. Debido a estos inconvenientes, para evitar el uso de agentes externos en la disminución de las temperaturas de curado, varias investigaciones se han centrado en el diseño racional de benzoxazinas para conseguir la reactividad deseada.^{50, 51}

Además de la polimerización térmica, la más utilizada para obtener polibenzoxazinas, se han descrito otros tipos de procesos de polimerización como la inducida por luz o la electroquímica.

1.2.2. Polimerización fotoquímica

La polimerización inducida por luz de benzoxazinas puras fue descrita, por primera vez, por Takeichi en 2003. En este estudio se utilizaron sales como hexafluorofosfato de difenilyodonio o trifenilsulfonio capaces de fotogenerar protones que inician la polimerización de 1,3-benzoxazinas monofuncionales (**Esquema 4**).⁵² En nuestro grupo de investigación, recientemente, se ha desarrollado por primera vez un método de fotopolimerización de benzoxazinas puras tanto en medio orgánico como en medio totalmente acuoso a temperatura ambiente. Estas están sustituidas con grupos electrón dadores en la posición *para* proporcionando conversiones por encima del 78 % a oligómeros de bajo peso molecular de polibenzoxazina (**Esquema 5**).⁵³ Sin embargo, esta metodología presenta un inconveniente, hay que trabajar en condiciones muy diluidas lo que dificulta su uso industrial.



Esquema 5. Fotopolimerización de 1,3-benzoxazinas en medio acuoso a temperatura ambiente (R: Cl, F, H, CH₃, OCH₃).⁵³

1.2.3. Polimerización electroquímica

La polimerización electroquímica ha ganado importancia en las últimas décadas para la síntesis de polímeros comerciales debido a sus ventajas.⁵⁴ Particularmente, en el caso de las polibenzoxazinas, las ventajas más importantes que ofrece el uso de los métodos electroquímicos son: (I) no se requieren catalizadores para el proceso de polimerización, (II) los parámetros para conseguir la lámina polimérica son fácilmente controlables y (III) el espesor y la morfología pueden ser modulados controlando la forma y las dimensiones del electrodo.

Por lo que respecta a las benzoxazinas monofuncionales, su comportamiento y sus mecanismos de polimerización electroquímicos han sido estudiados desvelando algunos inconvenientes.⁵⁵ Uno de los más importantes es la necesidad de aplicar altos potenciales durante la electropolimerización, además, las polibenzoxazinas obtenidas usando este método son aislantes, lo cual favorece el bloqueo del electrodo en algún punto del proceso generando así poca cantidad de polímero. Por otra parte, las resinas de polibenzoxazina obtenidas son muy difíciles de caracterizar, sobre todo por su baja solubilidad. A pesar de estos inconvenientes, que hacen que no haya muchos precedentes de polimerizaciones o procesos electroquímicos con benzoxazinas, Schumann *et al.* han aprovechado las ventajas de la electroquímica electrodepositando bisbenzoxazinas para obtener una matriz polimérica sobre el electrodo de trabajo empleada para inmovilizar enzimas.⁵⁶

1.3. Caracterización de benzoxazinas y polibenzoxazinas

La caracterización de benzoxazinas y sus resinas derivadas está muy ligada al anillo de oxazina, así como a su desaparición en el proceso de polimerización. Esto se debe a que es muy fácilmente detectable y cuantificable por distintos métodos analíticos.

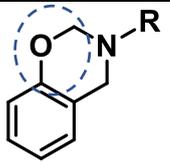
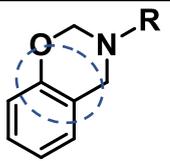
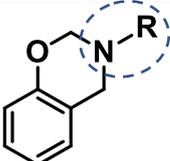
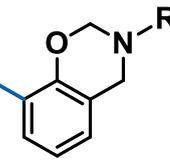
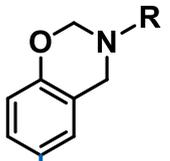
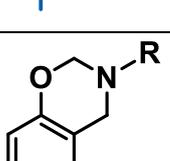
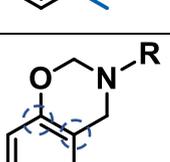
La **resonancia magnética nuclear (RMN)** de protón (^1H) y carbono (^{13}C) son particularmente útiles para detectar los protones y carbonos pertenecientes al anillo de oxazina (CH_2). Las señales entre 3.60 y 5.70 ppm en forma de dos singletes en el espectro de protón, y entre 50.0 y 85.0 ppm en el de carbono son características de la presencia de benzoxazinas. Estas técnicas son efectivas para seguir la síntesis y la apertura del anillo de oxazina durante la polimerización ya que las señales

asociadas a los $-CH_2-$ desaparecen del espectro. No obstante, es difícil sacar conclusiones experimentales del espectro de las polibenzoxazinas debido a la complejidad de éste: señales anchas y solapadas típicas de polímeros. Incluso los fenoles presentes en las resinas de polibenzoxazina (estructura fenólica) son difíciles de identificar por los enlaces de hidrógeno que se generan a modo de interacciones intra e intermoleculares en las cadenas poliméricas. Sin embargo, estudios realizados en DMSO han permitido identificar el porcentaje de estructura fenólica y fenóxida en polibenzoxazinas.³⁶

También es importante la sustitución del anillo de benceno respecto del grupo oxazina y encontrar instrumentos que revelen la estructura exacta y, en ocasiones, el proceso de polimerización.

En este sentido la **espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)** aparece como una buena herramienta para determinar la formación de la benzoxazina, su estructura y el seguimiento del proceso de polimerización. Basándonos en las benzoxazinas descritas en la literatura cuyos cambios en la estructura son muy pequeños, encontramos bandas características de las benzoxazinas usando la técnica FT-IR.⁵⁷ Se encuentran picos vibracionales atribuidos al anillo de oxazina y a la sustitución del benceno que puede variar debido al proceso de curación de las benzoxazinas. Empezando por las bandas relacionadas con el anillo de oxazina, la flexión asimétrica de C-O-C aparece a 1225 cm^{-1} , y la flexión simétrica a 1050 cm^{-1} . También se asignan los picos de vibración de fuera de plano de los enlaces que unen el heterociclo, la oxazina, y el benceno, los cuales se localizan entre 930 y 960 cm^{-1} en el espectro. Los picos vibracionales a 1342 y 1320 cm^{-1} se asignan a la sustitución metilénica del nitrógeno perteneciente al anillo de oxazina. La técnica FT-IR permite en ocasiones, al ser la huella dactilar de la molécula, distinguir la sustitución del benceno principalmente en el intervalo de 600 a 900 cm^{-1} . El patrón *orto* presenta picos a 750 y 318 cm^{-1} ; la sustitución en *para* a 821 , $750/690\text{ cm}^{-1}$ y la *meta* revela picos a 875 y 790 cm^{-1} . En relación con el benceno, el pico a 940 cm^{-1} hace referencia a bencenos trisustituídos de las benzoxazinas (**Tabla 1**).

Tabla 1. Valores generales en unidades de frecuencia (cm^{-1}) que muestran estados vibracionales de la estructura de las benzoxazinas en el espectro FT-IR.

	Enlaces y subunidades estructurales	Unidades de frecuencia (cm^{-1})
	C-O-C (flexión asimétrica)	1225
	C-O-C (flexión simétrica)	1050
	Fusión anillos (vibración fuera de plano)	930-960
	N-R (tensión)	1342, 1320
	Areno <i>orto</i> sustituido	750, 318
	Areno <i>para</i> sustituido	821, 750/690
	Areno <i>meta</i> sustituido	875, 790
	Areno trisustituido	940

La espectroscopía de infrarrojo se ha empleado también para seguir el proceso de polimerización. Picos clave relacionados con la apertura del anillo de oxazina, y, por tanto, con el primer paso de la polimerización, aumentan o disminuyen a lo largo del

proceso de curado. El conjunto de picos vibracionales que sufren un aumento continuado hasta el final del proceso son 1474/1451 y 1229/940/819 cm^{-1} dependiendo de la sustitución de la benzoxazina, así como un pico a 1174 cm^{-1} asociado a la flexión del enlace C-N-C. Un pico a 1492 cm^{-1} , en cambio, tiende a disminuir. Como resultado final de la polimerización de benzoxazinas se genera, en la mayoría de los casos, fenoles que se traducen en un pico ancho alrededor de 3400 cm^{-1} y, como consecuencia, el aumento de CH alifáticos a 2927 cm^{-1} que unen los derivados de fenol entre ellos.

La **espectroscopía Raman** puede ser útil para reconocer la estructura de las benzoxazinas. Sin embargo, la fluorescencia de algunas benzoxazinas y, especialmente de las polibenzoxazinas puede ser un problema a la hora de hacer un análisis Raman.⁵⁸ A pesar de la fluorescencia, existen bandas de absorción características relacionadas con las benzoxazinas como 1348, 1037, y 952 cm^{-1} .⁵⁹

La **espectrometría de masas** es apropiada para identificar monómeros y oligómeros no ramificados o entrecruzados utilizando la desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI) acoplada a un detector de tiempo de vuelo (TOF) para superar la difícil ionización de grandes estructuras poliméricas. Esta dificultad es la que hace que la espectrometría de masas no sea una técnica muy utilizada para la caracterización de polibenzoxazinas de cadena larga.

Hay otras técnicas especializadas que se utilizan para estudiar procesos de polimerización y las características y propiedades estructurales de los materiales resultantes. Las más empleadas son la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis mecánico dinámico (DMA).

Los estudios de calorimetría diferencial de barrido normalmente sirven para determinar la temperatura de polimerización (T_p) de las benzoxazinas, así como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m) de las polibenzoxazinas. Esta técnica mide la diferencia de calor generado (o absorbido) entre la muestra y la referencia utilizada cuando se aplica una rampa de temperatura. Vale la pena mencionar, en este punto, que no todos los polímeros muestran estas tres transiciones (T_g , T_c , T_m) durante el proceso de calentamiento. La fusión y la cristalización ocurren exclusivamente en polímeros

que contienen cristales o dominios cristalinos en su estructura. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea aparece en polímeros que presentan dominios amorfos.

Estas medidas son útiles en las benzoxazinas para identificar las temperaturas de curado (T_p) que aparecen como un pico exotérmico en la gráfica. En la **Figura 5** se muestra una DSC de una benzoxazina genérica líquida donde la T_p es la temperatura asociada al máximo del pico exotérmico y con una flecha el rango de temperaturas donde se produce el proceso de polimerización.

Para las polibenzoxazinas, la temperatura de transición vítrea es el parámetro que se busca ya que cambios sutiles en la estructura del polímero se traducen en grandes cambios en la T_g . En la **Figura 6** se presenta la T_g de una polibenzoxazina. Esta muestra una disminución en el flujo de calor durante el proceso de calentamiento. El valor de T_g se obtiene a partir de software que calcula el punto medio de la tangente de la curva entre dos puntos.

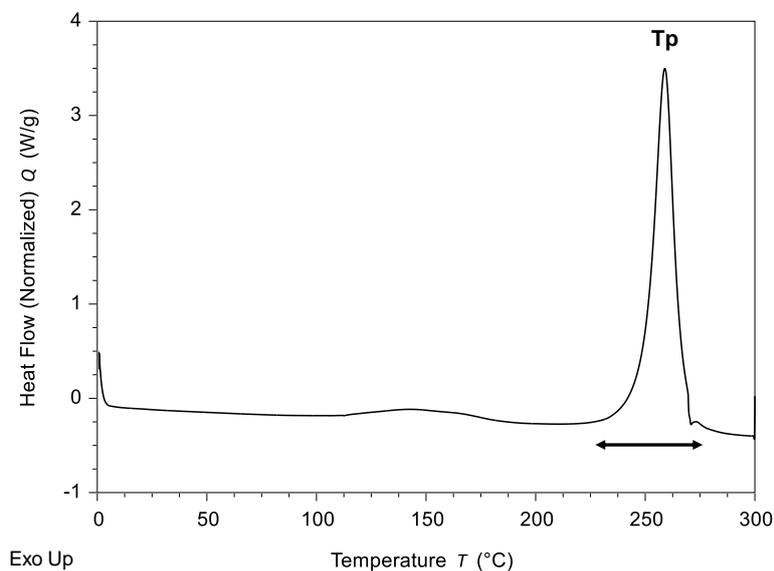


Figura 5. Ejemplo de un termograma de una benzoxazinas genérica líquida mediante DSC. (T_p : temperatura máxima del pico exotérmico de polimerización; flecha indica el rango de temperaturas en que ocurre la polimerización).

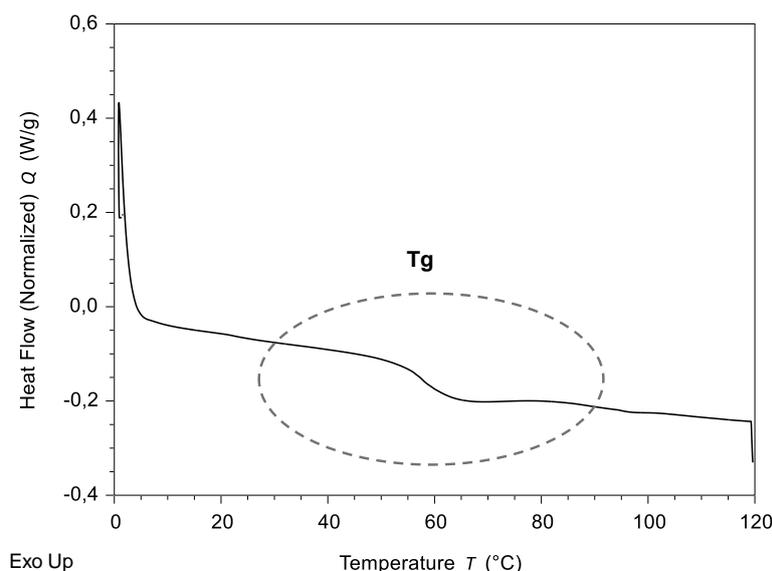


Figura 6. Termograma de DSC de una polibenzoxazina modelo. En un círculo se destaca la transición vítrea durante el proceso de calentamiento (Tg: temperatura de transición vítrea).

Las polibenzoxazinas muestran temperaturas de transición vítrea más elevadas cuanto más entrecruzadas están.⁴⁰ El valor de la Tg se puede ajustar, ascendiente o descendientemente, eligiendo los fenoles y aminas adecuadas para la síntesis de las benzoxazinas.

Los análisis termogravimétricos (TGA) estudian la degradación térmica de los polímeros, o mejor dicho, el proceso de degradación, la velocidad de degradación y el *char yield*. Todos estos parámetros revelan la estabilidad térmica y el mecanismo de degradación característico de cada polímero. El mecanismo de descomposición de las polibenzoxazinas mayoritariamente presenta (en el termograma) tres platos de temperatura diferentes (**Figura 7**): entre 200 y 300 °C se encuentra la degradación de los enlaces carbono-nitrogeno (C-N), más fáciles de romper durante el proceso de calentamiento. Cerca de 400 °C recae la pérdida de peso relacionada con el resto de la estructura de la benzoxazina. El *char yield* puede describirse como el residuo de carbono que no puede ser descompuesto o dissociado en fragmentos más pequeños cuando el material es calentado sobre una atmósfera inerte, mayoritariamente nitrógeno, hasta una determinada temperatura. En las polibenzoxazinas la temperatura máxima a la que se somete la termogravimetría

para obtener el *char yield* suelen ser 800 °C obteniendo valores que suelen estar entre el 20 y el 40 %.⁶⁰

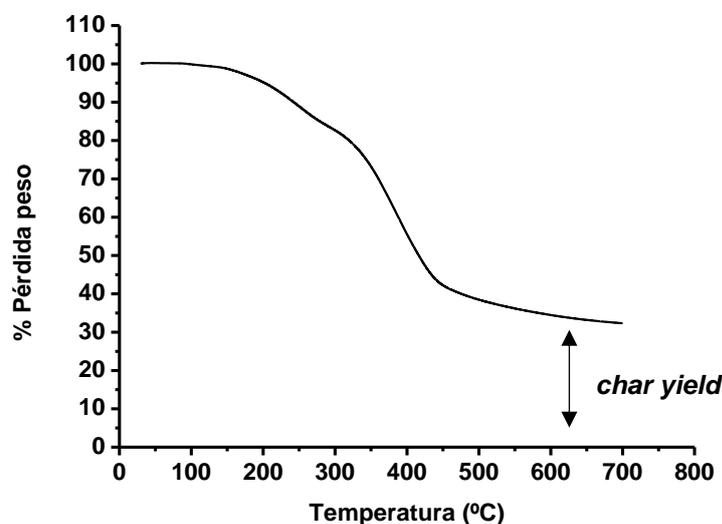
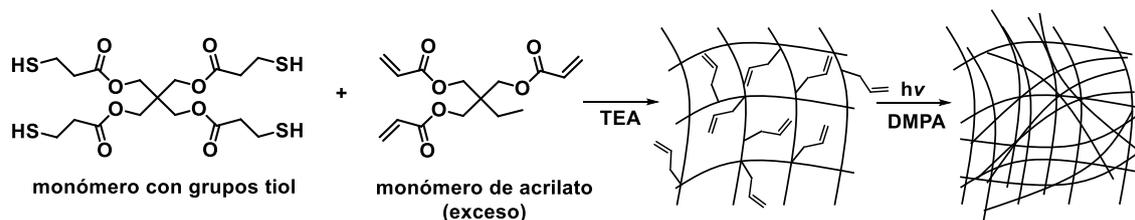


Figura 7. Termograma de TGA de una polibenzoxazina genérica de 0 a 800 °C en atmósfera inerte (*char yield* del 35 %).

1.4. Reticulación de matrices poliméricas

Los materiales diseñados para aumentar, una vez formados, su densidad de reticulación o entrecruzamiento han sido ampliamente investigados porque ofrecen la posibilidad de modificar sus propiedades en función de la aplicación final. El entrecruzamiento de las cadenas de una matriz polimérica puede mejorar sus propiedades mecánicas⁶¹ o incluso inducir una transición de fase, de líquido a sólido.⁶² La reticulación puede dividirse en química o física si se produce a través de enlaces covalentes o interacciones físicas, respectivamente.⁶³ En este trabajo nos centraremos en la reticulación química. Bowman *et al.* describen un ejemplo de sistemas poliméricos reticulantes con aplicaciones en impresión litográfica o como polímeros con memoria de forma.⁶⁴ La aplicabilidad de este sistema se basa en un proceso de reticulación en dos pasos. La primera etapa consiste en la reacción de monómero multifuncional de grupos tiol y un exceso de un monómero multifuncional de acrilato a través de una reacción de Michael catalizada con una base. Este proceso genera una matriz polimérica que contiene residuos acrilato. En una segunda etapa, se produce una reacción fotoinducida entre los grupos acrilato

iniciada por la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) formando una red muy reticulada apta para la aplicación final (**Esquema 6**).



Esquema 6. Método de reticulación en dos pasos a partir de un sistema tiol-acrilato.

1.4.1. Reticulación mediante el uso de benzoxazinas

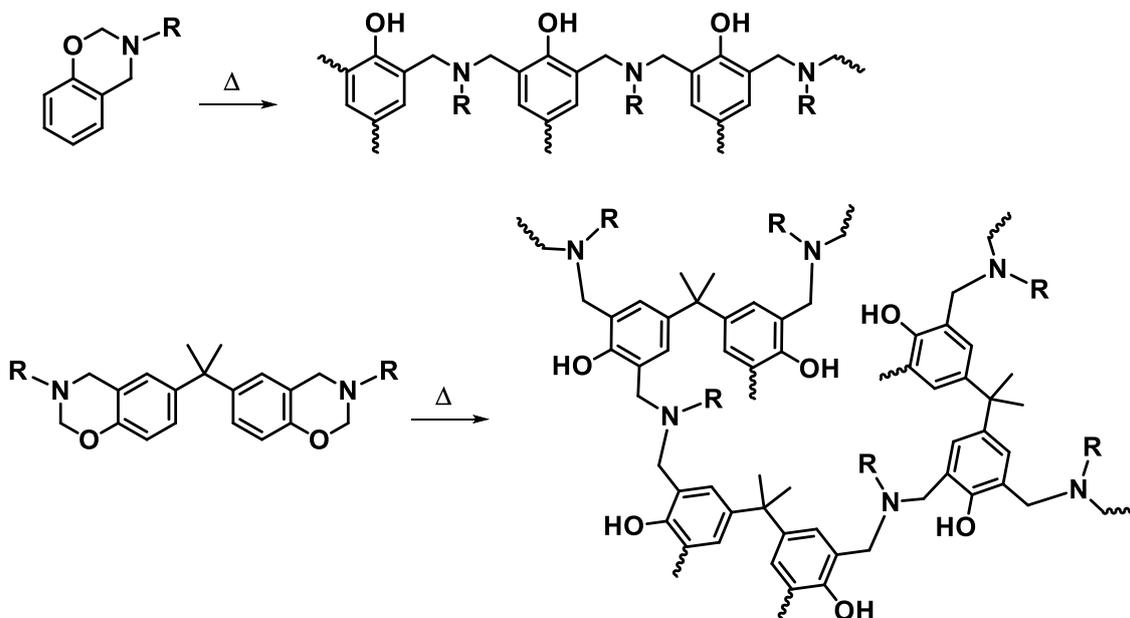
La gran variedad de reactivos comerciales, o de fácil preparación, utilizables para la síntesis de las benzoxazinas las sitúa como buenos precursores para la obtención de materiales finales con propiedades muy diferentes. En este sentido se ha realizado un gran número de estudios relativos a las benzoxazinas para aumentar la densidad de entrecruzamiento de las polibenzoxazinas resultantes.³⁶ Este proceso se considera ventajoso ya que cuando el entrecruzamiento de cadenas aumenta, la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas mejoran, ampliando el rango de aplicación o incluso la durabilidad del producto final.

La polimerización térmica por apertura de anillo de las benzoxazinas genera oligómeros de cadena corta debido, probablemente, a las fuertes interacciones por puentes de hidrógeno entre ellas que reducen su reactividad.⁶⁵ Ésto disminuye el grado de polimerización generando cadenas lineales lo que limita la densidad de reticulación. Dos estrategias principales se han llevado a cabo para superar este inconveniente:

- A. La modificación de la estructura química del monómero de benzoxazina.
- B. La combinación de benzoxazinas con otros polímeros o grupos funcionales capaces de polimerizar.

1.4.1.1. Estrategia A de reticulación

Un ejemplo de la estrategia **A** es la utilización de bisbenzoxazinas, obtenidas a partir de diaminas primarias o difenoles, en lugar de monobenzoxazinas para generar las polibenzoxazinas. Este cambio produce una mayor reticulación al poseer un mayor número de puntos polimerizables en un mismo monómero (**Esquema 7**).⁶⁶



Esquema 7. Polimerización de una mono y una bisbenzoxazina y sus estructuras poliméricas finales.

La elección de los sustituyentes y su posición (*para*, *orto* o *meta*) en el anillo aromático de la benzoxazina también puede afectar la densidad de reticulación (estrategia **A**). Recientemente, Martos *et al.* comprobaron que las benzoxazinas *meta* sustituidas por grupos metilo, metóxido o flúor producen polibenzoxazinas con una densidad de reticulación mayor respecto a las sustituidas en *para*.⁴⁰ El hecho de que las posiciones *orto* y *para* queden libres aumenta la probabilidad de que se produzcan sustituciones electrófilas aromáticas dando lugar a un entrecruzamiento mayor.

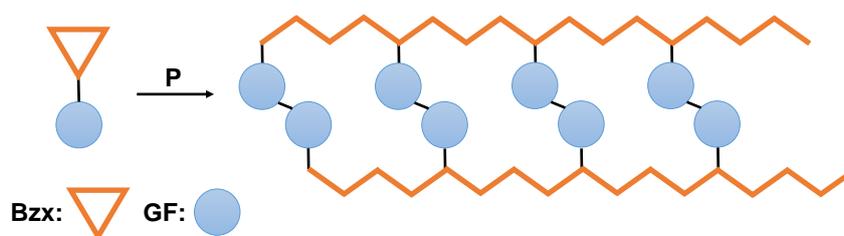
1.4.1.2. Estrategia B de reticulación

La estrategia **B** consiste en combinar otro tipo de polímeros con benzoxazinas para aumentar la densidad de reticulación del sistema polimérico. El proceso de formación de enlaces covalentes entre cadenas de la matriz puede llevarse a cabo de

manera simultánea (una etapa) utilizando un mismo estímulo como calor (método I) o en dos etapas usando estímulos distintos. Éste último puede basarse en un polímero preexistente modificado con benzoxazinas (método II) o de benzoxazinas funcionalizadas con grupos polimerizables (método III y método IV). El entrecruzamiento de cadenas en el curado en dos etapas suele estar impulsado por estímulos diferentes como calor y luz.

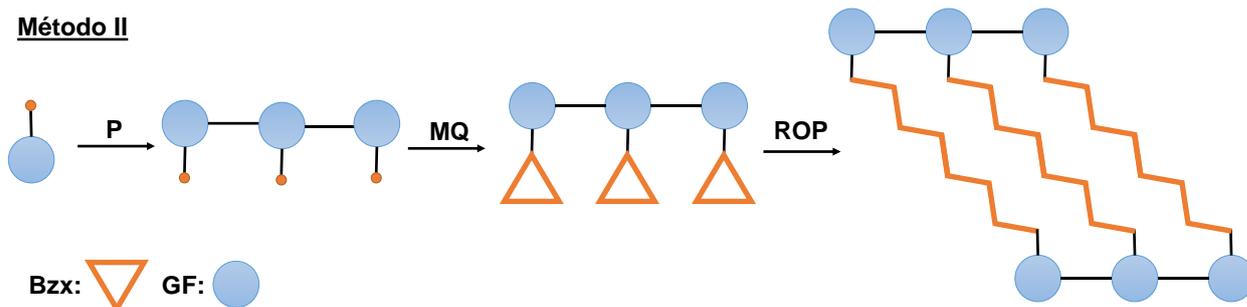
El método I (**Esquema 8**) ha sido descrito para benzoxazinas sintetizadas a partir de aminas primarias funcionalizadas con grupos alilo²¹ o propargilo²² y fenoles mono y bifuncionales. Tanto los grupos funcionales como las benzoxazinas curan térmicamente en un rango de temperaturas entre 145 y 250 °C generando una matriz muy reticulada.

Método I



Esquema 8. Representación simple del proceso de formación de matrices reticuladas en una etapa (Bzx: benzoxazina; GF: grupo funcional; P: proceso de polimerización).

En cuanto a sistemas poliméricos que siguen el método II (**Esquema 9**) pueden distinguirse dos procesos distintos para preparar polímeros con benzoxazinas. El primero consiste en anclar benzoxazinas a un polímero conocido y comercial el cual se ha modificado para este propósito (**Figura 8**).⁶⁷ Y el otro se basa en polímeros que contienen residuos de fenol o aminas primarias sobre las que se sintetiza la benzoxazina (**Figura 9**).⁶⁸



Esquema 9. Representación simple del proceso de formación de matrices reticuladas en dos etapas (método II) (Bzx: benzoxazina; GF: grupo funcional; P: proceso de polimerización; MQ: modificación química; ROP: polimerización térmica por apertura de anillo).

La incorporación de benzoxazinas a polímeros conocidos aparece en la bibliografía utilizando reacciones tipo “click” que permiten formar enlaces covalentes entre éstas y polímeros de poliestireno,⁶⁷ cloruro de polivinilo⁶⁹ y polibutadieno⁷⁰ funcionalizados. En todos los casos, el grupo azida se incorpora a la cadena polimérica principal que reacciona con el grupo propargilo que contiene la benzoxazina sintetizada a partir de una amina primaria funcionalizada (*p*-propargiloxianilina) (**Figura 8**).

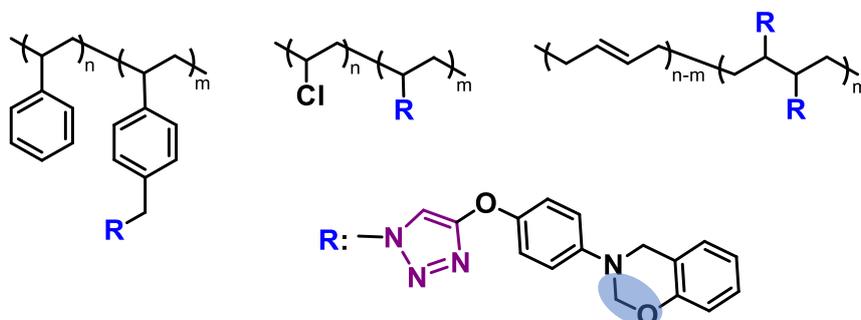


Figura 8. Polímeros con benzoxazinas ancladas mediante química “click” (en azul el punto de polimerización térmica).

En los ejemplos descritos que siguen el segundo proceso se aprovechan los residuos de amina primaria o fenol de un polímero funcionalizado. A partir de estos residuos, añadiendo el resto de los componentes (aminas primarias o fenoles y formaldehído) se sintetizan *in situ* las benzoxazinas. Los sistemas de este tipo tienen una designación especial y se definen como “telechelics”.

En general, un polímero “telechelic” es un polímero que contiene en los extremos o en el medio de su cadena un grupo reactivo capaz de polimerizar.^{71, 72} En el caso que nos compete las benzoxazinas son el grupo reactivo incorporado. En la bibliografía se describe un ejemplo donde se sintetizan las benzoxazinas a partir de los fenoles terminales de oligómeros de éteres aromáticos.⁷³ También se encuentra un ejemplo donde la formación de la benzoxazina se realiza en el medio de la cadena principal constituida por un derivado de poliestireno (**Figura 9**).⁷⁴

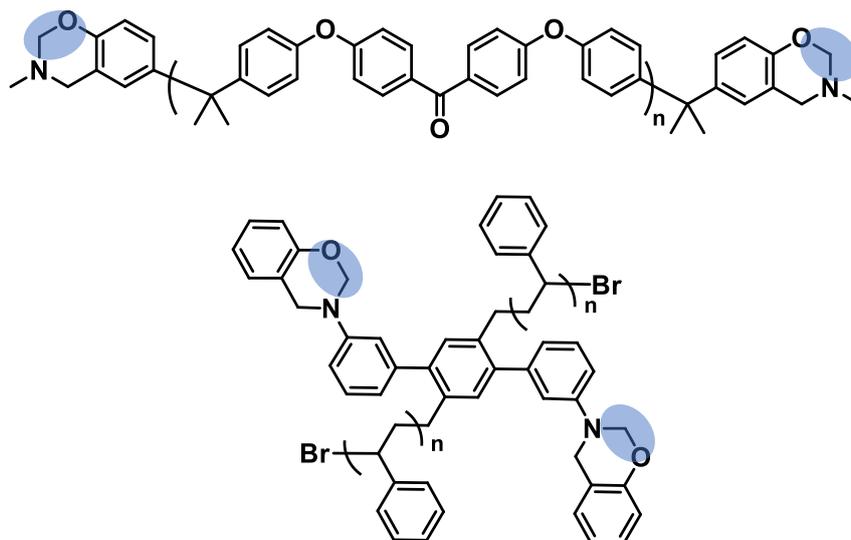
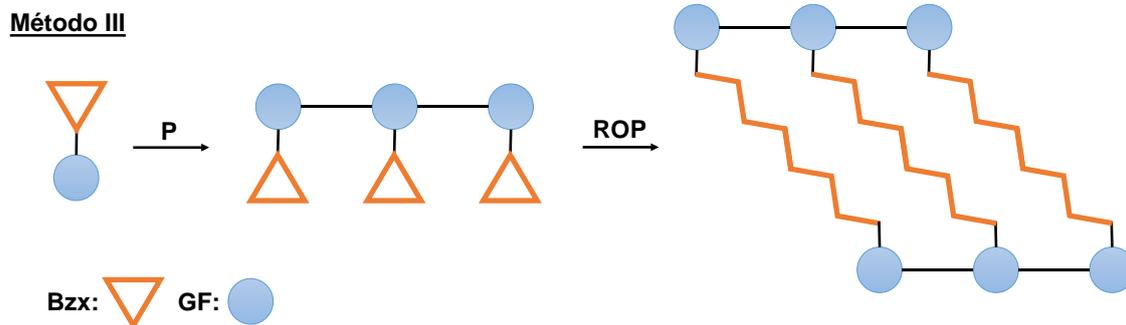


Figura 9. Ejemplos de “telechelics” con benzoxazinas (en azul el punto de polimerización térmica).

Los polímeros obtenidos como resultado del entrecruzamiento de “telechelics” producidos por la polimerización de las benzoxazinas incrementan su peso molecular respecto al inicial, pero mantienen un comportamiento termoplástico. Estas características favorecen la movilidad de las cadenas conservando las interacciones entre ellas gracias a los fenoles resultantes mediante enlaces de hidrógeno. Como resultado de estas interacciones estos materiales se convierten en buenos candidatos para sistemas capaces de recuperar su forma después de un esfuerzo aplicado o como materiales autoreparables.

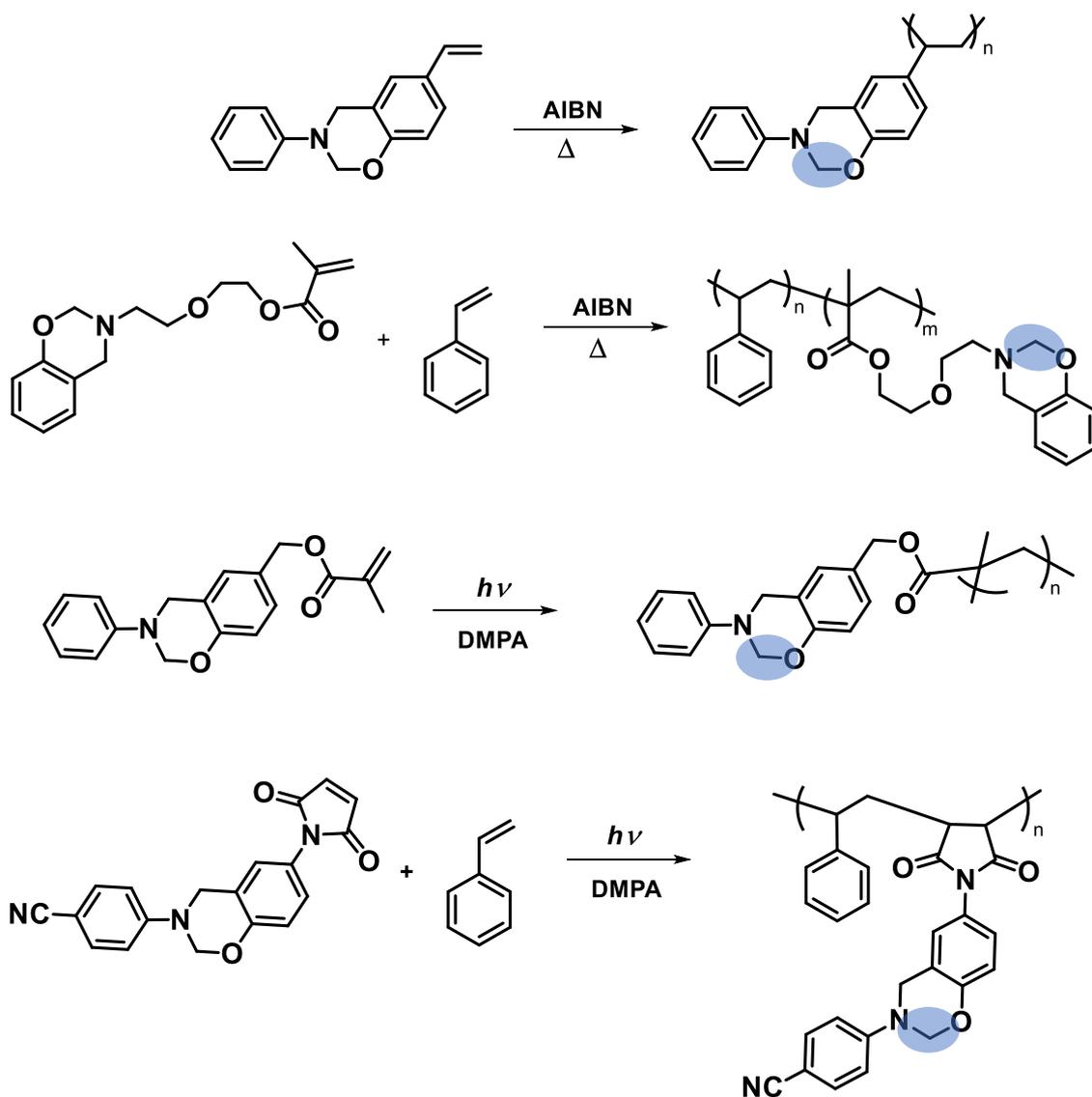
El método III (**Esquema 10**) consiste en la síntesis de benzoxazinas funcionalizadas con grupos que mediante un estímulo externo son capaces de polimerizar. Inicialmente, a través de los grupos funcionales, se forma un polímero y en una

segunda etapa, éste puede entrecruzarse mediante el mecanismo de polimerización típico de las benzoxazinas.



Esquema 10. Representación simple del proceso de formación de matrices reticuladas en dos etapas (método III) (Bzx: benzoxazina; GF: grupo funcional; P: proceso de polimerización; ROP: polimerización térmica por apertura de anillo).

Los grupos funcionales incorporados en las benzoxazinas polimerizan, mayoritariamente, por un mecanismo radicalario térmico o fotoinducido (**Esquema 11**).^{71, 75} Se han descrito ejemplos de polimerizaciones inducidas por vía radicalaria utilizando grupos vinilo donde el primer proceso de polimerización empieza por la activación del doble enlace mediante el 2,2-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN).⁷⁶ Este mismo iniciador se utiliza para la copolimeración con estireno de una benzoxazina funcionalizada con un grupo metacrililo.⁷⁷ El grupo metacrililo se ha utilizado también para funcionalizar benzoxazinas en procesos de fotopolimerización usando DMPA.²⁶ Benzoxazinas que incorporan un grupo maleimida se han empleado para obtener copolímeros con estireno mediante polimerización radicalaria inducida por luz.⁷⁸ Una vez el grupo reactivo unido a la benzoxazina ha generado la cadena polimérica principal, característica de cada ejemplo, se lleva a cabo la polimerización térmica de apertura del anillo de las benzoxazinas que forman parte de la cadena lateral entrecruzando el entramado polimérico. En el **Esquema 11** se muestran, en orden, los ejemplos enunciados arriba.



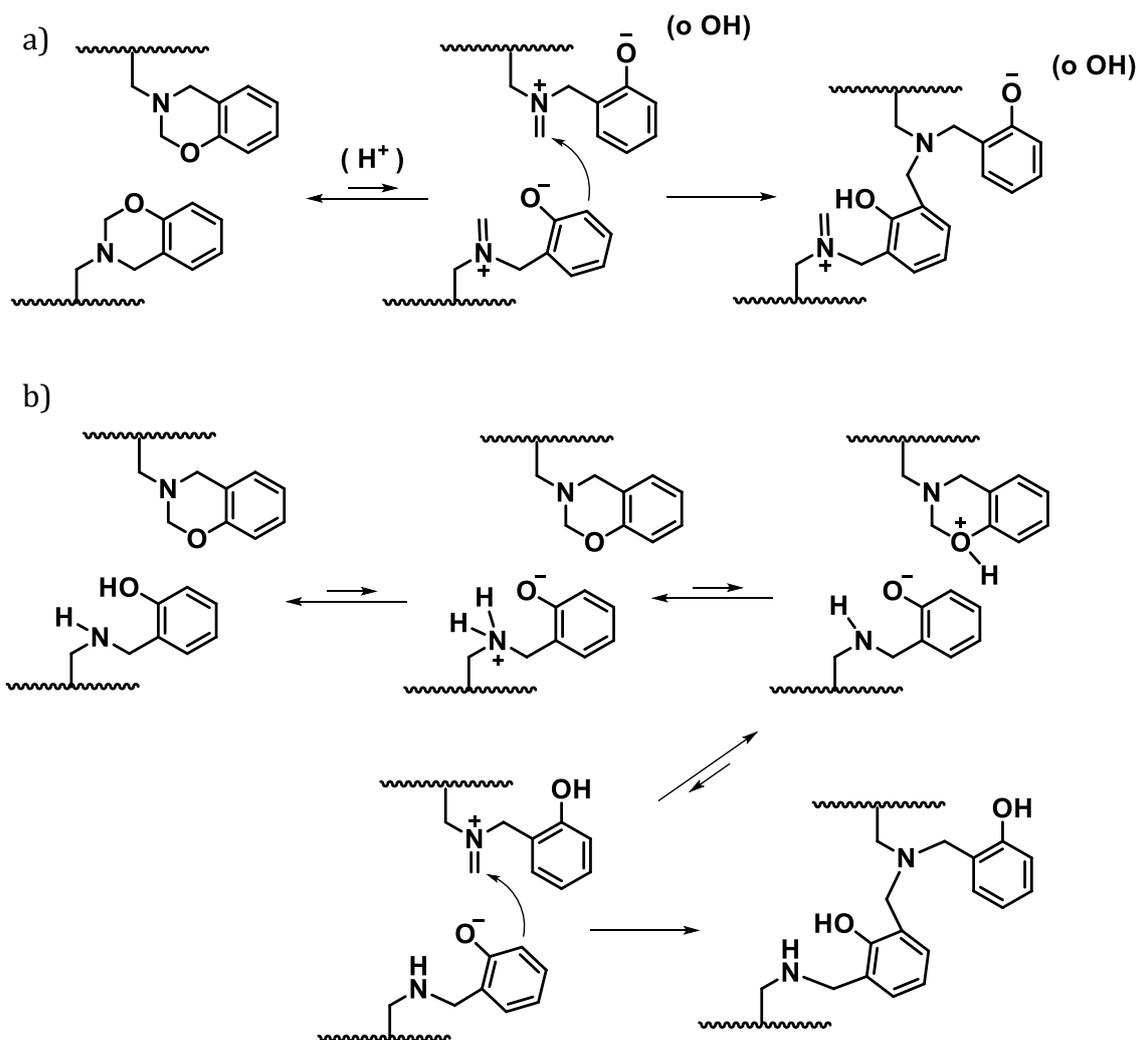
Esquema 11. Procesos de polimerización de grupos laterales de benzoxazinas funcionalizadas diseñadas para formar parte de otros polímeros como cadena principal (en azul el punto de polimerización térmica).

Con estas metodologías, después del entrecruzamiento mediante el mecanismo ROP, se demuestra que la estabilidad térmica y el *char yield* de las matrices reticuladas han sido considerablemente mejorados respecto los iniciales. Los materiales resultantes se pueden usar en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia a los químicos o a las altas temperaturas como aislantes en microelectrónica o en el fuselaje de aviones.⁷³

El mecanismo llevado a cabo por las benzoxazinas para unirse entre ellas en una segunda etapa, la polimerización térmica propiamente dicha, ha sido propuesto por

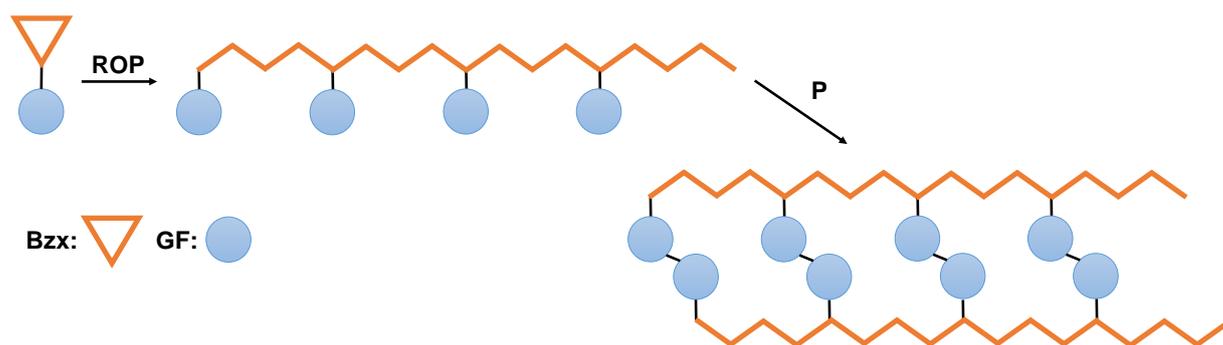
Endo *et al.*⁶⁸ En su estudio se plantean dos mecanismos posibles representados en el **Esquema 12**. El mecanismo (a) parte, inicialmente, de dos benzoxazinas cuya unión podría activarse por la protonación de un átomo de oxígeno.^{35b} Este proceso generaría una rotura heterolítica reversible del anillo de oxazina para formar un intermedio zwitteriónico.^{37, 79-82} El enlace covalente formado a partir de la reacción intermolecular entre la posición orto del anillo aromático y el ion iminio entrecruza el sistema. La estructura resultante contiene residuos iminio y fenóxido que podrían ser posiciones reactivas para seguir aumentando la reticulación.

En el mecanismo (b) las estructuras iniciales a unir son una benzoxazina y un aminometilfenol proveniente, probablemente, de una síntesis no completa durante la formación del anillo de oxazina. El derivado aminometilfenol podría estar en equilibrio con su forma switteriónica que poseería un grupo fenóxido y uno amonio. La protonación de la benzoxazina producida por la presencia del ión amonio activaría la apertura del anillo de oxazina generando un ion iminio. Este ion, por tanto, favorecería la sustitución electrófila aromática de la posición orto del aminometilfenol generando un enlace covalente de entrecruzamiento.



Esquema 12. Posibles rutas mecánicas para el entrecruzamiento de cadenas poliméricas funcionalizadas con benzoxazinas.

Por último, en el método IV (**Esquema 13**) la benzoxazina polimeriza en primer lugar generando una polibenzoxazina capaz de entrecruzarse mediante enlaces covalentes formados por los grupos funcionales de su cadena lateral. En este trabajo nos centraremos en esta metodología.

Método IV

Esquema 13. Representación simple del proceso de formación de matrices reticuladas en dos etapas (método IV) (Bzx: benzoxazina; GF: grupo funcional; P: proceso de polimerización; ROP: polimerización térmica por apertura de anillo).

Aunque en la bibliografía no aparecen ejemplos que se ajusten a este único método, Yagci *et al.* diseñaron un polímero con capacidad de aumentar su densidad de reticulación combinando el método II (telechelics) y el método IV.⁸³ Este ejemplo se explicará con detalle en el siguiente apartado (**Esquema 17**).

1.4.2. Reparación de matrices poliméricas por entrecruzamiento utilizando benzoxazinas

La importancia de los materiales capaces de repararse de forma autónoma o asistidos por un estímulo externo, queda reflejada en el crecimiento de las publicaciones en relación a este tema durante los últimos 10 años. Los materiales reparables aparecen como una alternativa a otros materiales más resistentes con el objetivo de alargar el tiempo de vida sin sacrificar las propiedades iniciales (conductividad, dureza, resistencia a la corrosión...). Se trata de, como hacen los tejidos o los huesos, restaurar el daño para aumentar la durabilidad.

Las investigaciones en este campo están dirigidas a reparar el daño a nivel microscópico, ya que el daño empieza en esta etapa haciéndose cada vez mayor hasta alcanzar roturas macroscópicas. Por esto, los eventos de reparación tienen lugar a nivel molecular para evitar microfisuras o efectos de fatiga producidos a lo largo del tiempo. Para llevar a cabo la reparación, los materiales sujetos a ésta deben tener un mecanismo de formación de enlaces covalentes o intermoleculares que sea fácil, y esto requiere un diseño meticuloso, además, el material debe presentar cierta

movilidad ya que la restricción de cadenas poliméricas de la matriz limitaría la aplicabilidad.

Existen diferentes métodos de clasificación para los polímeros reparables. Estos, se pueden dividir, por ejemplo, en no autónomos o autónomos dependiendo de si los materiales necesitan un estímulo externo para repararse o no, respectivamente. No obstante, hablando en términos de reparación por entrecruzamiento o reticulación de matrices poliméricas es más conveniente clasificar los materiales reparables en extrínsecos o intrínsecos (**Figura 10**).⁸⁴

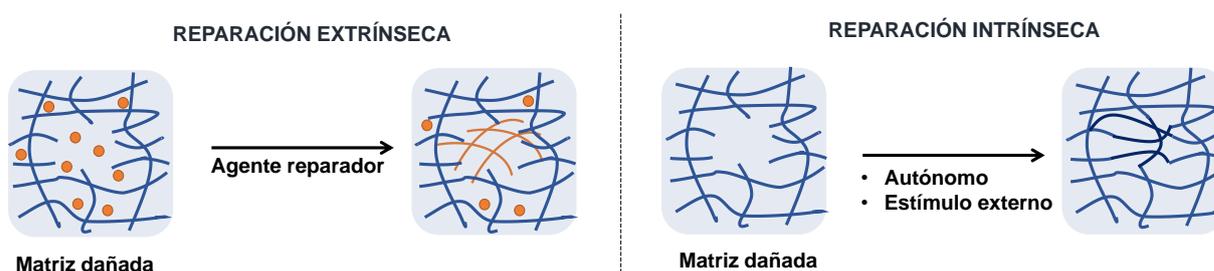


Figura 10. Izquierda esquema explicativo de reparación extrínseca de una matriz polimérica y derecha ejemplo de reparación intrínseca a partir de una matriz dañada.

La definición de materiales reparables extrínsecos engloba aquellos que necesitan de la adición de compuestos capaces de recomponer la matriz dentro del propio material. Estos compuestos de reparación son confinados en cápsulas o estructuras vasculares como capilares o canales huecos interconectados en 1, 2 o 3 dimensiones. Estas cavidades pueden contener catalizadores, siendo el catalizador de Grubbs uno de los más extendidos.⁸⁵ La **Figura 11** muestra un ejemplo utilizando un catalizador de este tipo. La reparación aparece cuando el daño causado rompe las cápsulas que contienen un monómero y éste se extiende promoviendo, gracias al complejo de rutenio, una reacción de polimerización que cubre y repara el área afectada. No se han descrito materiales basados en benzoxazinas que sigan un mecanismo de reparación extrínseco.

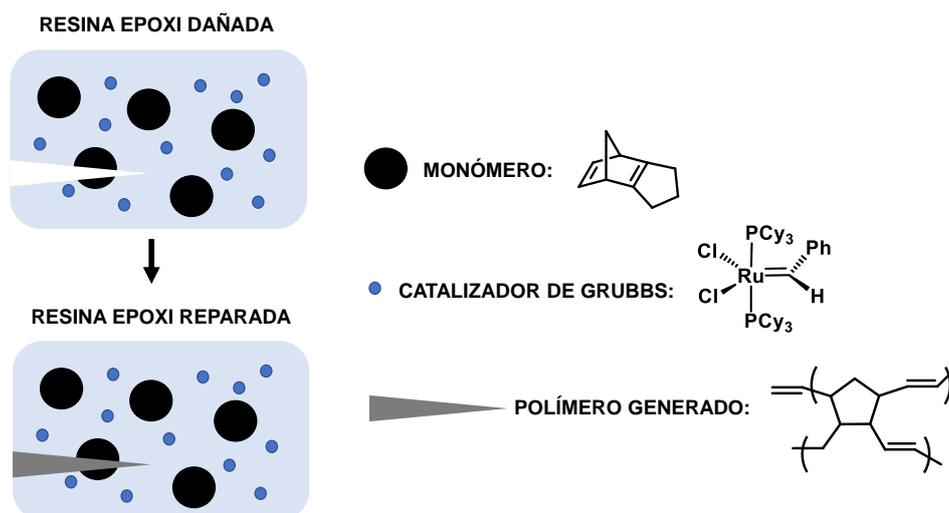
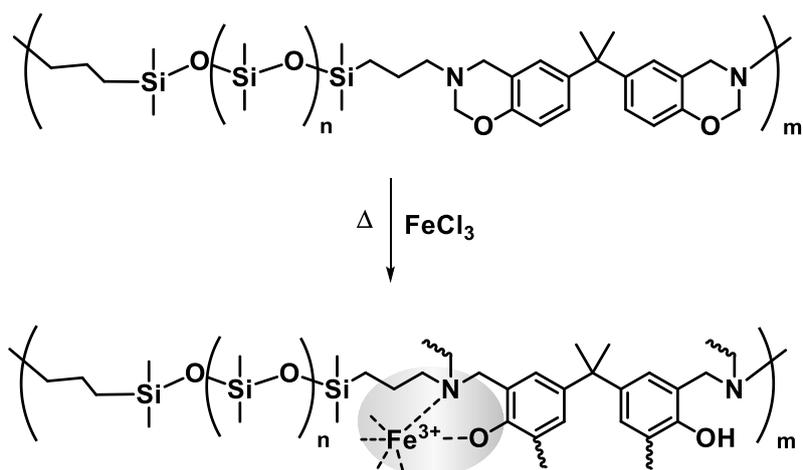


Figura 11. Ejemplo de reparación extrínseca utilizando el catalizador de Grubbs para polimerizar el monómero encapsulado en la matriz polimérica.

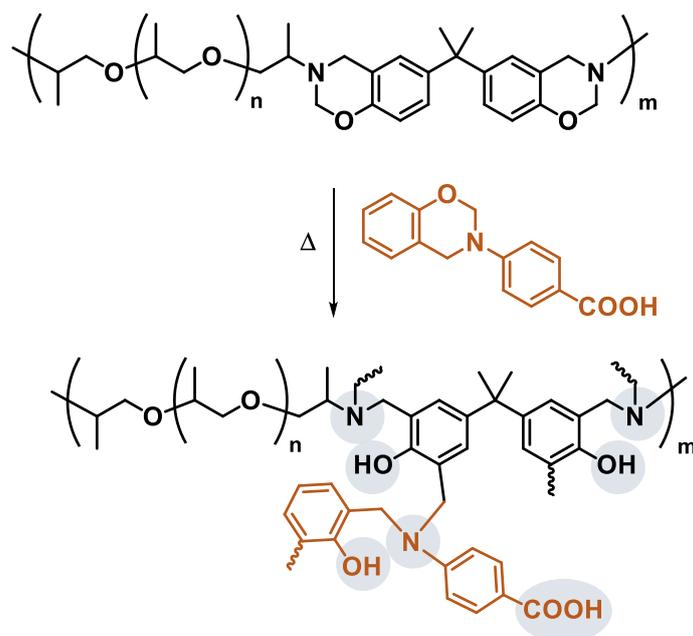
La reparación intrínseca consiste en una reorganización de los enlaces covalentes pertenecientes al material después de haber sufrido un daño o rotura. Esta reorganización está provocada, mayoritariamente, por un estímulo externo (calor, luz, carga) que promueve la formación de enlaces covalentes reversibles (reacciones tipo Diels-Alder) o irreversibles, o por los materiales en si a través de una reorganización física intermolecular a causa de su naturaleza química (enlaces de hidrógeno). Pueden clasificarse, por tanto, en reparación intrínseca con respuesta a un estímulo o autónoma, respectivamente.

En la bibliografía aparecen ejemplos de reparación intrínseca, tanto con respuesta a estímulos como autónoma, usando benzoxazinas junto con otros polímeros. La función principal de estos polímeros es aportar movilidad a las cadenas dentro del material. Como ejemplo de reparación intrínseca autónoma se ha descrito un polímero con cadena principal de polidimetilsiloxano funcionalizada con bisbenzoxazinas y conteniendo FeCl_3 disperso en la matriz polimérica.⁸⁶ Cuando este sistema se calienta a la temperatura adecuada se crea un entrecruzamiento generado por las cadenas nuevas de polibenzoxazinas y su coordinación con el FeCl_3 . Si se produce una fisura, la reorganización de los enlaces de coordinación entre los diferentes fragmentos de polibenzoxazina permite la autoreparación del material sin necesidad de un estímulo externo (**Esquema 14**).



Esquema 14. Formación de una polibenzoxazina con FeCl₃ disperso en la matriz de polisiloxano y la interacción metal ligando con el aminometilfenol resultante.

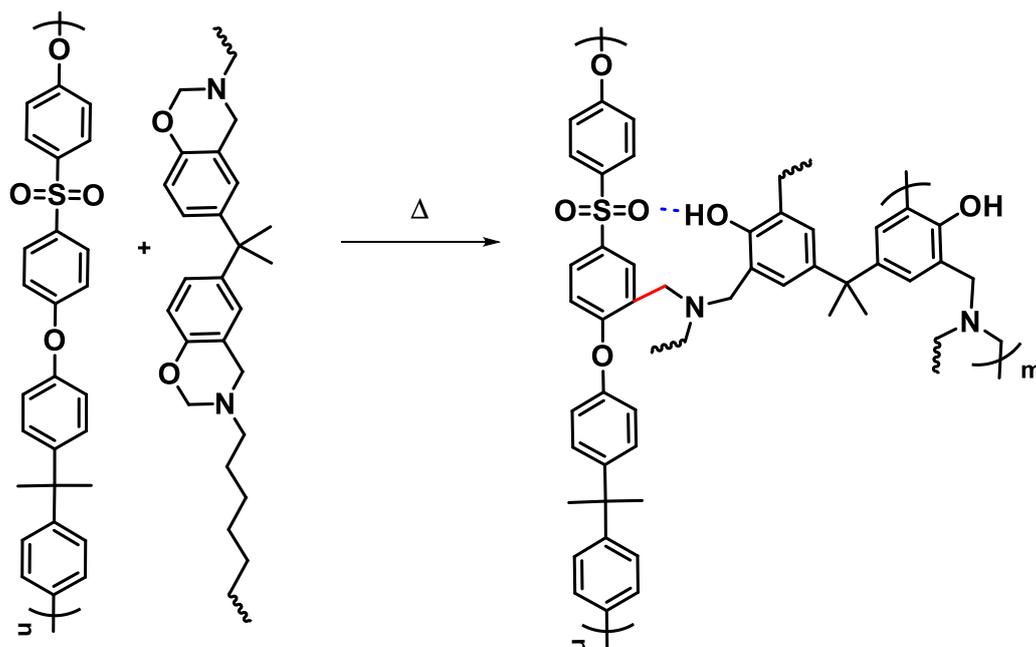
Otro ejemplo del diseño de materiales reparables intrínsecos autónomos es la incorporación física, antes de polimerizar, de benzoxazinas con un grupo carboxílico a una bisbenzoxazina sintetizada a partir de óxido de polipropileno funcionalizado con aminas primarias en los extremos (**Esquema 15**). Ambos compuestos se curan juntos formando un polímero que presenta fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre los ácidos carboxílicos y los aminometilfenoles derivados de las cadenas de polibenzoxazina.⁸⁷ Estas interacciones permiten la reparación por reorganización de la matriz cuando se produce una fisura.



Esquema 15. Preparación de polibenzoxazinas que contienen óxido de polipropileno y polibenzoxazina funcionalizada con un grupo ácido carboxílico. En azul se destacan los puntos hábiles para formar enlaces de hidrógeno.

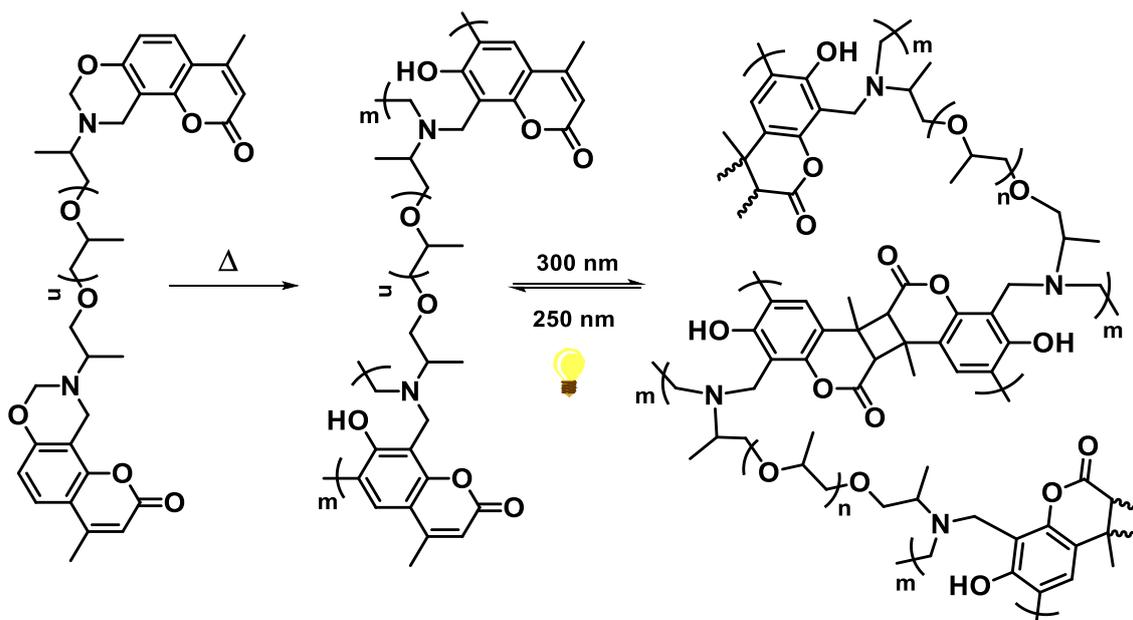
Dentro de la reparación intrínseca regida por estímulos externos también aparece en la bibliografía el uso de benzoxazinas con el fin de reparar las matrices poliméricas usando calor, luz y electricidad.

La aplicación de cada uno de estos tres estímulos con objetivos de reparación presenta pros y contras. El calor es el más usado a causa de su acción uniforme y continua sobre el material dañado, sin embargo, la temperatura empleada debe de estar en un rango óptimo para evitar más daños o deformaciones del material y costes elevados. Un ejemplo del empleo de este tipo de estímulo es la reparación de polisulfonas llevada a cabo añadiendo bisbenzoxazinas como aditivo generando un material híbrido. La película, tras ser dañada, se puede reparar calentando la matriz a 160 °C. A esta temperatura, el proceso de apertura térmica del anillo de oxazina de las bisbenzoxazinas favorece la formación de enlaces covalentes en la posición orto del anillo aromático de las polisulfonas (**Esquema 16**).⁸⁸ Este proceso de reticulación de la mezcla polimérica inicial aprovecha el mecanismo de polimerización de las benzoxazinas para reparar la matriz dañada en una segunda etapa.



Esquema 16. Reparación intrínseca de matrices basadas en polisulfonas y bisbenzoxazinas mediante el uso de calor.

Los sistemas que activan la reparación con luz a modo de estímulo son particularmente interesantes debido a que ésta puede ejercerse a demanda en un área en concreto y se requiere baja energía. Estas características hacen que la reparación fotoinducida tenga un gran número de aplicaciones. No obstante, el grosor del material limita la eficiencia de este estímulo ya que la luz, generalmente UV-visible, no penetra mucho en el material reduciendo la acción curadora. Además, el material debe ser transparente. La cicloadición reversible de la cumarina inducida por luz es un ejemplo representativo de este proceso de reparación y ha sido incorporado a varios polímeros.⁸⁹ El uso de este sistema de reversibilidad fotoinducida de la cumarina junto con las ventajas de funcionalidad de las benzoxazinas se ha empleado para reparar matrices poliméricas que contienen óxido de polipropileno. Para ello, se sintetiza la benzoxazina a partir de la hidroxycumarina, formaldehído y las aminas primarias terminales del óxido de polipropileno. Como resultado se obtiene el polímero tipo “telechelics” del **Esquema 17**. En una segunda etapa se polimerizan los residuos de benzoxazina generando un polímero más reticulado. Cuando este copolímero sufre una microfRACTURA, la dimerización reversible de la cumarina activada con luz permite recomponer el área dañada (**Esquema 17**).⁸³



Esquema 17. Reparación intrínseca fotoinducida de un copolímero de óxido de polipropileno y polibenzoxazina que incorpora grupos tipo cumarina en su estructura.

El estímulo eléctrico como agente reparador o reticulante comparte muchas ventajas con la luz porque permite, entre otros, activar la reparación cuando es necesaria y en el área donde se necesita evitando reacciones secundarias en áreas no dañadas donde se podría requerir una actuación más adelante. Pero es imprescindible un diseño en el que el polímero incorpore grupos electroactivos en la estructura o en la cadena lateral. Por lo que a las benzoxazinas concierne, este diseño no es un problema debido a su versatilidad de síntesis, sin embargo, hay una falta de estudios relacionados con benzoxazinas y estímulos eléctricos para activar el entrecruzamiento en un segundo paso que podría traducirse en un mecanismo de reparación.

En este trabajo, una vez conocidos los antecedentes, se pretende diseñar polibenzoxazinas que contengan grupos capaces de formar enlaces covalentes inducidos electroquímicamente basándonos en el método IV. Esta estrategia se dirigirá en primer lugar a buscar la reticulación ya que ésta podría ser la antesala de un posible mecanismo de reparación.

1.5. Sustancias electroactivas

Una sustancia electroactiva es una molécula o un sustituyente que es capaz de sufrir un proceso de oxidación o reducción.⁹⁰ Por tanto, generalmente las sustancias electroactivas cambian su estado redox inicial mediante la formación de un catión radical (proceso de oxidación) o de un anión radical (proceso de reducción). Estos intermediarios catiónicos o aniónicos pueden volver durante la reacción redox inversa al estado inicial (proceso reversible) o pueden evolucionar a través de una reacción química (proceso irreversible) (**Figura 12**).⁹¹ Entre las diferentes reacciones químicas acopladas a la transferencia electrónica resultan particularmente interesantes las que implican una formación o rotura de enlaces químicos.

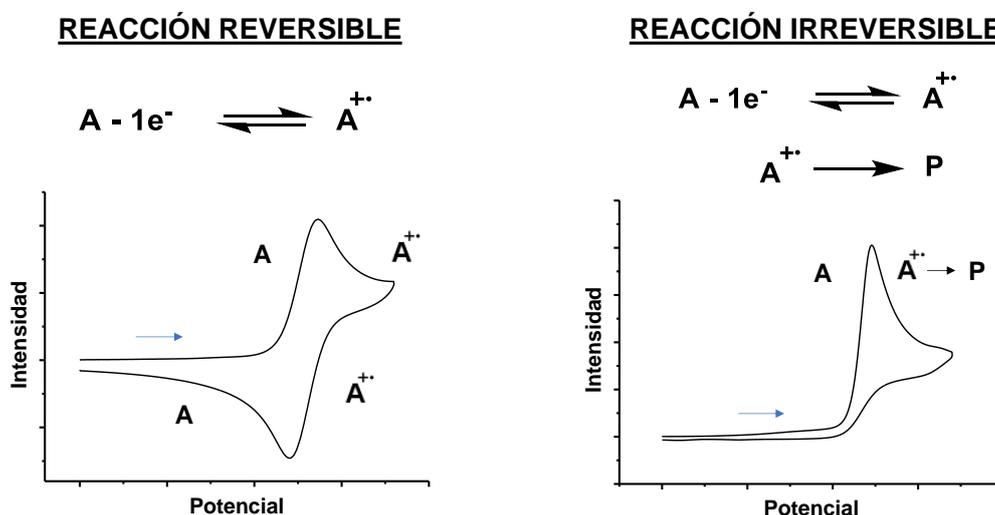


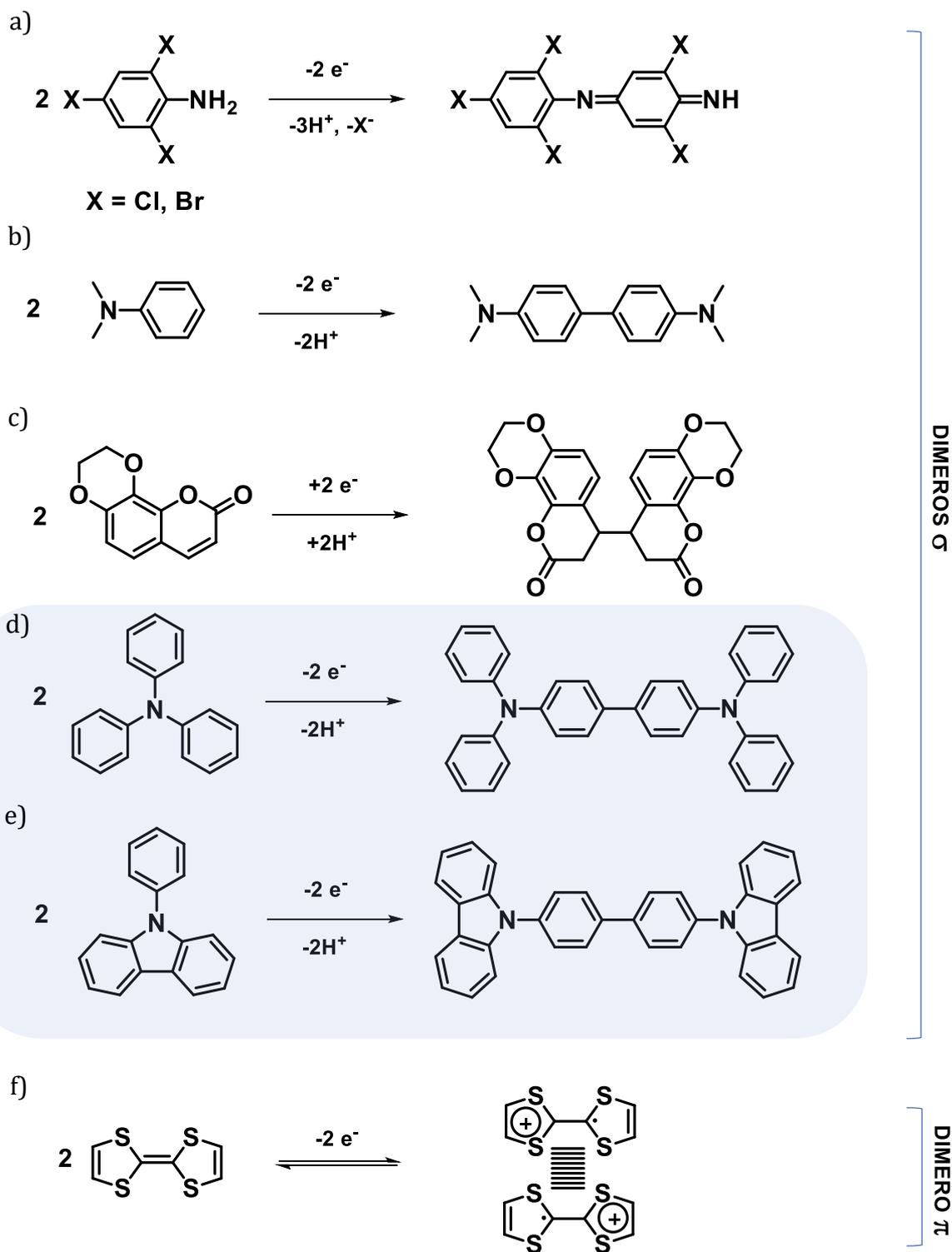
Figura 12. Reacción reversible e irreversible electroquímica y la señal típica en el voltamperograma cíclico que presenta cada proceso.

En algunos casos las sustancias electroactivas, cuando sufren una transferencia electrónica (catión radical o anión radical), pueden formar enlaces covalentes o interacciones π entre ellas o con el reactivo de partida. Cuando este proceso ocurre entre dos moléculas idénticas se denomina dimerización. En el caso de que se produzcan enlaces entre más de dos moléculas durante el proceso electroquímico se denomina electropolimerización. En algunos casos el polímero electrogenerado puede depositarse sobre el electrodo de trabajo lo que definimos como electrodeposición.

Durante la última década se han descrito algunos ejemplos de especies dimerizables y electropolimerizables. Las anilinas halogenadas dispuestas en posición *para* pueden electrodimerizar formando enlaces C-N después de un proceso anódico (**Esquema 18 (a)**).⁹² Otro ejemplo de acoplamiento C-C electroinducido descrito en la bibliografía es la dimerización de la *N,N*-dimetilnilina convirtiéndose en *N,N,N',N'*-tetrametilbenzidina (**Esquema 18 (b)**).⁹³ La capacidad de electrodimerizar de los derivados de la cumarina también ha sido estudiada desvelando la formación de dímeros de cumarina por medio de un proceso catódico (aplicando potenciales negativos para la formación de los intermedios reactivos) (**Esquema 18 (c)**).⁹⁴

La trifenilamina (TPA) (**Esquema 18 (d)**) y el *N*-fenilcarbazol (**Esquema 18 (e)**) son ejemplos relevantes en cuanto a sustancias electrodimerizables se refiere. Su mecanismo de formación de dímeros y sus aplicaciones serán explicadas en detalle más adelante.

En general, los procesos de dimerización ocurren a través de enlaces covalentes formando dímeros σ , pero existen algunos compuestos que cuando son transformados en cationes o aniones radicales, después de un proceso redox, interaccionan formando dímeros π (enlaces o interacciones no covalentes). Un ejemplo de este tipo de compuestos es el tetratiofulvaleno (TTF) que es capaz de formar dímeros π muy estables (**Esquema 18 (f)**).⁹⁵ Por último, un ejemplo descrito por nuestro grupo muestra la capacidad de formar ambos tipos de acoplamientos diméricos π y σ en un mismo compuesto, el 1,3,5-trinitrobenceno.⁹⁶ En este trabajo nos centraremos en los compuestos de trifenilamina y *N*-fenilcarbazol.



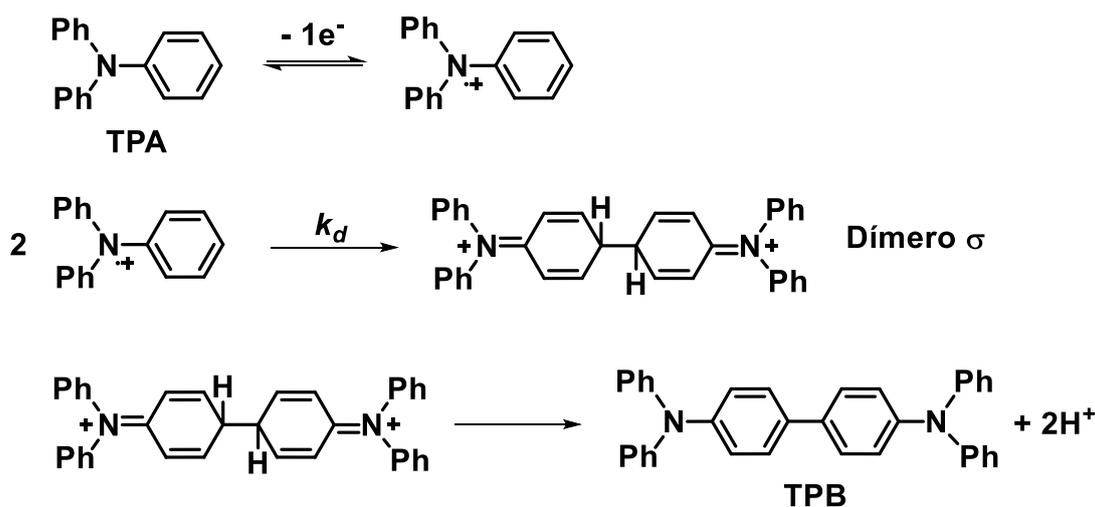
Esquema 18. Ejemplos de procesos de electrodimersación (σ y π) de diferentes compuestos.

1.5.1. Trifenilaminas y carbazoles

La trifenilamina es conocida por ser un compuesto electroactivo con capacidad de electrodimerizar al ser oxidado (**Esquema 18** (d)) dando lugar a un amplio abanico de aplicaciones.⁹⁷ Su estructura química rica en electrones y su propiedad de transportar huecos^a hace de la trifenilamina un compuesto interesante para la fabricación de dispositivos electrónicos de memoria y almacenamiento de energía. Además, estos compuestos han sido utilizados en la fabricación de celdas solares orgánicas (*OSCs*),⁹⁸ en diodos orgánicos de emisión de luz (*OLEDs*),⁹⁹ en dispositivos electrocrómicos¹⁰⁰ y en sistemas optoelectrónicos de capa fina.¹⁰¹

Cuando una arilamina terciaria se somete a un proceso de oxidación se genera, a potenciales bajos (≈ 1.0 V vs. SCE), el correspondiente catión radical.¹⁰² Éste suele ser poco estable en el medio de reacción y evoluciona siguiendo un proceso de dimerización o polimerización a través de la formación de enlaces carbono-carbono entre fenilos. Este proceso da lugar a nuevos derivados de mayor peso molecular igualmente electroactivos. La inestabilidad del intermedio catión radical está justificada por su gran densidad de espín en la posición *para* la cual permite la formación de un enlace químico covalente obteniendo dímeros sigma (σ). Una vez descargada la estructura en su forma neutra, de la trifenilamina no sustituida se obtiene la *N,N,N',N'*-tetrafenilbencidina (TPB) (**Esquema 19**).¹⁰² Este comportamiento ha sido corroborado mediante la identificación de los intermedios generados durante el proceso redox usando la espectroelectroquímica.¹⁰³

^a Un hueco es la falta de un electrón en una posición que puede moverse a través de la red de forma similar a una partícula cargada positivamente.



Esquema 19. Mecanismo de electrodimersación de la TPA a TPB descrito en la bibliografía (k_d : constante cinética de dimerización).¹⁰²

El hecho de que la trifenilamina electrodimerece a potenciales bajos (≈ 1.0 V vs. SCE) hace que este compuesto electroactivo y sus derivados hayan sido de interés para ser incorporados en la cadena lateral de otros polímeros favoreciendo el entrecruzamiento de cadenas poliméricas. La TPA actúa como unidad de entrecruzamiento generando enlaces covalentes como consecuencia de un acoplamiento oxidativo obteniendo unidades de TPB entre las cadenas poliméricas. Ludwigs et al. sintetizaron un polímero basado en poliestireno y TPA usando dimetileter como unión entre la sustancia electroactiva y la cadena principal del polímero (**Figura 13** (a)). Cuando este entramado polimérico fue sometido a procesos oxidativos se confirmó la generación de dímeros (TPB) y un aumento del entrecruzamiento del material, así como de su conductividad.¹⁰⁴ Posteriormente, en el mismo grupo también se desarrolló una película de politiofeno con TPA en la cadena lateral. Estos dos elementos se unieron entre sí a través de una reacción tipo “click” (**Figura 13** (b)). A partir del sistema redox TPA/TPB la película electrogenerada tenía la capacidad de entrecruzarse produciendo un material más conductor gracias tanto al sistema redox TPA/TPB como al uso de agentes dopantes (7,7,8,8-tetraciano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimetano y FeCl_3).¹⁰⁵

Polímeros de benzoxazina con TPA en su estructura han sido descritos, pero su estudio se centra en la obtención de un material capaz de inyectar y transportar huecos para diodos orgánicos de emisión de luz (OLED), sin haberse estudiado en

detalle el efecto reticulante del grupo TPA.¹⁰⁶ Este ejemplo se mostrará en detalle en el siguiente apartado. Polibenzoxazinas con derivados de trifenilamina electrodimerizables se estudiarán en este trabajo.

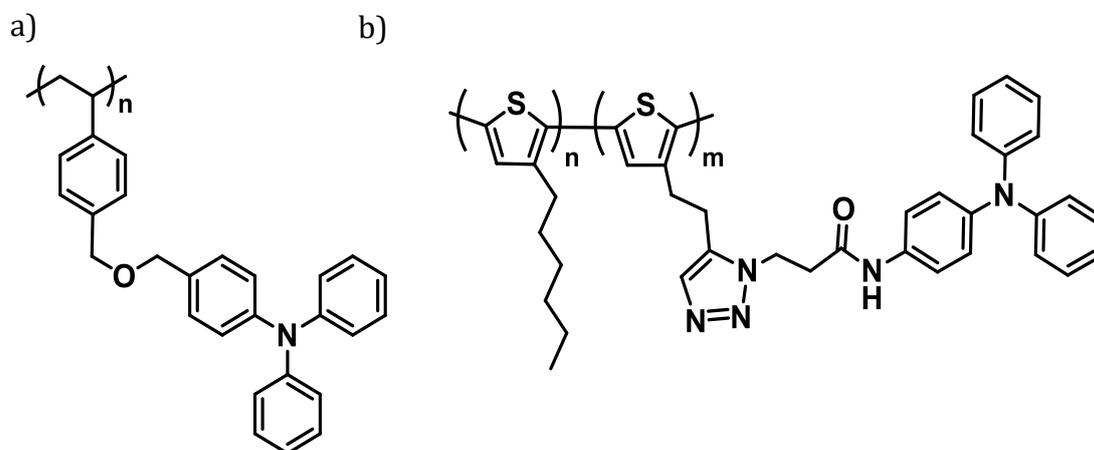
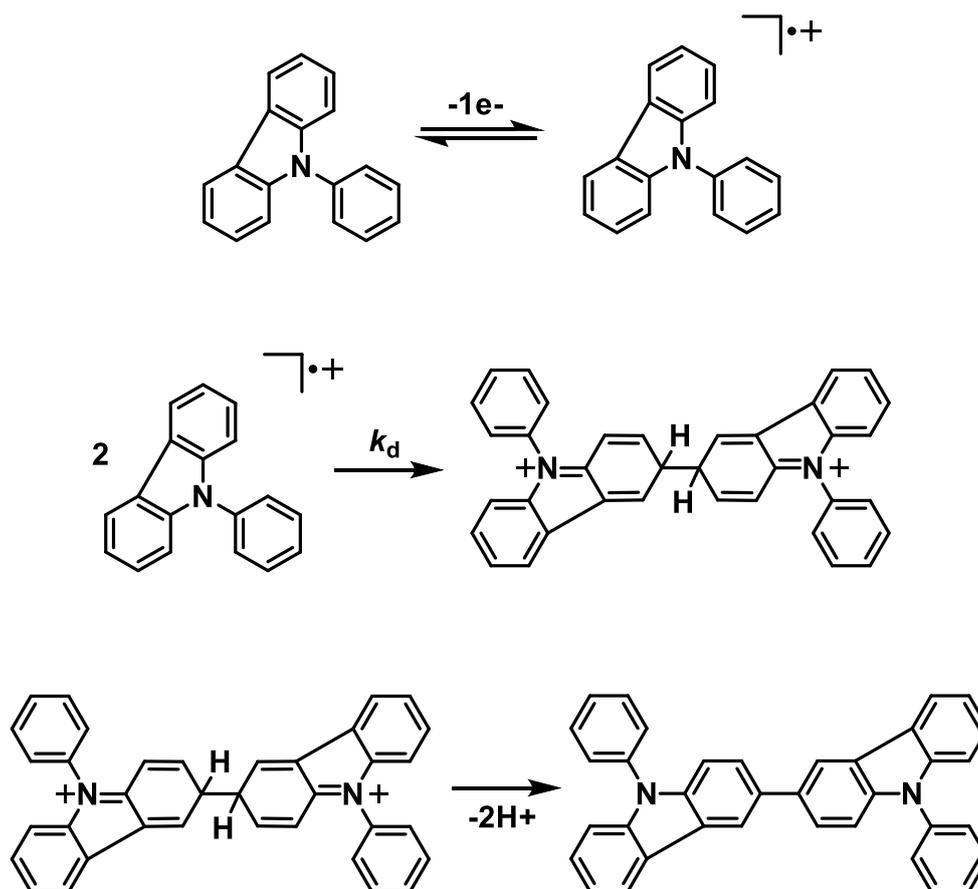


Figura 13. Ejemplos de polímeros con TPA en la cadena lateral con finalidades reticulantes.

Un sistema redox muy similar a las triarilaminas son los compuestos derivados de carbazol. Estos derivados, al igual que la TPA, tienen la capacidad de formar dímeros σ a través de la aplicación de potenciales anódicos (**Esquema 18** (e)). El acoplamiento electroquímico oxidativo entre dos moléculas de carbazol fue estudiado por primera vez por Ambrose y Nelson.¹⁰⁷ Los derivados de carbazol permiten además la incorporación en su estructura de una gran variedad de sustituyentes tanto a través del nitrógeno (*N*-sustituyentes) como en las posiciones activas de los grupos fenilo, mayoritariamente, en las posiciones *para* dado que poseen una mayor densidad de espín. Los derivados *N*-sustituidos de carbazol pueden presentar nuevas propiedades fisicoquímicas sin renunciar a su capacidad de dimerización o polimerización.¹⁰⁸ En el estudio de Ambrose y Nelson se demuestra que la formación del catión radical del *N*-fenilcarbazol conduce a un acoplamiento C-C en la posición *para* del fenilo unido al nitrógeno generando el dímero *N,N'*-difenil-3,3'-bicarbazilo después de un proceso de desprotonación y re-aromatización (**Esquema 20**).



Esquema 20. Proceso de acoplamiento oxidativo del *N*-fenilcarbazol (k_d : constante cinética de dimerización).

La incorporación de grupos carbazol a estructuras poliméricas ha sido estudiada debido a su estabilidad, sus propiedades electro y fotoactivas derivadas de su alta movilidad de huecos y su capacidad de absorción en la región del UV-visible.¹⁰⁹ Estas características permiten el uso de estos materiales en aplicaciones como dispositivos fotovoltaicos orgánicos,¹¹⁰ tintas de materiales orgánicos para celdas solares,¹¹¹ ventanas inteligentes¹¹² y diodos emisores de luz.¹¹³

También se han realizado estudios con polímeros que contienen carbazol para generar matrices entrecruzadas. Particularmente interesante es el estudio de polímeros de polivinilcarbazol, donde los grupos carbazol forman, después de una reacción de oxidación, enlaces C-C entre distintas unidades catión radical uniendo cadenas poliméricas, y, por tanto, reticulando la matriz (**Figura 14** (a)). Este polímero electropolimeriza y se deposita sobre una superficie metálica a un

potencial de 1.2 V vs. Ag/AgCl. La película polimérica que recubre el metal lo protege de la corrosión.¹¹⁴

En polímeros de óxido de polietileno también se ha estudiado la incorporación de unidades de carbazol con finalidades reticulantes. Éste se obtiene a partir de la reacción del 1-cloro-2,3-epoxipropano y el carbazol formando un monómero que se polimeriza para dar lugar a una cadena principal de óxido de polietileno funcionalizada con carbazol (**Figura 14** (b)). Al igual que en el caso anterior, se produce un entrecruzamiento electroinducido generando una matriz polimérica que, respecto a la no reticulada inicial, presenta mayores temperaturas de degradación y una mejora de las propiedades mecánicas.¹¹⁵

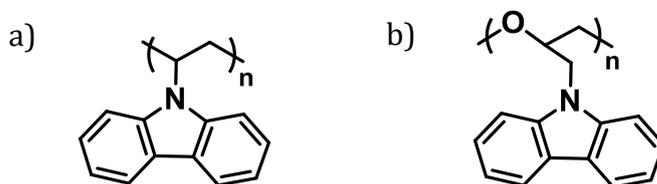


Figura 14. Polímeros funcionalizados con carbazol diseñados para el entrecruzamiento electroinducido de las cadenas poliméricas.

En los estudios descritos hasta la fecha todavía no se han realizado estudios de polímeros que posean en su estructura derivados de carbazol *N*-sustituidos por fenilos (*N*-fenilcarbazol) para procesos de entrecruzamiento. Los estudios que combinan *N*-fenilcarbazol y polímeros únicamente se centran en su uso para aplicaciones electrocrómicas.¹¹⁶ Tampoco se han descrito ejemplos de polibenzoxazinas que contengan derivados de carbazol en su estructura. Este diseño podría generar materiales con capacidades reticulantes utilizando estímulos eléctricos. Esto será un punto de estudio en esta tesis.

1.6. Sistemas electrocrómicos

Un sistema electrocrómico es aquel que tiene la capacidad de producir un cambio reversible en sus propiedades ópticas (rango del espectro UV-visible e infrarrojo) a partir de la aplicación de un estímulo eléctrico.¹¹⁷ Este fenómeno puede ser utilizado para transmitir información generando un amplio rango de aplicaciones cuando los

dos estados redox son estables o metaestables e interconvertibles. La importancia que han adquirido este tipo de materiales durante la última década se manifiesta en la cantidad de dispositivos electrocrómicos comerciales que existen en la actualidad. Entre ellos cabe destacar las tiras electrocrómicas que indican el estado de carga de las baterías,¹¹⁸ materiales de camuflaje,¹¹⁹ dispositivos para monitorizar la cadena de frío de material congelado,¹²⁰ ventanas inteligentes que regulan la radiación solar en aviones y los espejos retrovisores antirreflejantes.¹²¹ Así, dependiendo de la aplicación del material electrocrómico, éste debe de tener unas características concretas que serán definidas inicialmente. Por ejemplo, para las ventanas inteligentes o dispositivos que requieran de algún tipo de transmisión el material debe de ser transparente en alguno de los dos estados (oxidado/reducido). Actualmente, se están estudiando especies químicas capaces de modular la radiación, no sólo del espectro visible, sino también interaccionar con el espectro invisible al ojo humano como la región de las microondas y del infrarrojo. Un gran interés recae sobre el infrarrojo por su uso como regulador térmico y debido a sus aplicaciones médicas como la terapia fotodinámica, en material de camuflaje aeroespacial y militar.¹²²

Los parámetros electroópticos que definen la idoneidad de un sistema para que pueda ser utilizado en el diseño de un material o dispositivo electrocrómico se pueden recoger en 5 puntos:

A. Estabilidad óptica o de coloración

Que un material sea estable ópticamente o que presente estabilidad de coloración, en concreto para materiales electrocrómicos, implica que éste no disminuya su absorbancia a medida que acumula ciclos redox a una longitud de onda máxima. En el caso de que, por motivos físicos o químicos, el material ofrezca un contraste entre los dos estados (coloreado/descolorado) menor en cada ciclo, éste dejaría de actuar como material electrocrómico y no sería funcional en este aspecto.

B. Contraste óptico o de coloración

El contraste óptico o de coloración es la medida de la variación de la transmitancia ($\Delta T\%$) a una longitud de onda específica, es decir, la diferencia del porcentaje de transmitancia entre el estado decolorado donde la absorbancia es mínima y el

coloreado, donde la absorbancia es máxima ($\Delta T\% = \%T_d - \%T_c$). Este porcentaje debe tener un valor entre el 18 y el 90 % para el diseño de un buen material electrocrómico.¹²³

C. Tiempos de respuesta

El tiempo de respuesta de un material electrocrómico se conoce como el tiempo necesario para realizar un cambio de un 90 % en la transmitancia a una longitud de onda determinada. Éste se define tanto para el proceso de coloración como el de decoloración. Que este tiempo sea de unos pocos segundos es de gran importancia excepto en aplicaciones como las ventanas inteligentes, donde se aceptan tiempos de respuesta de unos pocos minutos.¹²⁴

D. Eficiencia de coloración

La eficiencia de coloración (η) indica la cantidad de carga requerida para producir un cambio en la transmitancia.¹²⁵ La eficiencia de coloración se puede calcular a una longitud de onda específica mediante la siguiente ecuación (1):

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q_d} = \frac{\log\left(\frac{T_d}{T_c}\right)}{Q/A}$$

donde ΔOD es el cambio óptico de la absorbancia o densidad óptica siendo T_d la transmitancia o porcentaje de transmitancia del estado decolorado o neutro y T_c la del sistema coloreado; Q es la carga implicada en la etapa redox en coulombs (C) y A es el área en cm^2 que ocupa el sistema electrocrómico. En un material electrocrómico se busca una eficiencia de coloración alta, es decir, que se requiera inyectar la menor carga para producir un mayor contraste de color. A partir de sistemas poliméricos pueden alcanzarse valores de eficiencia de $428 \text{ cm}^2/\text{C}$.¹²⁵

E. Ciclo de vida o resistencia a la fatiga

El material con propiedades electrocrómicas debe soportar la aplicación repetida de ciclos redox entre el estado reducido y el estado oxidado (procesos de coloración) a lo largo del tiempo sin degradarse. Este requerimiento es fundamental para introducirlo en un dispositivo comercial, alcanzando valores de resistencia de entre 1000 y 3000 ciclos en materiales poliméricos.¹²⁶

La obtención y diseño de materiales electrocrómicos puede incluir el uso de compuestos de naturaleza tanto inorgánica como orgánica. Dentro del primer grupo destacan los óxidos metálicos (WO_3)¹²⁷ y los complejos inorgánicos derivados del azul de Prusia.¹²⁸ Los electrocrómicos orgánicos incluyen el uso tanto de moléculas discretas, por ejemplo, derivados de viológenos,¹²⁹ como de polímeros conjugados conductores (polipirroles,¹³⁰ politiofenos¹³¹ y polianilinas¹³²). Dentro de los sistemas electrocrómicos orgánicos, los polímeros son los más utilizados debido a que presentan eficiencias de coloración más altas, su variación óptica se realiza a tiempos menores, se pueden modificar sus estructuras fácilmente lo que permite obtener diferentes coloraciones y los potenciales redox requeridos son más bajos.¹³³ Los polímeros electrocrómicos pueden ser conjugados y no conjugados.¹³⁴ En el caso de los conjugados la reacción redox reversible ocurre a lo largo de toda la cadena principal. Sin embargo, en los no conjugados esta reacción ocurre en una parte de la estructura polimérica donde se localizan los grupos electrocrómicos (cadena principal o lateral).¹³⁵

La formación de los polímeros conjugados suele producirse a través de acoplamientos catión radical/catión radical generados a través de la aplicación de un potencial redox sobre una disolución de monómero electroactivo. La acumulación de estos acoplamientos, la pérdida de protones y la re-aromatización de los oligómeros que se forman, van aumentando la cadena conjugada hasta que ésta se vuelve insoluble en la disolución electrolítica y se deposita sobre la superficie del electrodo.¹³⁶ Una de las características principales de los polímeros conjugados es su capacidad de actuar como conductores eléctricos.¹³⁷ La adición o eliminación de electrones del sistema conjugado π provoca una distorsión de la cadena que le confiere una serie de características útiles, en este caso, como material electrocrómico. Para que este fenómeno se manifieste, reducciones u oxidaciones de los polímeros π -conjugados se llevan a cabo generando cambios en las propiedades ópticas de los distintos estados (oxidado / reducido), pudiendo ir acompañado de la inserción o extracción de los contraiones correspondientes en cada caso. Así, la capacidad de producir nuevas bandas de absorción a través de estímulos eléctricos está influenciada por su conductividad tanto iónica como electrónica. La brecha energética o *bandgap* (E_g) entre la banda de valencia (banda ocupada de mayor energía) y la banda de conducción (la banda desocupada de menor energía)

establece las propiedades ópticas que caracterizan cada material. El valor del *bandgap* (E_g) define el cambio de color o contraste entre la forma neutra y el intermedio redox del polímero electrocrómico. Por ejemplo, los polímeros conductores con un E_g superior a 3 eV suelen ser transparentes en el estado neutro (reducido) y absorben en el visible en su estado no neutro (oxidado).¹³⁸

Ajustando esta brecha energética mediante modificaciones de los monómeros precursores o de las condiciones del medio es posible alterar de forma significativa las propiedades espectrales del polímero conductor final, generando en algunos casos distinta coloración a potenciales diferentes. Estos materiales se conocen como polielectrocromos. Un ejemplo de polielectrocromo es la polianilina.¹¹⁸ Este polímero conjugado, a través de varios mecanismos redox junto con el ingreso y eliminación de aniones o protonaciones y desprotonaciones, genera especies diferentes que absorben a distintas longitudes de onda (**Figura 15**).

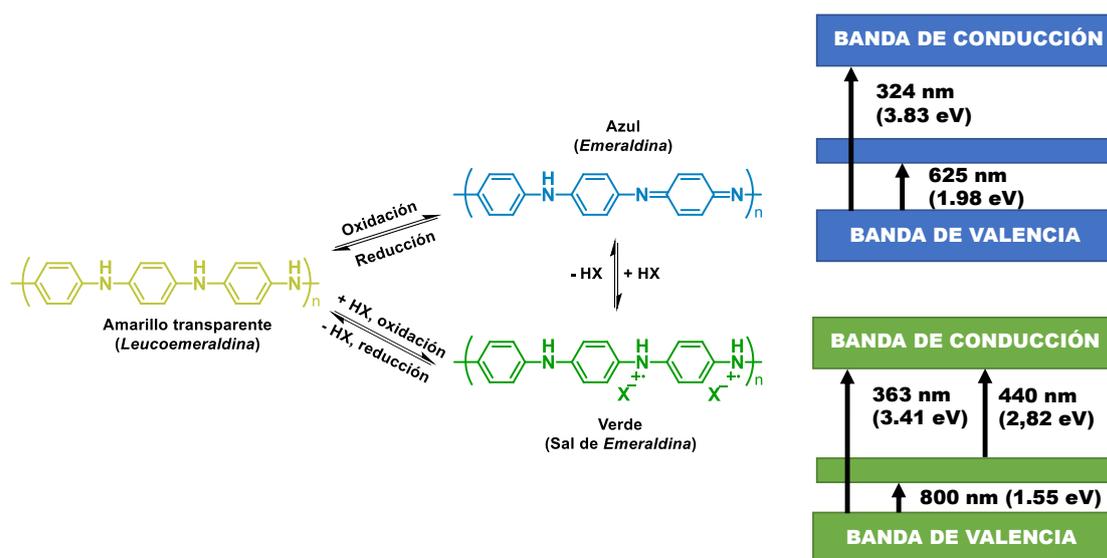


Figura 15. Ejemplo de cambio óptico de la polianilina a través de reacciones de oxidación-reducción y subsecuentes protonaciones/desprotonaciones e ingreso/eliminación de iones.

Por otro lado, los polímeros electrocrómicos no conjugados requieren una etapa previa de síntesis y procesamiento para ser funcionales en términos de materiales electrocrómicos. En este caso el cambio de color ocurre en los pequeños dominios en los que se encuentra el grupo electroactivo dentro de la matriz polimérica.

1.6.1. Polímeros electrocrómicos basados en trifenilamina (TPA) y *N*-fenilcarbazol

La trifenilamina y el *N*-fenilcarbazol presentan propiedades adecuadas para ser usados en la preparación de materiales electrocrómicos debido a varios factores: su facilidad para formar cationes radicales estables capaces de absorber en el espectro del visible, su carácter electrón dador y su habilidad para actuar como transportadores de carga o huecos.^{103, 107, 139-141}

Ambos compuestos en soluciones orgánicas son incoloros, pero, al someterlos a una oxidación monoelectrónica generan cationes radicales cuyos máximos de absorbancia se encuentran en el rango visible del espectro. Esta capacidad hace que tanto la TPA como el *N*-fenilcarbazol se hayan utilizado para formar polímeros electrocrómicos conjugados o se hayan incorporado en otros polímeros conocidos formando polímeros no conjugados.

Los polímeros conjugados basados puramente en derivados de TPA pueden formarse mediante acoplamiento oxidativo entre las posiciones *para* libres de los fenilos (**Esquema 19**). Cuando la TPA se electropolimeriza se generan oligómeros de bajo peso molecular imposibilitando la formación de películas poliméricas útiles en aplicaciones electrocrómicas. Para obtener polímeros conjugados constituidos solamente por derivados de TPA se ha descrito el uso de catalizadores de paladio que favorecen la reacción de combinaciones de pequeños oligómeros sintetizados previamente para lograr polímeros de mayor peso molecular.¹⁴² Otra ruta para obtener estos polímeros es la formación de acoplamiento C-C entre los grupos fenilo de la TPA mediante la oxidación química de ésta usando FeCl₃ (ejemplo en la **Figura 16 (a)**).¹⁴³

En contraste con lo anterior, sí se pueden obtener polímeros electrocrómicos derivados de *N*-fenilcarbazol a través de dimerizaciones oxidativas correlativas aplicando un potencial constante sobre una solución electrolítica del monómero (**Esquema 20**).^{144, 145} Este proceso de formación ofrece ventajas como la obtención en un paso de una película polimérica sobre el electrodo de trabajo con buenas propiedades mecánicas.¹⁴⁶ En la **Figura 16 (b)** se muestra un ejemplo de polímero conjugado basado en *N*-fenilcarbazol descrito en la bibliografía.^{145c}

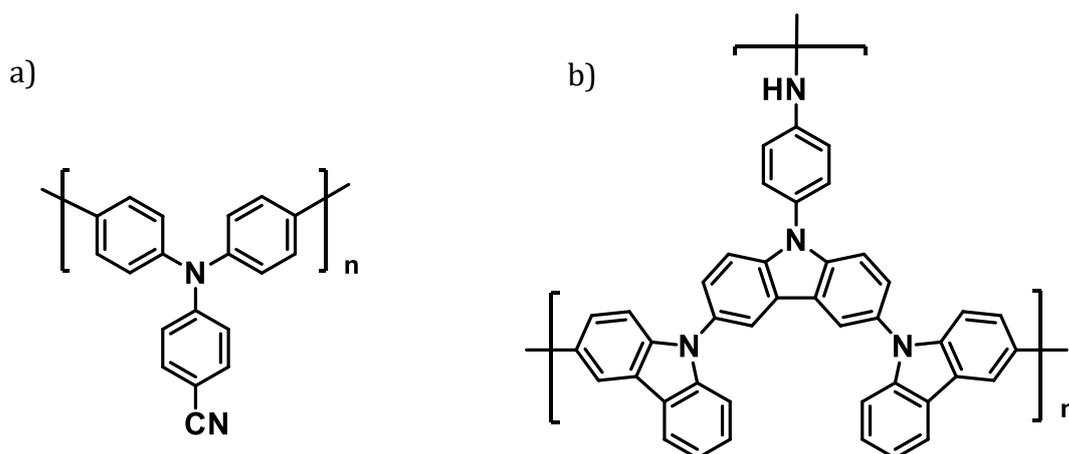


Figura 16. Ejemplos de polímeros electrocrómicos descritos en la bibliografía basados en (a) trifetilamina¹⁴³ y (b) *N*-fenilcarbazol.^{145c}

También se encuentran sistemas electrocrómicos basados en polímero no conjugados que contienen en su estructura derivados de trifetilamina¹⁴³ y *N*-fenilcarbazol¹⁴⁷ (**Figura 17**). Estos polímeros presentan buenas prestaciones en términos de contraste, eficiencia, estabilidad y tiempo de respuesta.

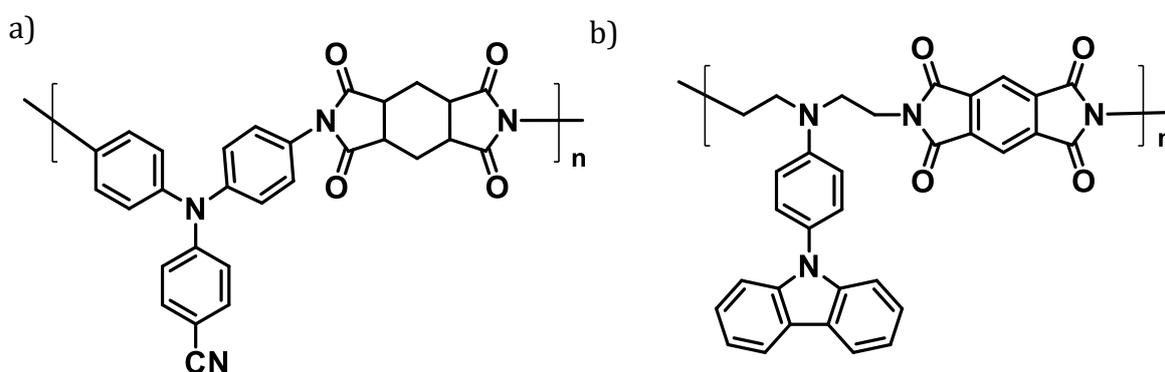


Figura 17. Ejemplo de polímeros electrocrómicos no conjugados descritos en la bibliografía derivados de (a) trifetilamina¹⁴³ y (b) *N*-fenilcarbazol.¹⁴⁷

Como se ha visto en el apartado anterior, los derivados de TPA y *N*-fenilcarbazol que tienen las posiciones *para* de los *N*-fenilos libres pueden, durante el proceso de oxidación, formar acoplamiento C-C entre especies de cadenas distintas formando, como mínimo, dímeros. Esto implica que en un mismo proceso redox estas moléculas pueden formar enlaces covalentes entre ellas y producir un cambio de color simultáneamente. Estos dos procesos (reticulación y electrocromismo) se dan

solamente en los polímeros no conjugados ya que los conjugados utilizan todas las posiciones electroreactivas para formar el propio polímero (**Figura 18**).

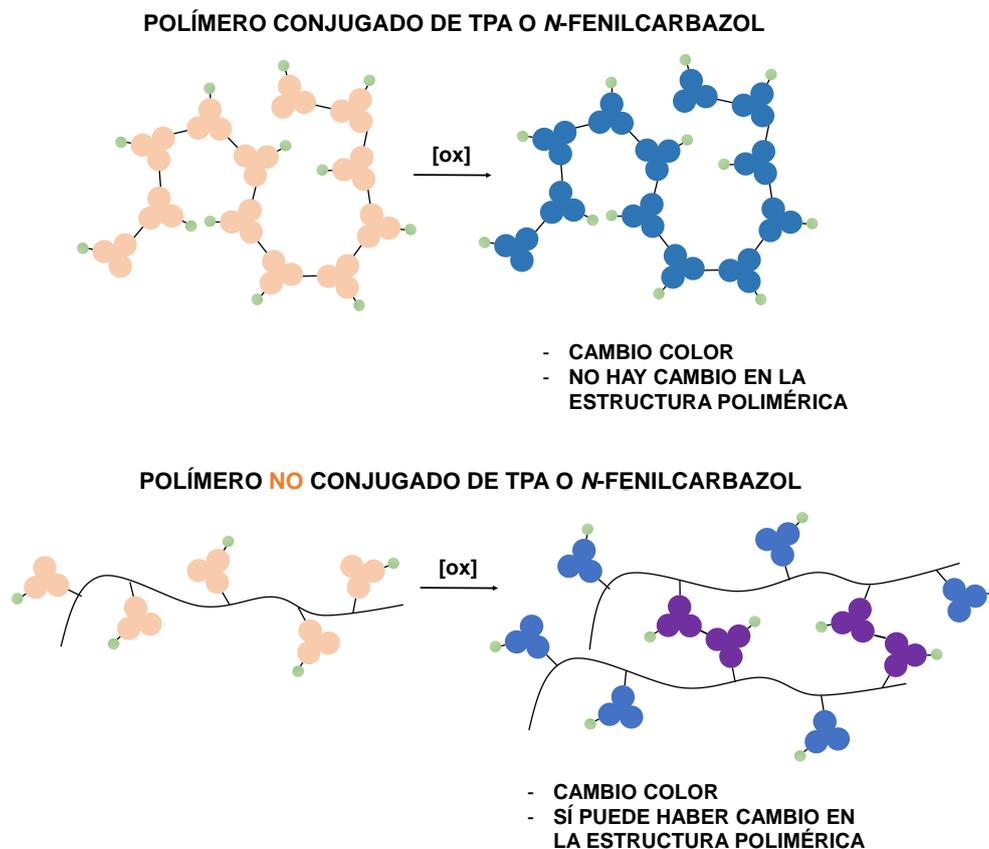


Figura 18. Representación simplificada de como reaccionan al potencial de oxidación un polímero conjugado y no conjugado derivado de TPA o *N*-fenilcarbazol (punto verde es una posición *para* bloqueada por un sustituyente).

Tanto en los conjugados como en los no conjugados los cationes radicales formados durante la oxidación deslocalizan la carga entre los centros nitrogenados (dos en los no conjugados y más de dos en los conjugados) generando bandas de absorción de intervalencia en el infrarrojo cercano.¹⁴⁸ Ésto hace que estos polímeros se consideren de interés para materiales electrocrómicos enfocados a aplicaciones en el rango de absorción del infrarrojo cercano.

Existen muy pocas polibenzoxazinas que incorporen TPA dirigidas a utilizarse como materiales electrocrómicos. Shiao-Wei Kuo *et al.* sintetizaron una polibenzoxazina que contenía en su estructura la trifenilamina aprovechando sus propiedades para la preparación de diodos orgánicos emisores de luz (**Figura 19 (a)**).¹⁰⁶ El

entrecruzamiento electroinducido que se producía gracias a las moléculas de TPA al aplicar el potencial correspondiente hacía que los dispositivos fabricados presentaran una mayor capacidad de transportar huecos respecto de la polibenzoxazina no electroreticulada. También se han sintetizado bisbenzoxazinas utilizando moléculas de TPA a partir de 4,4-diamino-4-metoxitriifenilamina para formar polibenzoxazinas electrocrómicas capaces de absorber en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro (**Figura 19 (b)**).¹⁴⁹ En este caso, no se han aprovechado las propiedades reticulantes de la TPA ya que todas sus posiciones electrodimerizables se encuentran bloqueadas.

En cuanto al *N*-fenilcarbazol, no se han encontrado benzoxazinas que incorporen esta molécula para aplicaciones electrocrómicas. Esta posibilidad se estudiará en este trabajo.

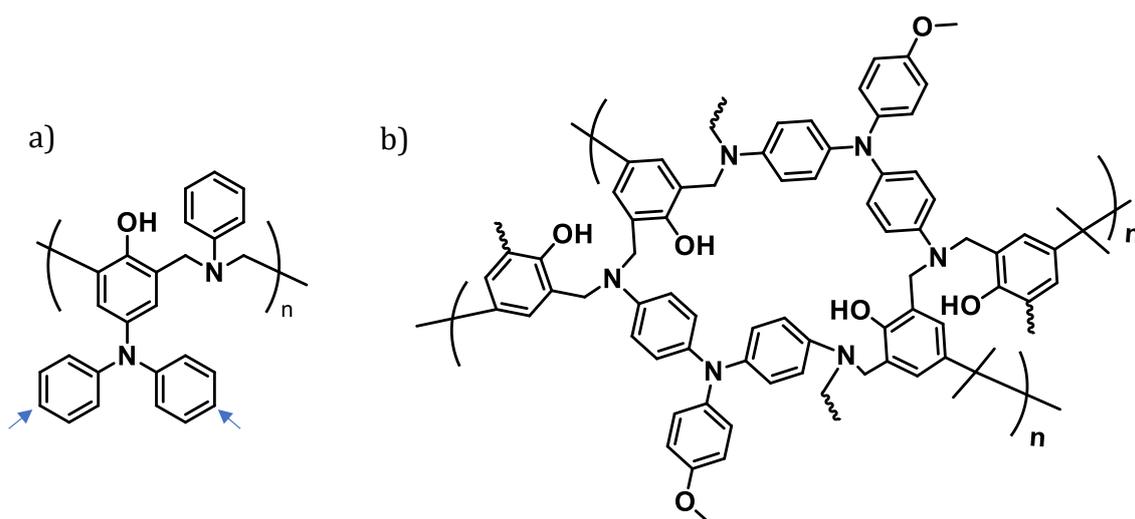


Figura 19. Estructuras de polibenzoxazina que integran la TPA para aplicaciones electrocrómicas. En azul se destacan los puntos dimerizables.

Diseño y fabricación de dispositivos electrocrómicos

La fabricación de un dispositivo electrocrómico, además de incorporar el electrocromo, requiere la incorporación de un electrolito (medio conductor) y de los electrodos correspondientes. El electrolito es un componente clave ya que tiene que ser compatible tanto con el material electrocrómico como con la naturaleza de los electrodos. Tradicionalmente el electrolito suele estar en estado líquido y consiste en una serie de sales inertes disueltas en un disolvente. A pesar de que el uso de

estos electrolitos líquidos en sistemas electrocrómicos suele presentar un mayor contraste óptico, su uso introduce una serie de dificultades tales como: la necesidad de que la carga circule ininterrumpidamente por falta de memoria óptica, su baja estabilidad, alta inflamabilidad y problemas para escalar los dispositivos.¹³³ Así, la formulación y diseño de electrolitos en forma de gel o sólido es lo más indicado para la fabricación de estos dispositivos.

En este sentido, los ionogel orgánicos (IGs) son matrices semisólidas que se componen básicamente por un polímero que actúa como un disolvente macromolecular que solvata sales iónicas, principalmente líquidos iónicos.¹⁵⁰ Éste sistema está muy extendido en la fabricación de dispositivos electrocrómicos.¹⁵¹ La elección de los ionogel como electrolitos se debe a algunas de las características que presentan como su fácil procesado (flexibilidad, morfología, etc), su transparencia en el espectro visible en su mayoría, su conductividad iónica, su amplia ventana electroquímica y su resistencia tanto mecánica como térmica.¹⁵²

Dado que los dispositivos electrocrómicos actúan en su mayoría como una celda electroquímica (electrodo de trabajo (WE), un contra electrodo (CE) y electrodo de referencia (RE)), el cambio de color suele producirse de forma reversible en el electrodo de trabajo que puede llegar a adquirir el mayor grado de sofisticación. El material utilizado como electrodo de trabajo suele ser un material conductor transparente, siendo uno de los más utilizados el óxido de indio y estaño (ITO).¹⁵³ Este compuesto se deposita sobre un soporte transparente que puede tratarse de una lámina polimérica de tereftalato de polietileno (ITO-PET).¹⁵⁴

En el caso de utilizar sistemas electrocrómicos para aplicaciones optoelectrónicas, los dispositivos suelen ser de tipo sándwich integrando diferentes capas y materiales. En la **Figura 20** se muestra un dispositivo tipo sándwich formado, por un lado, por el electrodo de trabajo compuesto a su vez por dos componentes: el ITO-PET y una película basada en el compuesto electrocrómico y el electrolito soporte. Por otro lado, el dispositivo consta de otra lámina en la parte superior que hace la función de contraelectrodo y de electrodo de referencia que confina el dispositivo.

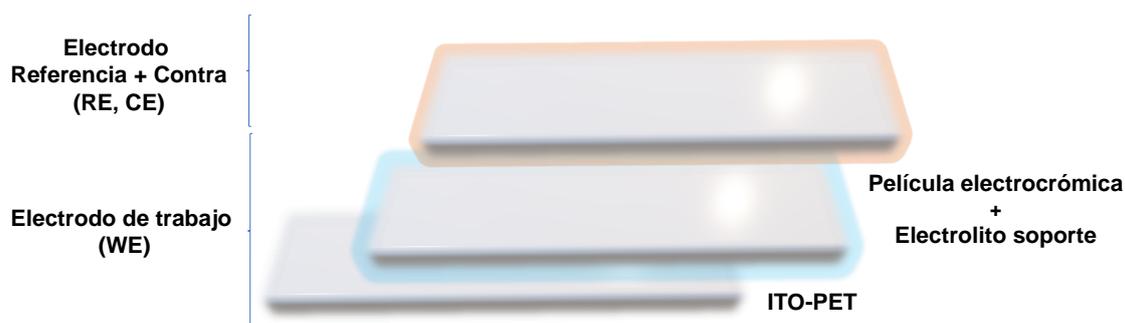


Figura 20. Estructura del electrodo de trabajo compuesto por tres láminas: de abajo a arriba se encuentra la capa de conducción, ITO en este caso y el soporte plástico (PET); la película electrocrómica con electrolito soporte y otra capa de conducción que posee el resto de los electrodos (referencia y contraelectrodo).

Con estos precedentes, en el desarrollo de esta tesis se aprovecharán tanto las propiedades reticulantes como electrocrómicas de las moléculas de TPA y *N*-fenilcarbazol tras ser incorporados en polibenzoxazinas. Aparte, se llevarán a cabo estudios de formación de polímeros conjugados y no conjugados de derivados de *N*-fenilcarbazol, así como un análisis de sus parámetros electrocrómicos sobre electrodos de carbono e ITO-PET.

2. OBJETIVOS

Los objetivos principales de la presente tesis doctoral se centran en el diseño y preparación tanto de polímeros de benzoxazinas potencialmente reparables a partir de reacciones de entrecruzamiento activadas electroquímicamente, como de polímeros electrocrómicos.

La preparación de polibenzoxazinas con capacidad de entrecruzamiento y potencial reparación se basará en la formación de enlaces covalentes carbono-carbono entre diferentes cadenas poliméricas a partir de la aplicación de estímulos eléctricos. Los grupos electroactivos seleccionados en el presente trabajo son derivados de trifenilamina y *N*-fenilcarbazol. Por tanto, para alcanzar este objetivo previamente se han de abordar los siguientes objetivos parciales:

1. El diseño y síntesis de diferentes derivados de trifenilamina (**TPAOH** y **OMeTPAOH**) y *N*-fenilcarbazol (**CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH**), de modelos simples de polibenzoxazina electroactiva (**M1** y **M2**), y benzoxazinas electroactivas (**BzxTPA**, **BzxTPAOMe** y **BzxCbz**) que incorporen en sus estructuras derivados de trifenilamina o *N*-fenilcarbazol (**Figura 21**). Por último, la preparación de los polímeros térmicos derivados de las benzoxazinas sintetizadas.

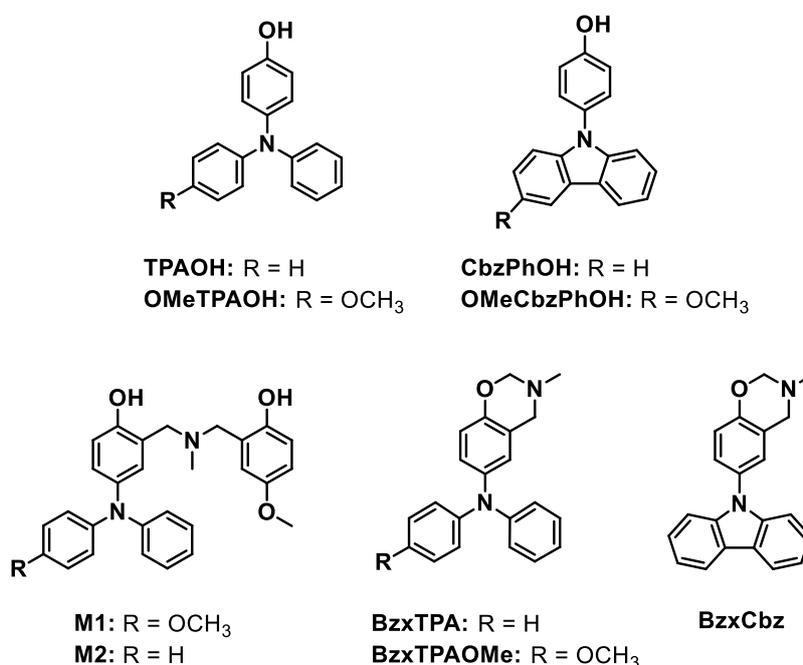


Figura 21. Estructuras diseñadas y sintetizadas en el presente trabajo.

2. La determinación de las propiedades redox y procesos de reacción en disolución de los diferentes sistemas electroactivos seleccionados a partir de técnicas de voltamperometría cíclica, electrólisis a potencial controlado y espectroelectroquímica.
3. El análisis de la capacidad de las polibenzoxazinas electroactivas de formar acoplamiento C-C electroinducidos entre cadenas poliméricas comparando las propiedades espectroscópicas, térmicas y físicas de la polibenzoxazina inicial vs. la sometida a electrólisis en disolución.
4. La fabricación de materiales poliméricos a partir de la benzoxazina que contiene **TPAOH (BzxTPA)** que sean procesables y conductores capaces de entrecruzarse con fines reparadores.

En relación con la obtención de materiales electrocrómicos fácilmente procesables basados en derivados de *N*-fenilcarbazol, en la presente tesis doctoral, se establecen dos objetivos:

1. La optimización de las condiciones experimentales de los procesos de electropolimerización para polímeros conjugados a partir de **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH** sobre distintos electrodos de trabajo (carbono vítreo y ITO-PET) en distintos medios electrolíticos.
2. La determinación de las propiedades electrocrómicas de las películas obtenidas para los polímeros conjugados (**ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH**) y no conjugados (**EPBzxCbz**).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 1

**Electrodimerización de derivados de trifenilamina y *N*-
fenilcarbazol en disolución**

3.1. Síntesis y estudio electroquímico de compuestos derivados de trifenilamina y *N*-fenilcarbazol electrodimerizables en disolución

El diseño de polímeros inteligentes capaces de ser activados electroquímicamente para generar procesos de entrecruzamiento requiere de la incorporación de grupos electrodimerizables en su estructura. Por tanto, inicialmente, se determinó el comportamiento electroquímico de unidades electroactivas dimerizables en disolución, eligiendo los disolventes adecuados teniendo en cuenta la solubilidad de las moléculas y polímeros de estudio en este trabajo. Posteriormente, estas unidades se incorporaron a estructuras más complejas, similares a las polibenzoxazinas y, por último, se comprobó si la incorporación de estas unidades a polímeros de benzoxazina permitía el entrecruzamiento de cadenas poliméricas controlado electroquímicamente (**Figura 22**). Las unidades electroactivas inicialmente escogidas para este estudio fueron trifenilaminas sustituidas. Esta elección está justificada por dos factores. El primero se basa en el conocimiento previo del comportamiento electrodimerizable de la trifenilamina (TPA) en disolución a partir de procesos de oxidación.¹⁰² El segundo factor hace referencia a la propia estructura de la benzoxazina (monómero de la polibenzoxazina). La adición de una unidad de difenilamina a un fenol forma un derivado de la trifenilamina, que posteriormente puede utilizarse como material de partida en la síntesis de benzoxazinas como precursor fenólico. De esta forma, se obtendría un polímero de benzoxazina sensible a estímulos eléctricos después de aplicar un potencial adecuado (**Figura 22**).

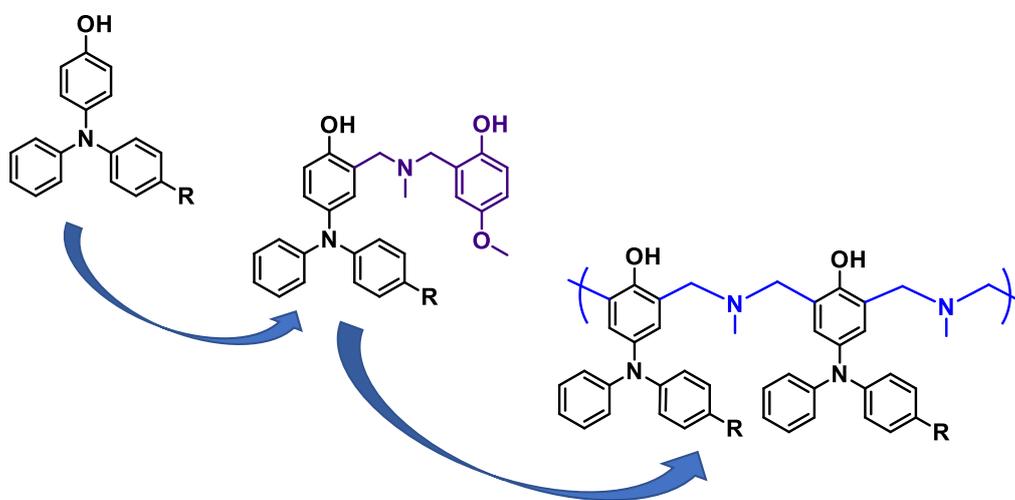


Figura 22. Representación gráfica de la estrategia seguida en este estudio.

3.1.1. Estudio del proceso de oxidación de la trifenilamina (TPA)

En primer lugar, se realizó un estudio electroquímico de la **TPA**. De entre los compuestos electrodimerizables la **TPA** es uno de los más sencillos, más estudiados y disponibles. El análisis electroquímico de esta especie se realizó para comprobar su comportamiento en el medio electrolítico seleccionado, diferente a los descritos con anterioridad, y poder aplicar, posteriormente, estos conocimientos a compuestos más complejos. El primer estudio electroquímico realizado consistió en la determinación de los parámetros electroquímicos por voltamperometría cíclica. Y, después, se determinó el proceso de oxidación electroquímico a partir de la caracterización de los compuestos intermedios y productos finales mediante el uso de la técnica espectroelectroquímica en el rango UV-visible-infrarrojo cercano.

3.1.1.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto **TPA** y su dímero σ (**TPB**)

El voltamperograma cíclico (VC) a 0.5 V/s de una disolución 5 mM de **TPA** en acetonitrilo-tolueno (1:1), que contiene una concentración 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito soporte, mostró un pico de oxidación irreversible a 1.06 V vs. SCE (electrodo saturado de calomelanos) durante la realización del barrido anódico inicial. En el correspondiente barrido catódico se observaron dos picos de reducción a 0.90 y 0.73 V vs. SCE (**Figura 23**, línea continua). La realización de un segundo ciclo mostró una nueva onda de oxidación a 0.78 V vs. SCE en el segundo barrido de oxidación que parece estar asociada a la reversibilidad del pico catódico a 0.73 V vs. SCE (**Figura 23**, línea discontinua).

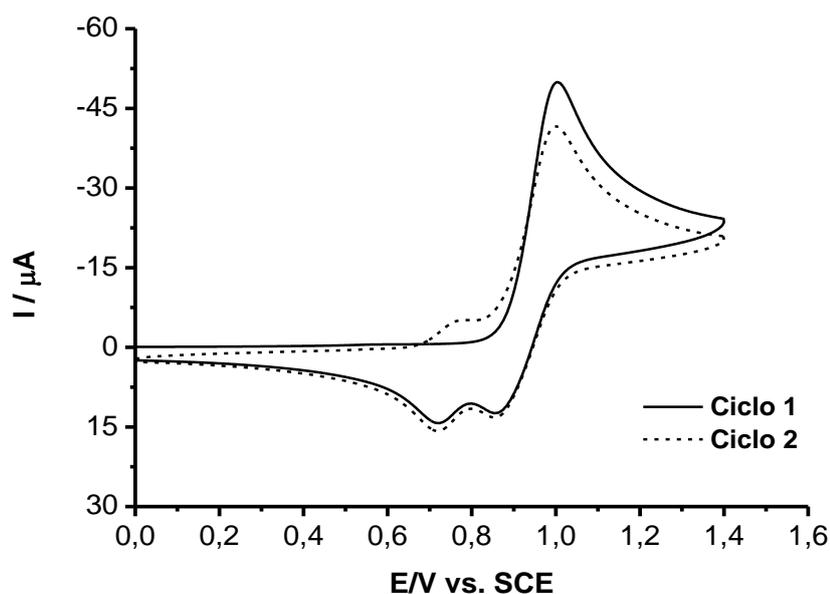
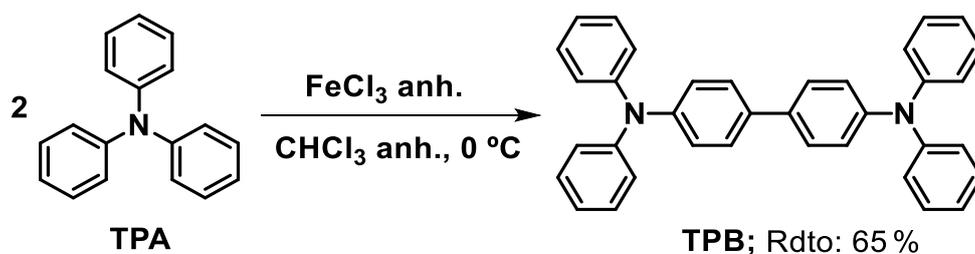


Figura 23. Voltamperograma cíclico de 5 mM de **TPA** en acetonitrilo-tolueno (1:1) y 0.1 M de TBAPF₆ a una velocidad de 0.5 V/s. Barrido de potencial de 0.0/1.5/0.0 V. Línea continua: primer ciclo; línea discontinua: segundo ciclo.

Los resultados electroquímicos obtenidos están de acuerdo con los estudios previos realizados para la **TPA** en otros medios electrolíticos.¹⁵⁵ En estos estudios se determinó que el mecanismo de oxidación seguido por la **TPA** conducía a la electrodimerización de dos unidades de ésta dando lugar al dímero σ **TPB**. Con el fin de comprobar si en nuestras condiciones experimentales (acetonitrilo-tolueno (1:1)) se formaba el mismo dímero que se propuso previamente en la bibliografía, se procedió a su síntesis y posterior estudio electroquímico. El dímero **TPB** se obtuvo con un 65 % de rendimiento siguiendo una ruta sintética descrita en la bibliografía (**Esquema 21**).¹⁵⁶



Esquema 21. Síntesis química de **TPB**.

La **Figura 24** muestra el voltamperograma cíclico registrado para el **TPB** (línea granate) en las mismas condiciones descritas anteriormente para la **TPA** (acetonitrilo-tolueno (1:1), TBAPF₆ al 0.1 M, $\nu = 0.5$ V/s). El compuesto **TPB** presentaba dos ondas de oxidación monoelectrónicas reversibles a unos potenciales de pico anódico de 0.78 V y 0.92 V vs. SCE, respectivamente. Nótese que las transferencias electrónicas coinciden con las obtenidas durante la realización del segundo ciclo voltamperométrico de la **TPA** (**Figura 24**).

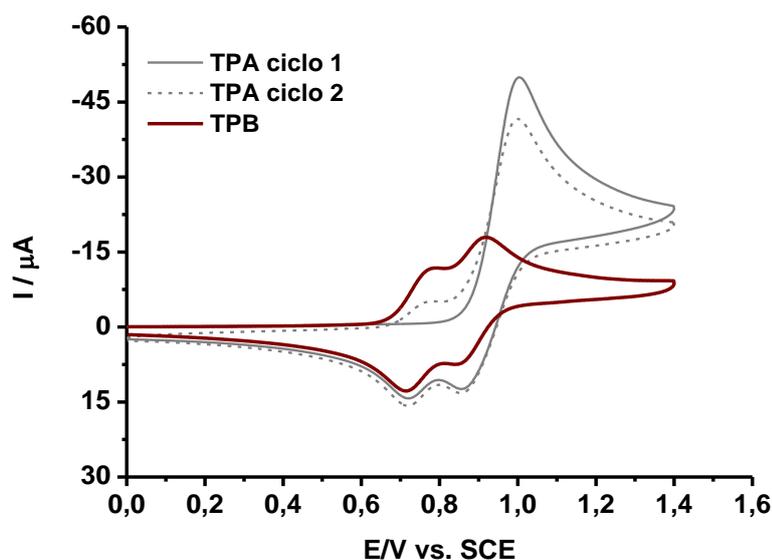
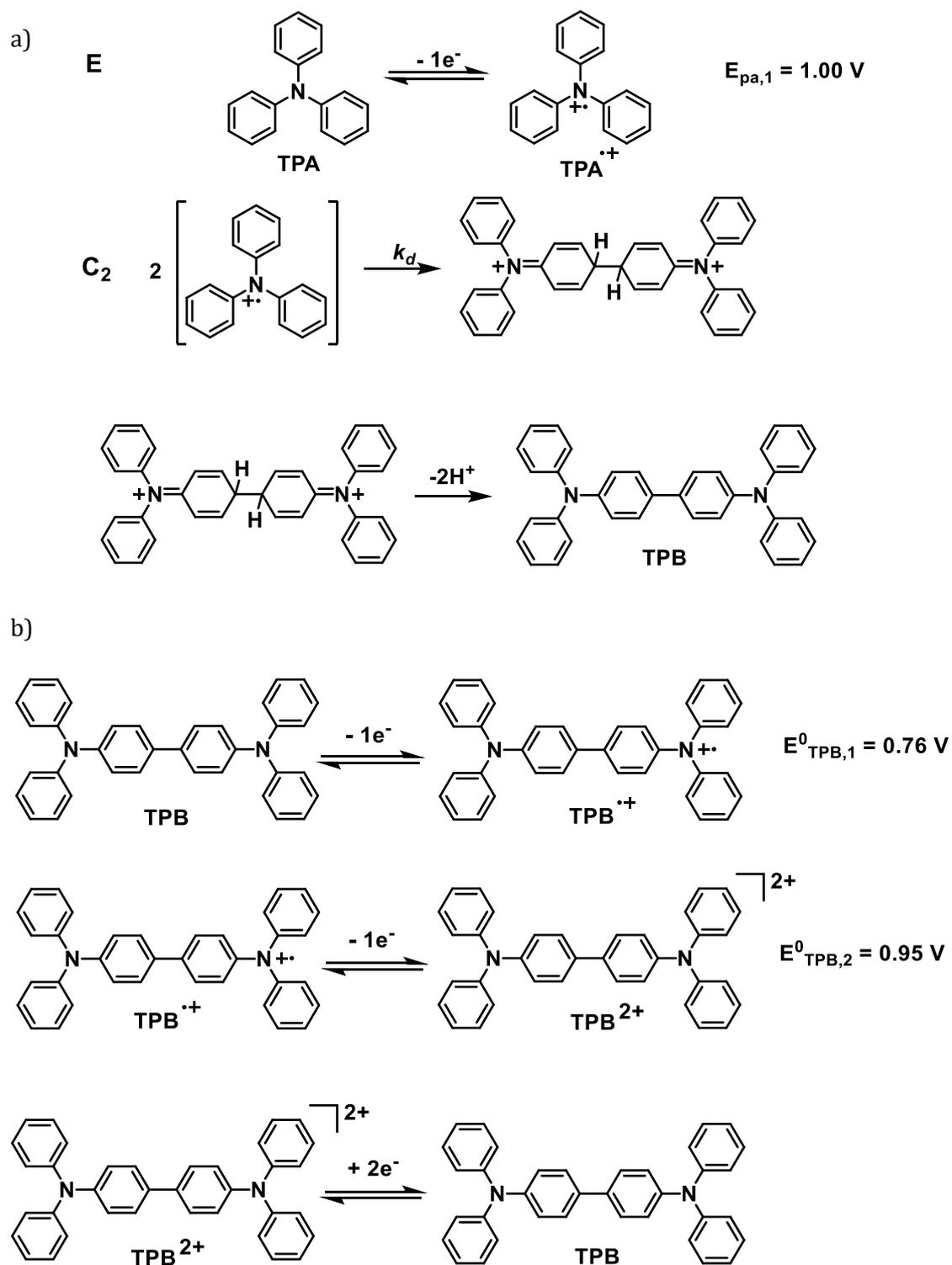


Figura 24. Solapamiento de voltamperogramas cíclicos (barrido a potenciales positivos) de la **TPA** a dos ciclos y el **TPB** (acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF₆, $\nu = 0.5$ V/s).

Por tanto, se comprobó que el proceso de oxidación-reducción de la **TPA** en acetonitrilo-tolueno (1:1) conduce a la formación del dímero σ (**TPB**) mediante un enlace covalente carbono-carbono. La electrodimersación se produce a partir de la reacción de dos cationes radicales (**TPA**^{•+}) generados a potenciales superiores a 1.06 V vs. SCE (**Esquema 22**). El acoplamiento de los grupos fenilo se dió exclusivamente en la posición *para* respecto del átomo de nitrógeno debido a que es la posición de mayor densidad electrónica de espín.¹⁵⁷ A partir de un proceso de rearomatización, gracias a la pérdida de dos protones, se obtiene el **TPB**²⁺. Y, por último, este dicatión puede reducirse mediante dos procesos monoelectrónicos reversibles formando la correspondiente especie neutra **TPB**.¹⁰²



Esquema 22. (a) Representación del proceso electroquímico de oxidación (EC₂) de la **TPA** y (b) proceso electroquímico de oxidación (EE) del compuesto **TPB**.

3.1.1.2. Estudio espectroelectroquímico de los compuestos TPA y TPB

Los estudios de espectroelectroquímica permiten la detección de reactivos, productos e intermedios de reacción generados electroquímicamente que tienen la capacidad de absorber en la región del ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (300-1100 nm). En este estudio, los experimentos espectroelectroquímicos se realizaron para una disolución 2 mM del compuesto electroactivo (**TPA**, **TPB**) utilizando como disolución electrolítica acetonitrilo-tolueno (1:1) que contiene 0.1 M de TBAPF₆. Esta disolución se introdujo en una celda espectroelectroquímica de 0.05 cm de camino óptico en contacto con un sistema de 3 electrodos que consistía en una malla de platino como electrodo transparente de trabajo, un hilo de platino que actúa como contraelectrodo y un electrodo de referencia de calomelanos (**Figura 25**). En la **Figura 25** (a) y (b), se muestra la representación en 2D (absorbancia-longitud de onda) de la respuesta espectroelectroquímica que se obtuvo al aplicar un potencial constante de 1.50 V durante 150 s para la disolución de **TPA** y 40 s para la disolución de **TPB**. La **Figura 25** (a) mostraba inicialmente ($t_0 = 0$ s) una banda intrínseca de la **TPA** a 330 nm (línea negra) y, superpuesta, una línea naranja que se obtuvo al oxidar la disolución mostrando tres bandas nuevas de absorción a 482, 650 y 730 nm. Por otro lado, en la **Figura 25** (b) aparece la absorción de una banda inicial a 350 nm referente a la absorción inicial del **TPB** y una única banda asociada a la oxidación en la región del visible situada a 482 nm. La aparición de ésta única banda podría deberse a la aplicación de potencial durante un tiempo menor, detectándose los primeros estadios de la oxidación de **TPB**. La banda de absorción a 482 nm que se observa en ambos espectros puede ser asignada al catión radical del dímero formado (**TPB^{•+}**), ya sea a partir del proceso de dimerización de **TPA** o de oxidación de **TPB** en cada caso. El resto de las bandas de absorción de la **Figura 25** (a) entre 650 nm y 730 nm corresponderían a los intermedios **TPA^{•+}** y **TPB^{2•+}**, respectivamente.^{148a, 158} Estos resultados fueron confirmados por los experimentos de espectroelectroquímica de oxidación-reducción tridimensionales (3D, absorbancia-longitud de onda-tiempo). La **Figura 25** (c), permitió ver de manera muy visual los dos procesos redox de la **TPA**: (I) la oxidación durante 150 segundos de la muestra a un potencial de 1.50 V hasta obtener una absorbancia máxima de los

intermedios de reacción y (II) la reducción de la muestra hasta un potencial de 0.00 V que generó la disminución de la absorbancia a medida que desaparecían los intermedios generados. Finalmente, es destacable el hecho que la reducción de estos intermedios cargados conduce a la obtención de un espectro UV-visible al final del proceso que presenta una única banda de absorción cercana a 350 nm, y que corresponde a la respuesta óptica del dímero neutro (**TPB**). Finalmente, la representación en 3D del proceso de oxidación de una disolución de **TPB** a un potencial constante de 1.50 V durante 180 segundos (**Figura 25** (d)) permite la detección de las señales ópticas correspondientes a **TPB^{•+}** (482 nm) y **TPB²⁺** (730 nm). La capacidad electroóptica de la **TPA** se comprueba en la **Figura 25** (e) donde la disolución cambia de incolora a amarilla al oxidarla a 1.50 V vs. SCE. Estos resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas espectroelectroquímicas están de acuerdo con estudios previos realizados por J. Heinze *et al.* para la **TPA** utilizando electrolitos similares comentados en la introducción.¹⁰³

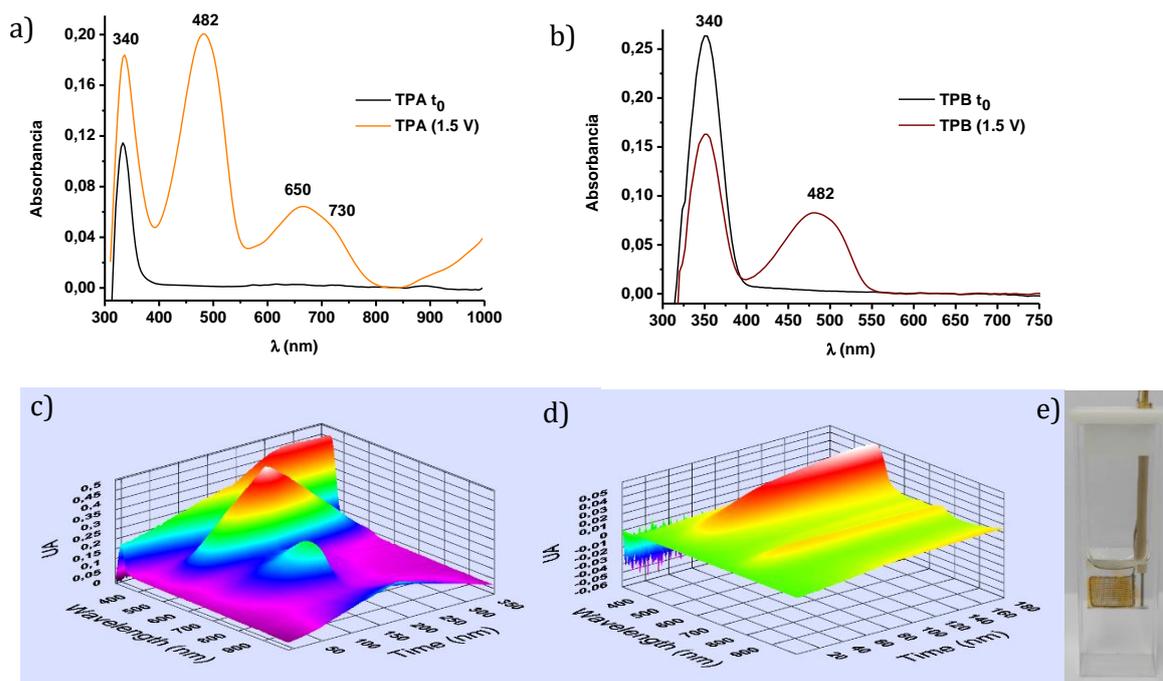


Figura 25. Espectro UV-visible 2D de una disolución 2 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte de (a) **TPA** y (b) **TPB**. Espectro UV-visible 3D de las disoluciones anteriores de (c) **TPA** y (d) **TPB**. (e) Celda de espectroelectroquímica con una disolución de **TPA** a una concentración de 2 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) y 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte en estado oxidado.

Una vez determinado el mecanismo de oxidación de la **TPA**, confirmado el proceso de dimerización en nuestro medio de reacción, y caracterizados los intermedios de reacción formados durante el proceso de oxidación de la **TPA** ópticamente, se procedió a la síntesis y estudio electroquímico de diferentes derivados de **TPA**. En concreto se estudiaron los derivados 4-((4-metoxifenil)(fenil)amino)fenol (**OMeTPAOH**) y 4-(difenilamino)fenol (**TPAOH**).

3.1.2. Síntesis y estudio electroquímico del 4-((4-metoxifenil)(fenil)amino)fenol (OMeTPAOH)

La segunda molécula modelo que se plateó estudiar fue la **OMeTPAOH**. Tal y como se observa en la **Figura 26** la incorporación del grupo hidroxilo a la unidad de **TPA** se debía principalmente a su presencia en la resina fenólica derivada de la polibenzoxazina. Por otro lado, la incorporación del grupo metoxilo, y por tanto dos sustituyentes en las posiciones *para* de los fenilos de la **TPA** facilitarían el control de la reactividad obligando a que el proceso de dimerización, en caso de tener lugar, se produzca por una única posición: el grupo arilo libre en la posición *para* (**Figura 26**). Estas modificaciones permitirían una mejor comprensión del comportamiento electroquímico ya que tener dos grupos arilo sustituidos en las posiciones reactivas previene polimerizaciones causadas por múltiples dimerizaciones en casos de alta concentración del monómero **OMeTPAOH**.¹⁵⁹ Finalmente, el efecto electrón dador de ambos sustituyentes (hidroxilo y metoxilo) induce a una mayor densidad electrónica π al anillo aromático, lo cual provocaría una disminución en el potencial de oxidación de la triarilamina.^{157, 160, 161}

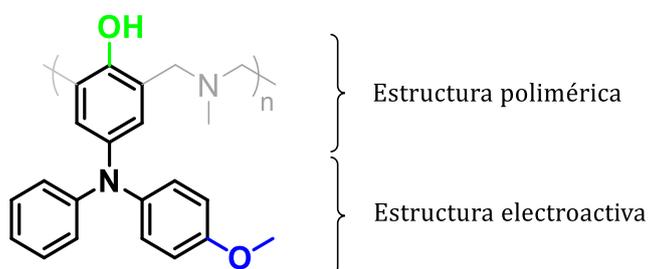
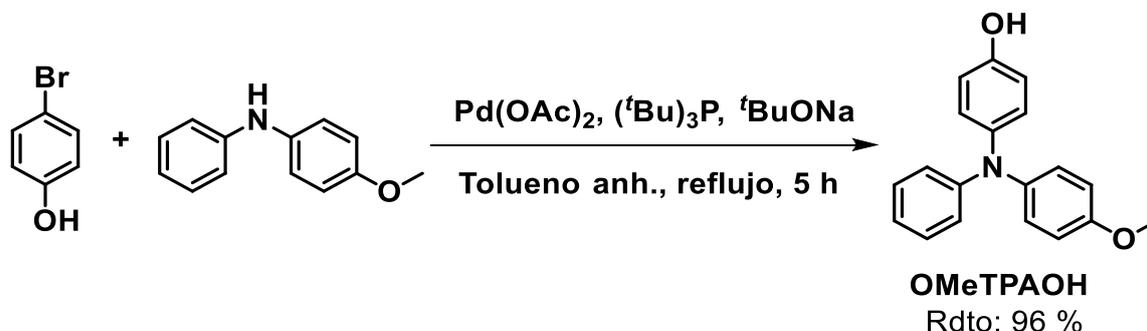


Figura 26. Estructura química del **OMeTPAOH** incorporada en la polibenzoxazina. En gris la cadena polimérica y en color los sustituyentes.

3.1.2.1. Síntesis del compuesto OMeTPAOH

La síntesis del **OMeTPAOH** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía para estructuras similares ya que éste no estaba descrito.¹⁶² El compuesto se obtuvo casi de forma cuantitativa a través de una reacción de *N*-arilación de Buchwald-Hartwig entre el bromofenol y la difenilamina sustituida utilizando un catalizador de paladio en condiciones anhidras y de reflujo durante 5 horas (**Esquema 23**). En esta reacción es necesario utilizar una base fuerte,

concretamente el *tert*-butóxido de sodio. Cabe destacar que la reacción con su derivado de potasio no dio los resultados deseados. El producto **OMeTPAOH** fue aislado, purificado y totalmente caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y espectrometría de masas de alta resolución (HR-ESI-MS) (apartado 8).



Esquema 23. Síntesis de **OMeTPAOH** mediante *N*-arilación de Buchwald-Hartwig.

3.1.2.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto

OMeTPAOH

El estudio del comportamiento electroquímico de este compuesto se inició mediante análisis por voltamperometría cíclica. El VC de **OMeTPAOH** presenta una primera transferencia electrónica reversible (**Figura 27**) cuyos potenciales anódico y catódico asociados son 0.71 V vs. SCE ($E_{\text{pa},1}$) y 0.62 V ($E_{\text{pc},1}$) vs. SCE, respectivamente. También se observa una segunda onda de oxidación cuasireversible con valores de potencial de pico anódico y catódico de 1.09 V vs. SCE ($E_{\text{pa},2}$) y 0.97 V vs. SCE ($E_{\text{pc},2}$), respectivamente. Una vez conocido el comportamiento electroquímico se procedió a la determinación de los procesos redox asociados a cada una de estas dos transferencias electrónicas.

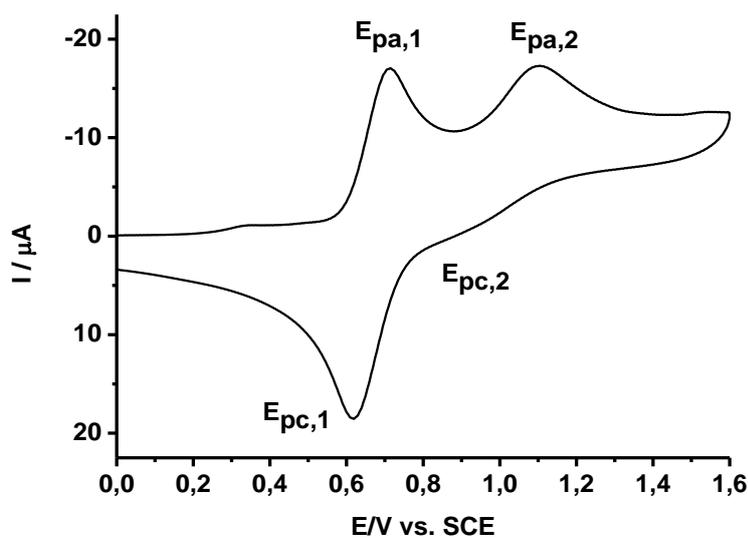


Figura 27. Voltamperograma cíclico de una disolución 3 mM de **OMeTPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) con una velocidad de 0.5 V/s a potenciales positivos (0.1 M TBAPF₆ como electrolito soporte).

3.1.2.3. Estudio de la primera transferencia electrónica de **OMeTPAOH**

La **Figura 28** muestra la respuesta electroquímica de **OMeTPAOH** para una disolución de 3 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) utilizando TBAPF₆ (0.1 M) como electrolito soporte a una velocidad de barrido 0.5 V/s. En el barrido anódico (de 0.00 a 0.90 V vs. SCE) se observa un primer pico de oxidación a 0.71 V vs. SCE, mientras que en el correspondiente barrido catódico (de 0.90 V a 0.00 V vs. SCE) se observa la reversibilidad del mismo a 0.62 V vs. SCE.

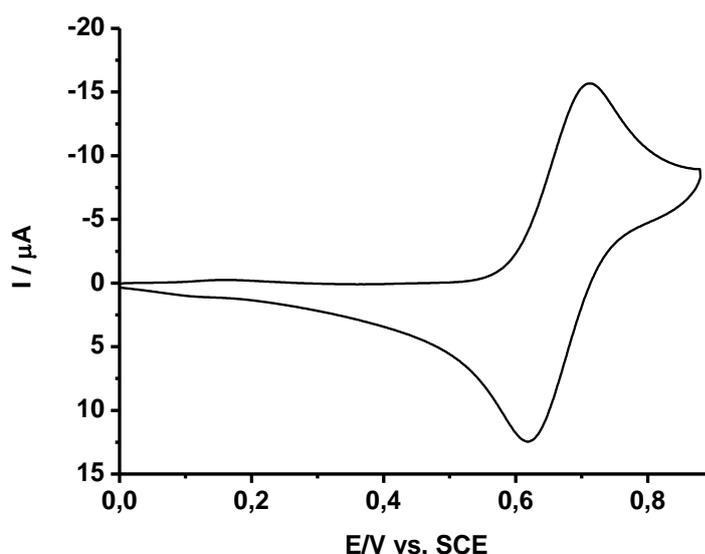
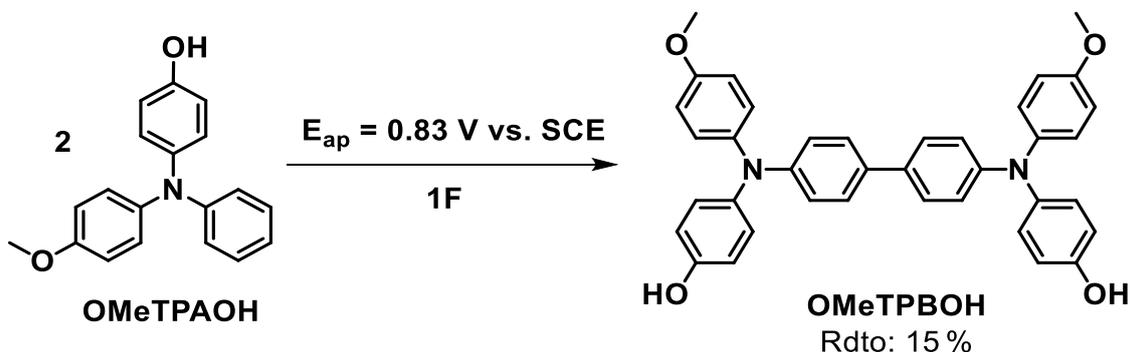


Figura 28. Voltamperograma cíclico de **OMeTPAOH** centrado en la primera onda de oxidación de una disolución de 3 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) con una velocidad de 0.5 V/s a potenciales positivos (0.1 M TBAPF₆ como electrolito soporte).

Si se compara la respuesta electroquímica obtenida para los compuestos **OMeTPAOH** y **TPA**, se observan cambios significativos. En primer lugar, el potencial de pico anódico asociado a la primera transferencia electrónica ($E_{pa,1}$) disminuye de 1.06 V (**TPA**) a 0.71 V (**OMeTPAOH**) al introducir los sustituyentes electrón dadores, tal y como se esperaba.¹⁵⁹ Por otro lado, el VC del compuesto **OMeTPAOH** a la primera onda es reversible mientras que en la **TPA** la primera onda es irreversible. Esto significa que el catión radical formado durante la transferencia electrónica del **OMeTPAOH** (**OMeTPAOH^{•+}**) tiene un tiempo de vida más largo, dentro de la escala temporal de la voltamperometría cíclica, que permite ver el proceso reversible en lugar de la reacción química asociada. Para comprobar esta afirmación se realizó una electrólisis a un potencial controlado de 0.83 V vs. SCE en acetonitrilo usando TBAPF₆ con una concentración 0.1 M como electrolito soporte. Después de pasar carga suficiente como para extraer 1 electrón por molécula (1 F^b) se obtuvo el producto de dimerización y la recuperación de parte del reactivo inicial (**Esquema 24**). Del crudo de electrólisis se pudo aislar, mediante cromatografía en

^b Un Faradio (F) es la cantidad de electricidad (Coulombios, C) necesaria para transformar un equivalente químico.

columna en gel de sílice utilizando tolueno como eluyente, el dímero de **OMeTPAOH** (**OMeTPBOH**) con un rendimiento del 15 %.



Esquema 24. Electrólisis de una disolución 25 mM de **OMeTPAOH** en acetonitrilo con TBAPF_6 al 0.1 M para obtener **OMeTPBOH**.

En la **Figura 29** se solapan los espectros de ^1H -RMN del monómero **OMeTPAOH** y del dímero electrosintetizado **OMeTPBOH**. De esta forma comparando ambos espectros se comprobó la desaparición del triplete referente al protón del fenilo no sustituido del monómero (**Figura 29** (a)) y la aparición de un doblete sobre 7.20 ppm en el espectro del dímero (**Figura 29** (b)) asociado al nuevo enlace carbono-carbono.

El dímero **OMeTPBOH** fue totalmente caracterizado tanto electroquímicamente (voltamperometría cíclica, espectroelectroquímica) como estructuralmente a través de la resonancia magnética nuclear en una dimensión (^1H , ^{13}C) y en dos dimensiones (COSY, HSQC), FT-IR, punto de fusión y HR-ESI-MS obteniendo la relación masa-carga del dímero con tres dígitos de exactitud.

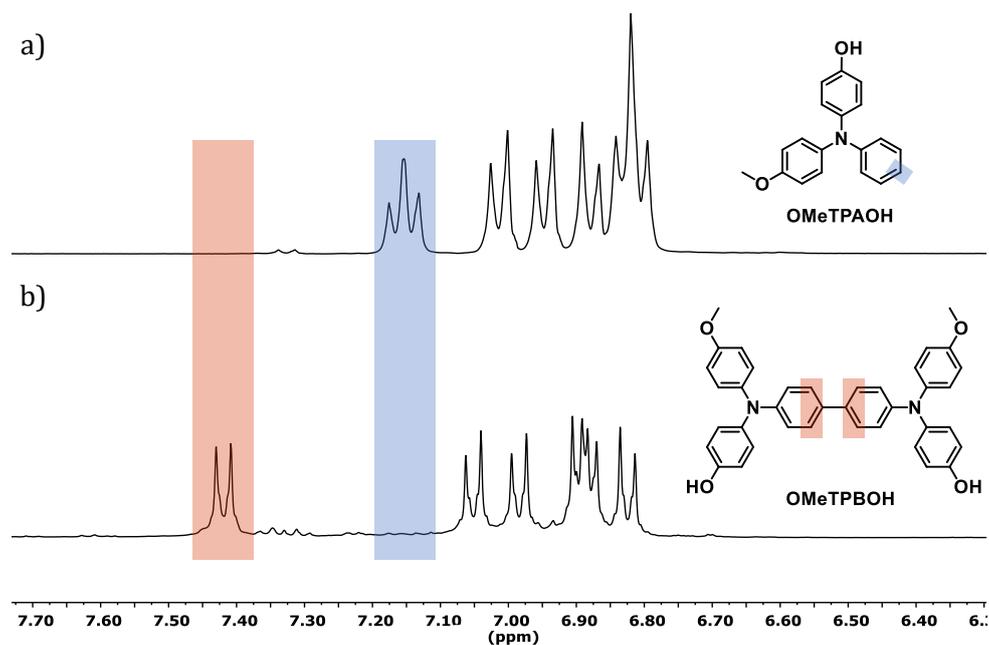


Figura 29. (a) ^1H -RMN (400 MHz, acetona- d_6) del monómero **OMeTPAOH** y (b) del dímero **OMeTPBOH** electrosintetizado.

La **Figura 30** (línea discontinua) muestra el VC del dímero **OMeTPBOH** donde se observa la presencia de dos ondas de oxidación monoelectrónicas y reversibles ($E_{\text{pa},1} = 0.47 \text{ V}$; $E_{\text{pc},1} = 0.42 \text{ V}$; $E_{\text{pa},2} = 0.71 \text{ V}$; $E_{\text{pc},2} = 0.61 \text{ V}$ vs. SCE). Estas transferencias electrónicas corresponden a la formación reversible del catión radical y del dicatión del dímero, respectivamente. Como ocurre con el dímero de **TPA**, ceder un electrón durante el proceso de oxidación es más fácil en el caso del dímero (**OMeTPBOH**) que en el del monómero (**OMeTPAOH**) y por ese motivo el primer potencial de pico anódico del dímero a 0.47 V vs. SCE (**Figura 30**, línea discontinua) es más bajo que el del monómero (**Figura 30**, línea continua). Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica y electrólisis a potencial controlado permiten concluir que el **OMeTPAOH**, en comparación con la **TPA**, es más fácilmente oxidable y su catión radical es más estable, produciéndose la reacción de dimerización a tiempos más largos (condiciones de electrólisis). Posteriormente, cada una de las unidades de **OMeTPAOH** que forman el dímero pueden oxidarse secuencialmente mediante la pérdida sucesiva de dos electrones (**Esquema 25**).

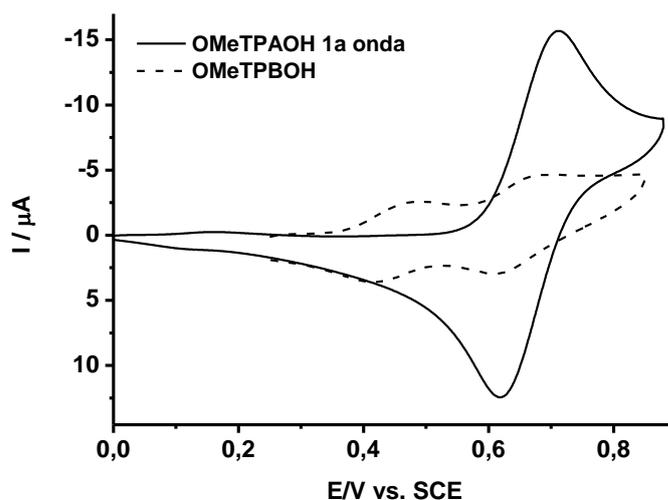


Figura 30. Solapamiento de la primera onda de oxidación de **OMeTPAOH** (línea continua) con su dímero (**OMeTPBOH**) (línea discontinua). Voltamperogramas cíclicos en acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF₆, $\nu = 0.5$ V/s.

3.1.2.4. Estudio espectroelectroquímico de los compuestos **OMeTPAOH** y **OMeTPBOH**

El estudio mediante técnicas espectroelectroquímicas tanto del monómero (**OMeTPAOH**) como del dímero (**OMeTPBOH**) permitió caracterizar los intermedios de reacción asociados a esta primera transferencia electrónica. En la **Figura 31** están representados los espectros de absorbancia del monómero y del dímero al aplicar un potencial de 1.00 V vs. SCE durante 100 y 180 segundos, respectivamente. Este valor de potencial aplicado corresponde a la primera transferencia electrónica de **OMeTPAOH** y a las dos primeras del dímero (**Figura 30**) por lo que engloba el proceso completo de oxidación de ambos compuestos. El dímero (**OMeTPBOH**) presenta dos máximos de absorción: el primero a 482 nm perteneciente al catión radical del dímero (**OMeTPBOH^{•+}**) y el segundo a 696 nm que se asocia al correspondiente dicatión (**OMeTPBOH²⁺**) (**Esquema 25**). Sin embargo, a escalas de tiempo menores (100 s), el monómero presenta un único máximo de absorción centrado a 587 nm mostrando una disolución de color violeta (imagen derecha **Figura 31**). Estos experimentos confirman la estabilidad del catión radical del **OMeTPAOH**,¹⁶³ afianzando el hecho de que los sustituyentes electrón

dadadores en las posiciones *para* de los fenilos estabilizan el intermedio catión radical que elonga su tiempo de vida y disminuye el valor de la constante cinética de la reacción química asociada a la transferencia electrónica (reacción de dimerización). Por tanto, únicamente a tiempos largos (tiempos de electrólisis) se favorece la reacción de dimerización. El proceso de dimerización y los intermedios asignados quedan recogidos en el **Esquema 25**.

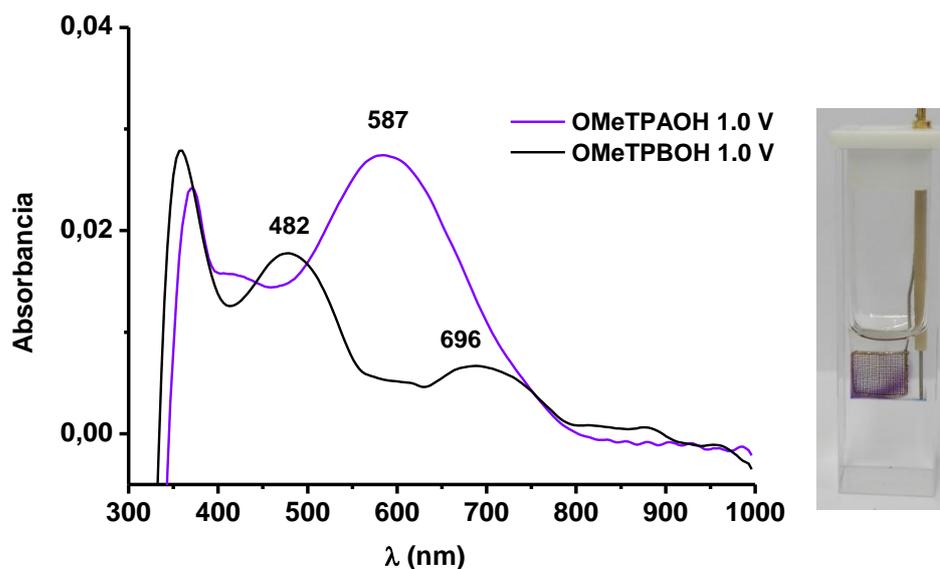
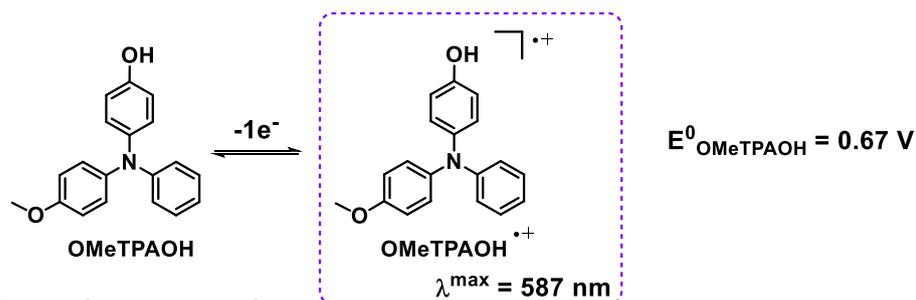


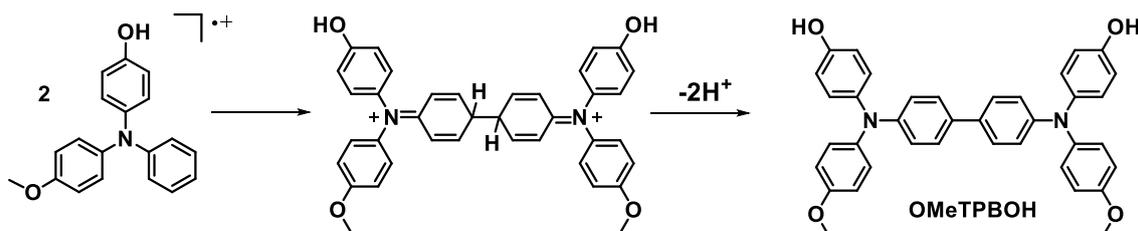
Figura 31. Espectros de absorbancia del **OMeTPAOH** y **OMeTPBOH** (2 mM) registrado durante la oxidación de cada compuesto a 100 y 180 segundos, respectivamente. A la derecha la imagen de la celda de espectroelectroquímica que muestra la coloración del intermedio redox de **OMeTPAOH**.

La disminución del potencial de oxidación, la estabilidad del catión radical formado, y la capacidad de dimerización asociada a esta primera transferencia electrónica a tiempos largos abren la posibilidad de un entrecruzamiento de polímeros de benzoxazinas que contengan la molécula **OMeTPAOH** en su estructura. Así, pensando en aumentar la reticulación de las polibenzoxazinas electroactivas que se sintetizarían a partir de los derivados de **TPA** se planteó la preparación y estudio de la trifenilamina monosustituida por un hidroxilo (**TPAOH**).

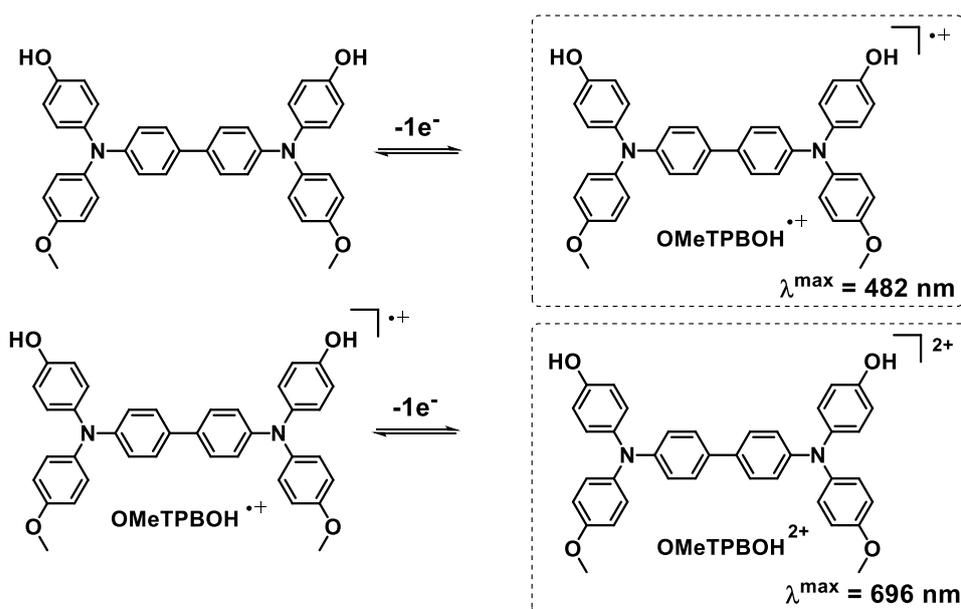
Transferencia electrónica



Reacción dimerización



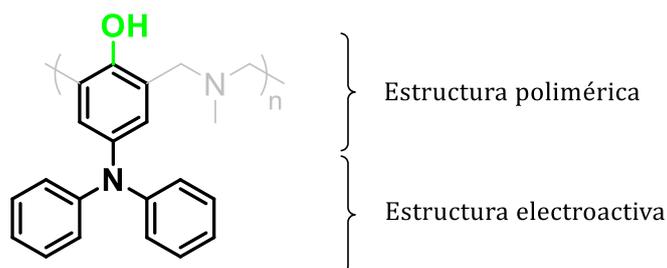
Transferencia electrónica del dímero



Esquema 25. Proceso de oxidación del **OMeTPAOH** y **OMeTPBOH** y los intermedios generados a la primera transferencia y a las dos transferencias electrónicas, respectivamente.

3.1.3. Síntesis y estudio electroquímico del 4-(difenilamino)fenol (TPAOH)

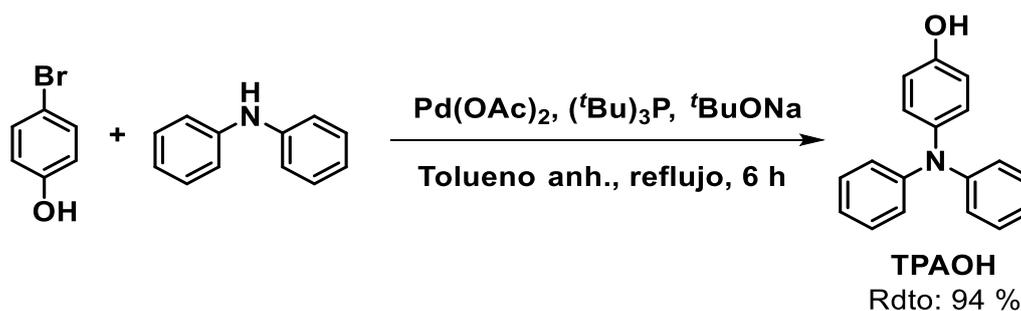
Una vez estudiado el proceso de electrodimerización de la molécula **OMeTPAOH**, más sencilla en términos de acoplamiento, se sintetizó la trifenilamina monosustituida por un hidroxilo con la finalidad de aumentar la reticulación. La ausencia del sustituyente metoxilo (-OCH₃) permite disminuir la estabilidad del catión radical y aumentar el número de posiciones reactivas (*para*). De este modo se podrían generar, al aplicar estímulos eléctricos, dímeros, trímeros, tetrameros, etc. Este comportamiento interesa en términos de entrecruzamiento, pero complica el análisis de los posibles productos que se generarían al aplicar potenciales de oxidación. La similitud estructural de la molécula **TPAOH** a la polibenzoxazina electroactiva final (**Esquema 26**) reside en que la estructura fenólica de la polibenzoxazina posee el grupo hidroxilo.



Esquema 26. Estructura química del **TPAOH** incorporada en la polibenzoxazina. En gris la cadena polimérica y en verde el sustituyente.

3.1.3.1. Síntesis del compuesto TPAOH

El compuesto **TPAOH** se obtuvo con un rendimiento del 94% mediante una reacción de *N*-arilación de Buchwald-Hartwig (**Esquema 27**). Para ello se utilizó bromofenol y difenilamina como reactivos siguiendo el procedimiento experimental descrito para este compuesto en la bibliografía.¹⁶² Una vez sintetizada la **TPAOH** se caracterizó por ¹H-RMN y se realizó un estudio electroquímico.



Esquema 27. Síntesis de **TPAOH** mediante una *N*-arilación de Buchwald-Hartwig.

3.1.3.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto

TPAOH

La **Figura 32** muestra el VC para una disolución 3 mM de **TPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) que contiene una concentración 0.1 M de TBAPF₆ a una velocidad de barrido de potencial de 0.5 V/s. En el primer ciclo (0.0/1.4/0.0 V) se observó la presencia de una primera transferencia monoelectrónica reversible, cuyo pico anódico se encontraba a 0.81 V vs. SCE ($E_{pa,1}$), mientras que el correspondiente pico catódico se obtuvo a 0.73 V vs. SCE ($E_{pc,1}$). A potenciales más positivos, también se observó la presencia de una nueva transferencia electrónica de menor intensidad y cuasireversible, los potenciales de pico anódico ($E_{pa,2}$) y catódico ($E_{pc,2}$) de la cual son 1.11 y 0.97 V vs. SCE, respectivamente.

Comparando los voltamperogramas cíclicos de cada una de las 3 moléculas estudiadas (**TPA**, **OMeTPAOH** y **TPAOH**) (**Figura 33**), se observó que la **TPAOH** presenta un valor de potencial de pico anódico menor que **TPA** y mayor que **OMeTPAOH**, tal y como se esperaba debido a la presencia de un único grupo electrón dador en la molécula.

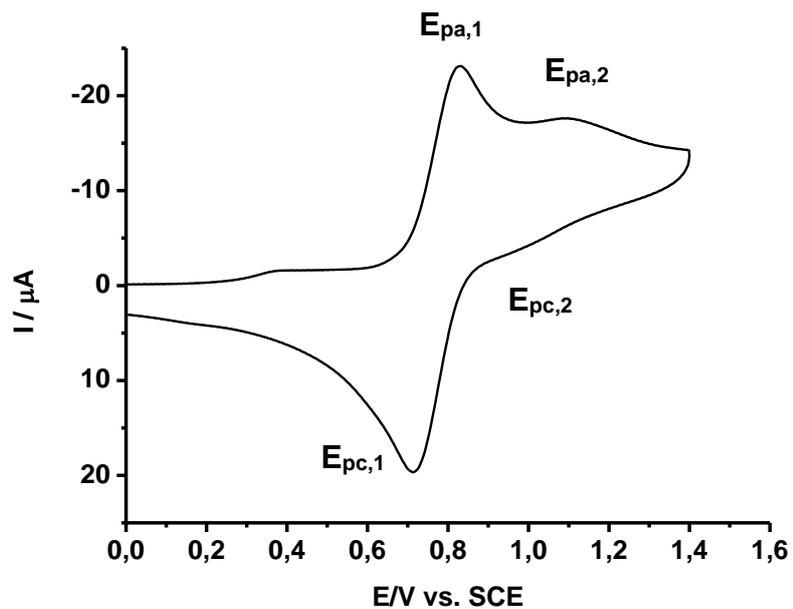


Figura 32. Voltamperograma cíclico de una disolución 3 mM de **TPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) a una velocidad de 0.5 V/s a potenciales positivos (0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte).

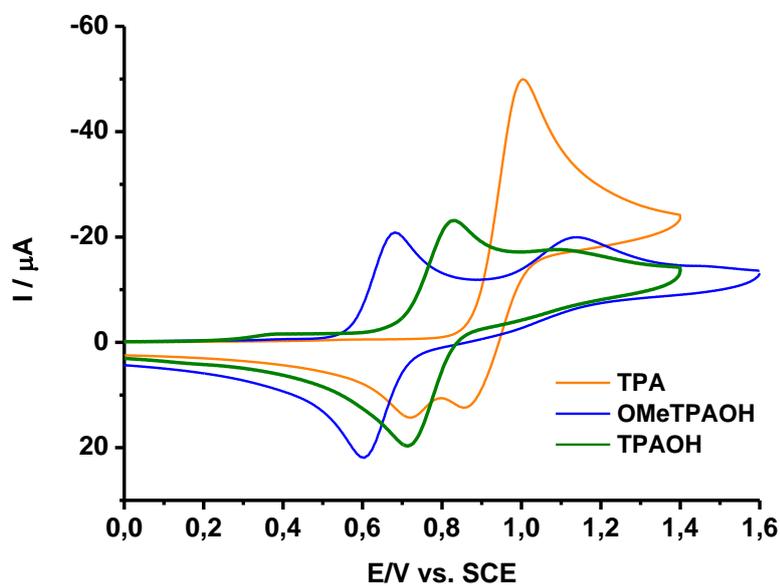


Figura 33. Comparativa de los voltamperogramas cíclicos de los compuestos **TPA**, **TPAOH** y **OMeTPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆ a 0.5 V/s.

3.1.3.3. Estudio de la primera transferencia electrónica de TPAOH

En la **Figura 34** se representa el VC de una disolución 6 mM de **TPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito de soporte a una velocidad de 0.5 V/s. En éste se observa una onda reversible en la primera transferencia electrónica lo que permitió concluir que el radical catión de la **TPAOH** formado después de este primer proceso oxidativo es estable en tiempos de voltamperometría cíclica, volviendo al estado neutro en el barrido catódico.

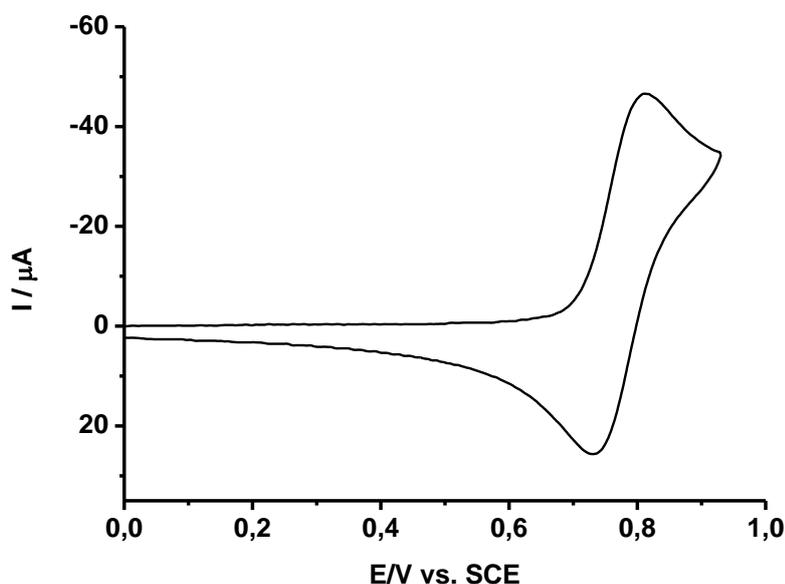
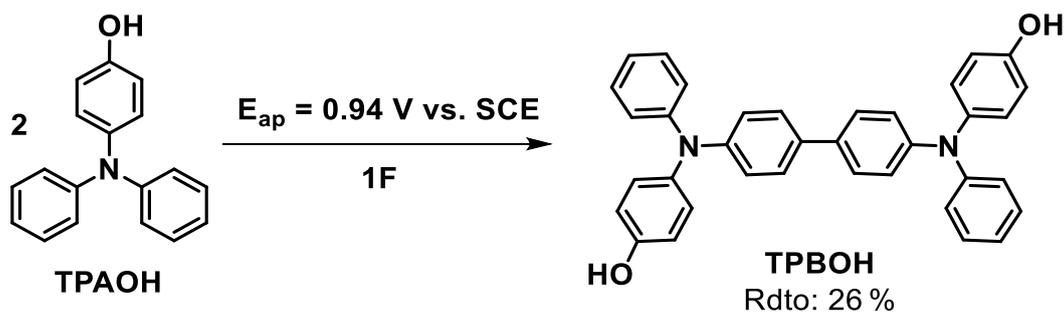


Figura 34. Voltamperograma cíclico de la primera onda de oxidación de una disolución 6 mM de **TPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito de soporte a 0.5 V/s.

Del mismo modo que ocurrió con **OMeTPAOH**, al realizar una electrólisis a potencial controlado (0.94 V vs. SCE) de una disolución 25 mM de **TPAOH** se obtuvo el correspondiente dímero **TPBOH** con un rendimiento del 26 % (**Esquema 28**). El proceso de electrólisis se detuvo al pasar 1 F para evitar procesos de polimerización electroinducida no deseados. El aumento del rendimiento del compuesto dimérico al pasar de la **OMeTPAOH** a la **TPAOH** confirma la mayor reactividad del catión radical de **TPAOH** (**TPAOH^{•+}**) y, por tanto, un valor de la constante cinética asociada a la transferencia electrónica más elevado.



Esquema 28. Electrólisis de una disolución 25 mM de **TPAOH** en acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF_6 .

La electrólisis a un potencial controlado de 0.94 V vs. SCE de la **TPAOH** se monitorizó al pasar un 25, 50 y 75 % de la carga calculada. Estos controles se realizaron tanto *in situ* mediante voltamperometría cíclica como por ^1H -RMN de diferentes alícuotas de la disolución electrolizada (**Figura 35**). En la **Figura 35** (a) donde se representan los VCs, podemos ver, con mayor claridad, que la onda referente a la primera transferencia electrónica, a medida que pasa la carga, se desdobra en dos transferencias distintas las cuales podrían estar asociadas con la formación del dímero. Los espectros de ^1H -RMN muestran, en la **Figura 35** (b), que a medida que avanza la electrólisis aparece un doblete a 7.5 ppm. Esta señal pertenece a los 4 hidrógenos contiguos al nuevo enlace que forma el dímero **TPBOH** al reaccionar los dos fenilos de dos moléculas de **TPAOH** distintas.

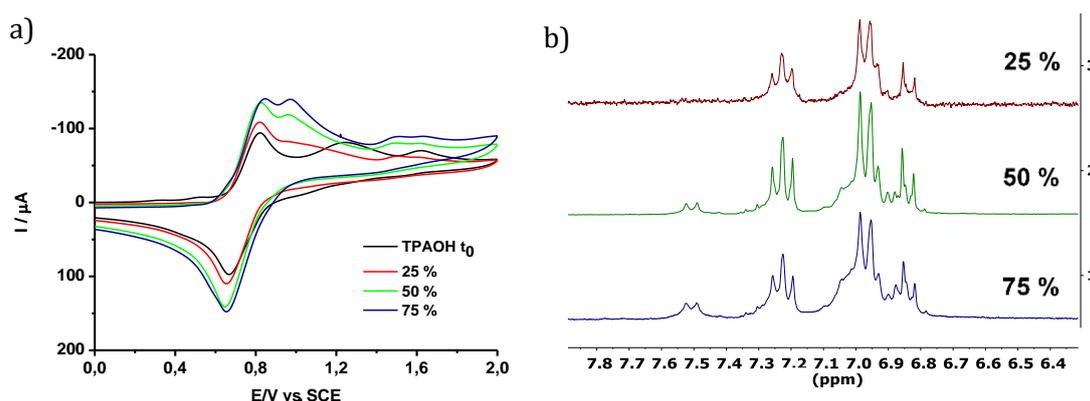


Figura 35. Evolución de la electrólisis de **TPAOH** a un potencial de 0.94 V vs. SCE (a) por voltamperometría cíclica al pasar el 25, 50 y 75 % de la carga para oxidar 1 F y (b) su seguimiento por resonancia magnética nuclear de protón.

Tras la electrólisis se sometió el crudo de reacción a una cromatografía en columna de gel de sílice (utilizando tolueno como eluyente) pudiendo aislar el dímero **TPBOH**. Con el objetivo de verificar la formación de compuestos más grandes que el dímero, una alícuota del crudo de reacción se analizó utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC) acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución ionizando las moléculas por electrospray (HR-ESI-MS). Este análisis mostró productos con más de dos unidades de **TPAOH**. Tal y como se esperaba, se detectó un producto de relación masa-carga con un decimal de precisión correspondiente al trímero de **TPAOH** (m/z calculada: 779.3142, m/z experimental: 779.3203) (**Figura 36**).

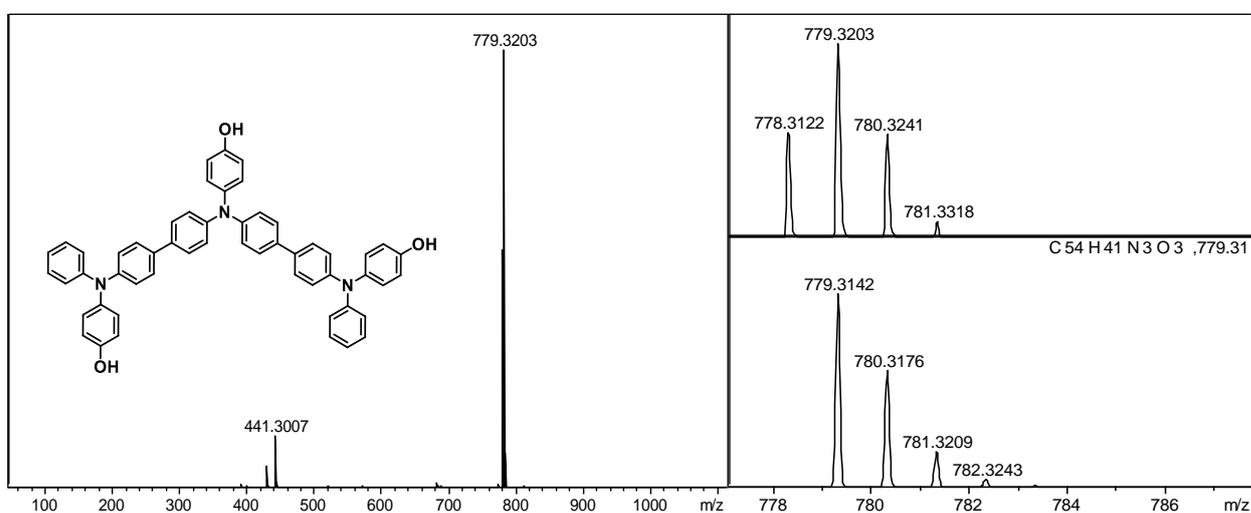


Figura 36. HR-ESI-MS del trímero de **TPAOH** presente en el crudo de electrólisis.

Una vez obtenido y aislado el dímero de **TPAOH** (**TPBOH**) se procedió a su caracterización estructural (1H -RMN, ^{13}C -RMN, COSY, HSQC, FT-IR, punto de fusión y HR-ESI-MS) y electroquímica. El VC del dímero **TPBOH** (**Figura 37**, línea discontinua) mostró dos ondas de oxidación monoelectrónicas, sucesivas y reversibles a 0.74 y 0.86 V vs. SCE. La aparición de un prepico anódico a 0.59 V vs. SCE está relacionada con la desprotonación parcial del producto en la disolución. Al añadir pequeñas cantidades de ácido de forma controlada, este prepico desaparece.

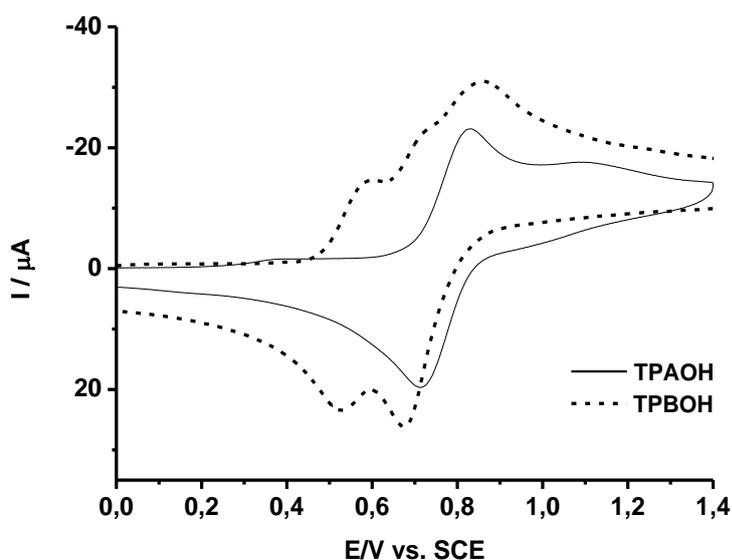


Figura 37. Solapamiento de voltamperogramas cíclicos del monómero (línea continua) y dímero de la **TPAOH**, **TPBOH** (línea discontinua) en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF_6 , $v = 0.5 \text{ V/s}$.

3.1.3.4. Estudio espectroelectroquímico de los compuestos **TPAOH** y **TPBOH**

Con el afán de caracterizar los intermedios con capacidades electroópticas involucrados en el proceso de oxidación de los compuestos **TPAOH** y **TPBOH** se realizaron experimentos de espectroelectroquímica para disoluciones de cada uno de ellos. Al analizar los espectros de UV-visible de ambas moléculas (**Figura 38**) se observaron diferencias significativas. En la **Figura 38** (a), relativa a la oxidación del dímero aparecen dos bandas de absorción por encima de 400 nm, una primera con un máximo a 482 nm asociada al catión radical del dímero (**TPBOH^{•+}**) y una segunda a 696 nm relacionada con el dicatión del dímero (**TPBOH²⁺**). Por último, también se distinguió un aumento de la absorbancia hacia el infrarrojo cercano a partir de 800 nm debido a la resonancia de la carga entre los centros nitrogenados de la estructura dimérica del **TPBOH** (bandas de intervalencia de transferencia de carga).^{148a} El espectro UV-visible obtenido para el compuesto **TPAOH** en la primera onda de oxidación presentaba dos máximos de absorbancia a 406 y 578 nm (**Figura 38** (b)). El máximo de absorbancia a 578 nm surge al formar el catión radical de la **TPAOH**

(**TPAOH⁺**). Como ocurre con el compuesto **OMeTPAOH** en la escala de tiempo utilizada en los experimentos de espectroelectroquímica el catión radical **TPAOH⁺** es suficientemente estable como para no reaccionar formando, como mínimo, dímeros. Esta estabilidad explica la ausencia de los máximos de absorción a 482 y 696 nm, relativos a **TPBOH**, en la **Figura 38** (b). En cuanto a la onda a 406 nm, se podría asignar tentativamente a otros productos de oxidación derivados de una ciclación intramolecular como se verá más adelante.

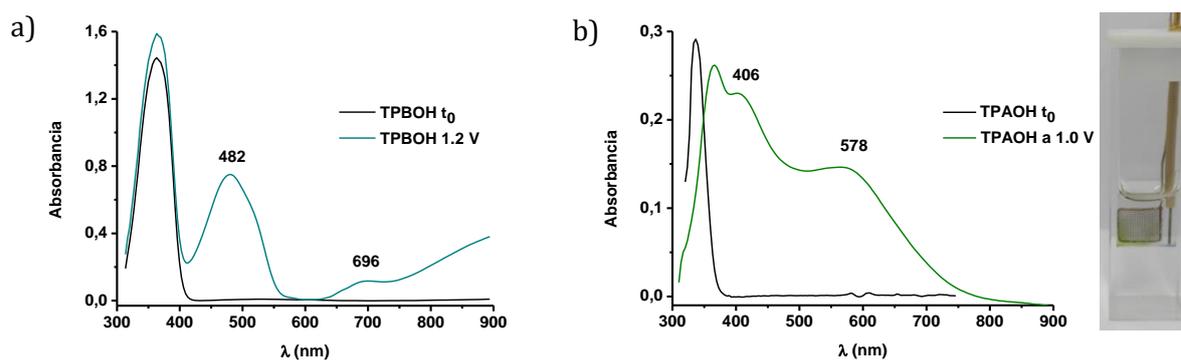
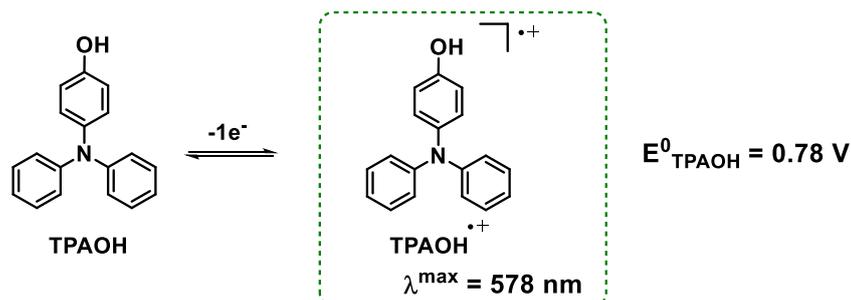


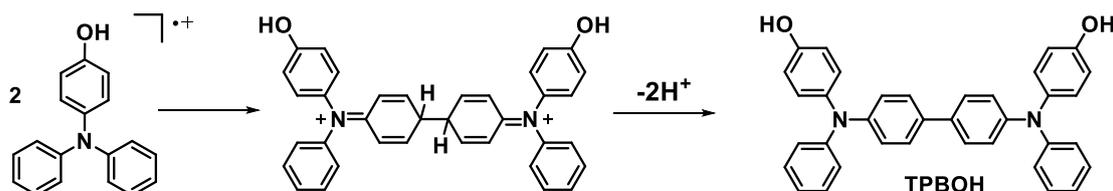
Figura 38. (a) Espectro UV-visible de una disolución de 2 mM de **TPBOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF_6 a los 100 s de aplicar un potencial de 1.2 V vs. SCE; b) Espectro UV-visible de una disolución de 3 mM de **TPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF_6 a los 100 s de aplicar un potencial de 1.0 V vs. SCE; a la derecha, imagen de la celda con disolución oxidada a 1.0 V vs. SCE de **TPAOH**.

A partir de los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas se propone, en el **Esquema 29**, un posible mecanismo de oxidación electroquímico de la **TPAOH** a nivel de la primera transferencia electrónica, así como los intermedios de oxidación del dímero **TPBOH**.

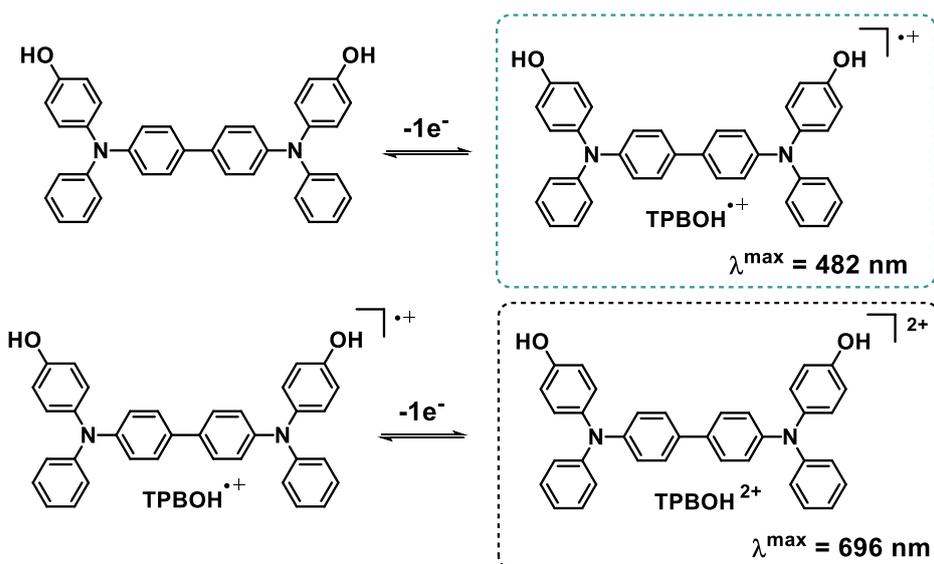
Transferencia electrónica



Reacción dimerización



Transferencia electrónica del dímero



Esquema 29. Proceso de oxidación propuesto a la primera transferencia electrónica del compuesto **TPAOH** y las transferencias electrónicas anódicas del dímero **TPBOH**.

Para los dos compuestos derivados de la **TPA** (**TPAOH**, **OMeTPAOH**) se han podido aislar y caracterizar sus dímeros formados durante la electrólisis a la primera transferencia electrónica. La obtención de estos dímeros nos ha permitido caracterizar espectroelectroquímicamente los intermedios de oxidación y poder intuir, a través de la formación de cationes radicales, su reactividad. La **TPAOH**, a diferencia de la **OMeTPAOH**, tal y como se esperaba es capaz de realizar más

acoplamiento C-C electroinducidos lo cual es una ventaja a la hora de introducir estas especies en las polibenzoxazinas electroactivas.

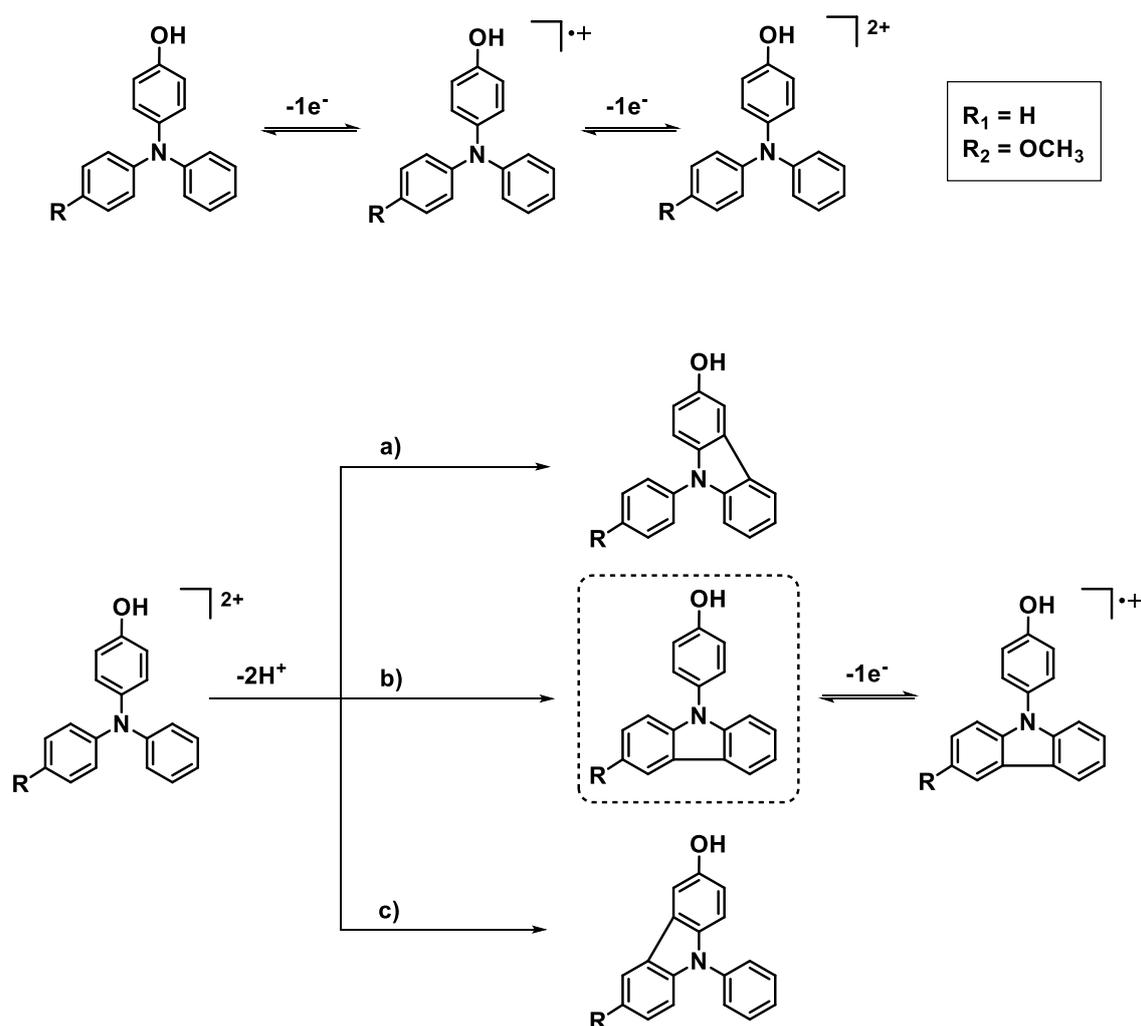
A diferencia de la **TPA**, los derivados **OMeTPAOH** y **TPAOH** debido a la mayor estabilidad de sus intermedios catión radical presentaban una segunda transferencia electrónica a potenciales más positivos. Sin embargo, ambos compuestos mostraron diferencias a nivel de esta segunda transferencia electrónica. En el caso del **OMeTPAOH**, el segundo pico anódico podría asociarse a la pérdida de un segundo electrón y, por tanto, a la formación del dicatión **OMeTPAOH²⁺**. Por otra parte, el compuesto **TPAOH** mostró un valor de la intensidad de pico asociado a la segunda transferencia electrónica más bajo que para el **OMeTPAOH** (un 20% del valor que correspondería a un electrón). Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta que la estabilidad del catión radical del **TPAOH** es menor que la del **OMeTPAOH** lo que implicaría una menor concentración de **TPAOH^{•+}** en la disolución susceptible de ser oxidado para formar el correspondiente dicatión **TPAOH²⁺**. A continuación, se procedió a la elucidación del proceso de reacción electroquímico asociado a la segunda transferencia electrónica de ambos compuestos.

3.1.4. Estudio de la segunda transferencia electrónica de los compuestos OMeTPAOH y TPAOH

Una vez determinado que el proceso de oxidación electroquímico asociado a la primera onda de oxidación conducía a reacciones de dimerización, se procedió a determinar la reactividad del dicatión formado a potenciales de oxidación más positivos para **OMeTPAOH** (1.09 V vs. SCE ($E_{pa,2}$), **Figura 27**) y para **TPAOH** (1.11 V vs. SCE ($E_{pa,2}$), **Figura 32**).

Estudios previos realizados por Nelson¹⁶⁴ y más recientemente Ludwigs y Heinze¹⁰³ demostraron que algunos derivados de trifenilaminas tri-*para* sustituidas (sin posibilidad de dimerización en *para*) pueden evolucionar siguiendo un proceso de oxidación que permite una ciclación irreversible intramolecular. Esta reactividad que conducía a la transformación de la difenilamina en carbazol ocurría a partir de la formación del correspondiente dicatión del derivado de trifenilamina. En los precedentes bibliográficos que proponen esta reactividad, los sustituyentes presentes en los derivados de **TPA** son electrón dadores. Estos grupos favorecen la estabilidad del catión radical formado durante la primera transferencia electrónica y posibilitan una segunda etapa de oxidación para generar el correspondiente dicatión. Conocido esto, cabe la posibilidad de que la existencia de una segunda transferencia electrónica en el caso de los derivados **OMeTPAOH** y **TPAOH** pueda también conducir a la formación de derivados de carbazol (**Esquema 30**). Este enlace de ciclación intramolecular podría darse en tres posiciones diferentes (**Esquema 30**, a, b y c). Como no se conocía cuál de ellos se formaba de manera predominante, o que incluso pudiera haber una mezcla de los tres, se decidió elegir el *N*-fenilcarbazol formado a partir de la ruta (b) como modelo. Esta elección se basa en dos motivos: en primer lugar, la posición reactiva no sustituida en *para* forma parte de la estructura del carbazol cuya dimerización está más favorecida por su geometría plana (**Esquema 20**) y, además, la síntesis de estos compuestos de estudio es más sencilla. Durante la sección que se muestra a continuación se explicarán con detalle los motivos expuestos para usar este modelo.

Formación del carbazol



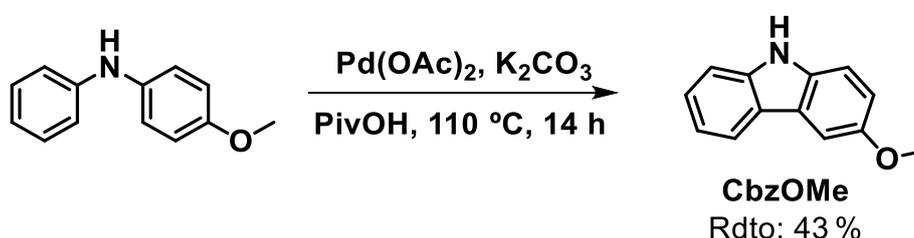
Esquema 30. Propuesta de formación del *N*-fenilcarbazol a partir de las trifenilaminas **OMeTPAOH** y **TPAOH**.

3.1.5. Estudio de la segunda transferencia electrónica de **OMeTPAOH**

Como se ha comentado anteriormente, con el objetivo de verificar la formación del enlace intramolecular a partir del **OMeTPAOH**, en primer lugar, se sintetizó su derivado *N*-fenilcarbazol para posteriormente determinar su comportamiento electroquímico.

3.1.5.1. Síntesis del compuesto 4-(3-metoxi-9*H*-carbazol-9-il)fenol (OMeCbzPhOH)

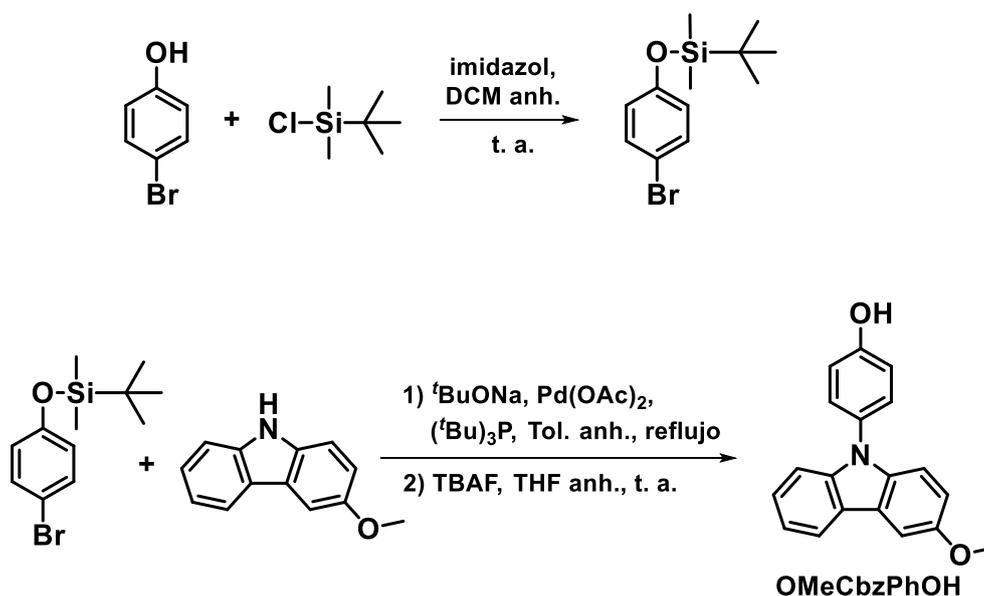
El primer paso para la síntesis del **OMeCbzPhOH** a partir de la difenilamina *para* sustituida con un metoxilo comercial fue formar un enlace C-C intramolecular para obtener el carbazol derivado. Para ello, se utilizaron las condiciones descritas en la bibliografía que permiten la formación de un enlace intramolecular en diferentes diarilaminas utilizando un catalizador de paladio y ácido pívico como disolvente.¹⁶⁵ De este modo se sintetizó el carbazol deseado con un rendimiento del 43% (**Esquema 31**).



Esquema 31. Formación del carbazol **CbzOMe** a partir de la difenilamina sustituida comercial.

Debido a los altos rendimientos que se obtuvieron en la preparación del **OMeTPAOH** siguiendo la *N*-arilación de Buchwald-Hartwig,¹⁶² se utilizó la misma metodología, para este caso, utilizando como sustratos de partida el bromofenol y el carbazol sintetizado **CbzOMe** (**Esquema 31**). Desafortunadamente, la reacción no prosperó, recuperando material de partida y subproductos poliméricos. Este resultado parecía indicar que el grupo hidroxilo del bromofenol podía afectar en el acoplamiento. Por este motivo, se decidió proteger el grupo hidroxilo con cloruro de *tert*-butildimetilsililo (TBDMSCl)¹⁶⁶ y repetir la reacción con el bromofenol protegido. Esta elección se tomó ya que el ester de *tert*-butildimetilsililo resiste el medio básico y su eliminación se consigue por un tratamiento sencillo con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en tetrahidrofurano a temperatura ambiente siendo ésta rápida y generalmente dando lugar a conversiones completas¹⁶⁷ (**Esquema 32**). La reacción de protección del 4-bromofenol con TBDMSCl se llevó a cabo a través de la sustitución nucleófila sobre el TBDMSCl en condiciones anhidras usando

imidazol como base en el proceso. El éter de sililo se obtuvo con un rendimiento del 83 %.



Esquema 32. Etapas de síntesis de **OMeCbzPhOH**.

El producto de la segunda etapa de esta síntesis, la *N*-arilación del derivado protegido de bromofenol con el **CbzOMe** (**Esquema 32**), no se pudo separar de los subproductos obtenidos durante la reacción ya que la R_f^c de todas las especies era similar dificultando el aislamiento por cromatografía flash en columna (gel de sílice). Por este motivo se prosiguió sin purificar con la etapa de desprotección. El ataque nucleófilo del anión fluoruro al silicio produce la rotura del enlace O-Si permitiendo la recuperación del fenol. De este modo se obtuvo el *N*-fenilcarbazol **OMeCbzPhOH** (11 % de rendimiento global), el cual verificamos comparando su espectro de resonancia magnética nuclear de protón con el descrito en la bibliografía.¹⁶⁸

^c R_f es la relación entre las distancias recorridas por el soluto y por el eluyente desde el origen de la capa fina.

3.1.5.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto

OMeCbzPhOH

La **Figura 39** muestra el VC de una disolución de **OMeCbzPhOH** (6.5 mM) en acetonitrilo a una velocidad de barrido de 0.5 V/s, utilizando TBAPF₆ (0.1 M) como electrolito soporte (línea discontinua). Durante la realización del barrido anódico se observó la presencia de tres ondas de oxidación a 1.03 V ($E_{pa,1}$), 1.27 V ($E_{pa,2}$) y 1.50 V ($E_{pa,3}$) V respectivamente. El posterior barrido catódico mostró la reversibilidad de las dos primeras transferencias electrónicas (0.97 V ($E_{pc,1}$) y 1.14 V ($E_{pc,2}$)). Al comparar la respuesta voltamperométrica de **OMeTPAOH** y **OMeCbzPhOH** (línea continua y discontinua de la **Figura 39**, respectivamente) se observa que el potencial de pico anódico correspondiente a la segunda transferencia electrónica del **OMeTPAOH** ($E_{pa,4} = 1.09$ V vs. SCE) se encuentra a un valor de potencial próximo al potencial de pico de su análogo de carbazol **OMeCbzPhOH** ($E_{pa,1} = 1.03$ V vs. SCE). Además, el potencial catódico asociado a la primera transferencia electrónica del **OMeCbzPhOH** y la segunda del **OMeTPAOH** también aparecen a potenciales similares. Este hecho parece indicar la formación de derivados de tipo carbazol a partir de la segunda transferencia electrónica de **OMeTPAOH**.

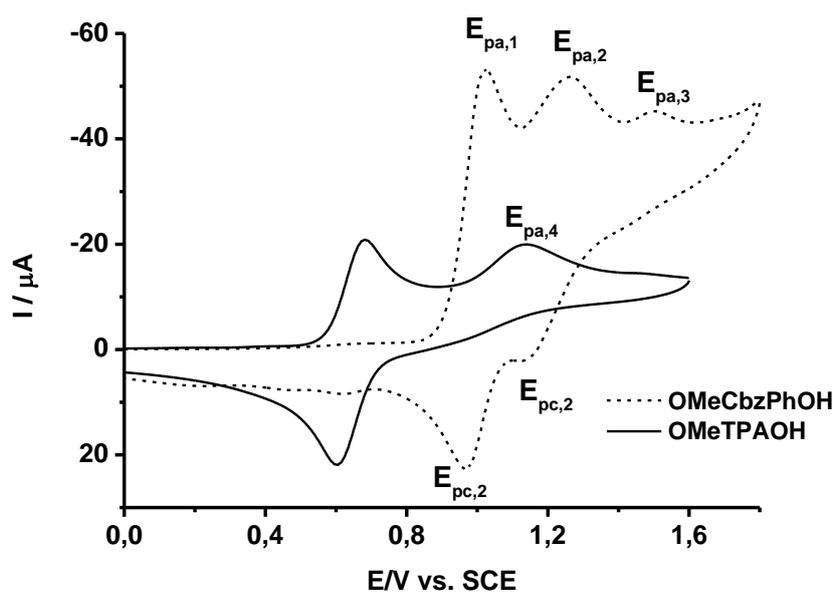


Figura 39. Comparación de los voltamperogramas cíclicos de **OMeTPAOH** (acetonitrilo-tolueno (1:1), 3 mM) y **OMeCbzPhOH** (acetonitrilo, 6.5 mM) ambos a una velocidad de barrido de 0.5 V/s y 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte.

3.1.5.3. Estudio espectroelectroquímico comparativo de los compuestos **OMeTPAOH** y **OMeCbzPhOH**

En este caso, como en los anteriores, se pretendía caracterizar los intermedios de reacción a partir de sus espectros de absorción. Estudios previos en sistemas similares revelaron que el tiempo de vida de los cationes radicales de los *N*-fenilcarbazoles no sustituidos están en escalas de tiempo inferiores al milisegundo, teniendo así una limitación de la técnica de espectroelectroquímica utilizada ya que ésta permite registrar un espectro cada 0.06 s.¹³⁹ Ésto hará que, probablemente, los máximos de absorbancia registrados para la oxidación del **OMeCbzPhOH** correspondan mayoritariamente a las señales relativas a la oxidación del dímero electrogenerado del **OMeCbzPhOH**.

La **Figura 40** muestra la comparación del espectro de UV-visible de los intermedios de oxidación de **OMeCbzPhOH** (a) y **OMeTPAOH** (b) obtenidos al aplicar un potencial de oxidación de 1.50 V y 1.60 V durante 20 y 180 segundos, respectivamente. En ambos casos se comprobó la presencia de un máximo de

absorbancia común a 736 nm que se asoció al dicatión del dímero del *N*-fenilcarbazol y coincide con lo descrito en la bibliografía (**Esquema 33**).^{169, 170, 171} La señal a 525 nm en la **Figura 40** (a) y 534 nm en la (b), puede asociarse al catión radical **OMeCbzPhOH^{•+}** con capacidad de absorber en el rango visible del espectro (**Esquema 33**), que en esta configuración tendría un tiempo de vida medio suficiente como para captar su absorbancia debido a su estabilidad comprobada por la reversibilidad del VC (**Figura 39** (línea discontinua)) y los valores de absorbancia contrastados con la bibliografía.^{108, 172} En la **Figura 40** (b), además, recalamos la no aparición del máximo relativo al dímero catión radical (482 nm, **Figura 31**) y la inexistente o poco predominante señal del catión radical del **OMeTPAOH** (587 nm, **Figura 31**), paso previo a la dimerización. Esto indica que la segunda onda de oxidación está asociada a la formación del enlace intramolecular de ciclación que genera el carbazol.

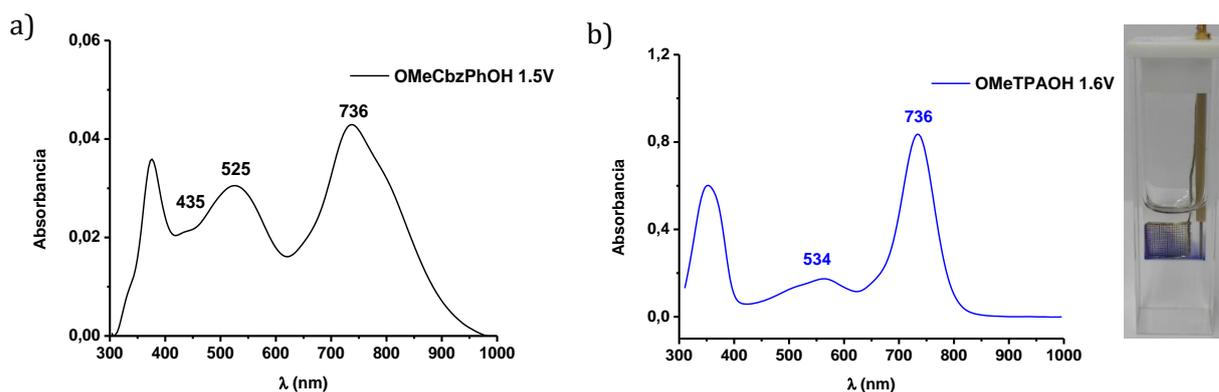
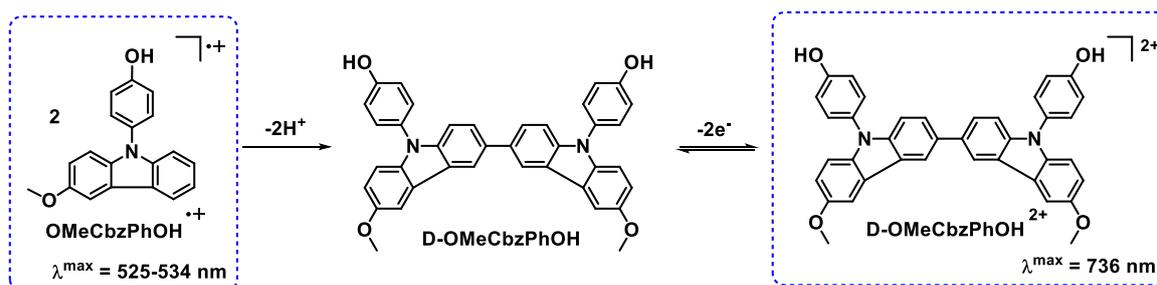


Figura 40. Espectro UV-visible de los intermedios redox de una disolución de (a) 6.5 mM de **OMeCbzPhOH** en acetonitrilo al aplicarle un potencial constante de 1.5 V vs. SCE durante 20 segundos y de una disolución de (b) 3 mM de **OMeTPAOH** en acetonitrilo-tolueno (1:1) al aplicarle un potencial constante de 1.6 V vs. SCE (segunda onda de oxidación) durante 180 segundos. Imagen de la celda en una disolución 3 mM de **OMeTPAOH** al oxidarla a 1.6 V vs. SCE de color azul correspondiente a los intermedios de oxidación.

Oxidación del *N*-fenilcarbazol

Esquema 33. Intermedios redox de oxidación detectados por espectroelectroquímica a partir del catión radical del derivado de carbazol **OMeCbzPhOH**.

Cabe destacar que la **Figura 40** (a) muestra una absorbancia muy pequeña. Ésto se debe a que previamente se ha suprimido el espectro inicial correspondiente al reactivo neutro para poder obtener el espectro de los intermedios redox aplicando el potencial a tiempos muy cortos, donde prácticamente no aparece señal en el espectro 3D. Esto ha sido necesario por la rápida reacción de acoplamiento del radical catión del *N*-fenilcarbazol disustituido ($t_{1/2} \sim 1 \text{ ms}$) que tiende a acoplarse con rapidez formando una red polimérica la cual puede darse en algunas situaciones aunque las posiciones reactivas estén bloqueadas.¹⁰³ El material resultante queda adherido al electrodo de trabajo presentando máximos de absorbancia intensos sobre el infrarrojo cercano relativas a la resonancia de los cationes radicales formados a través de la matriz polimérica del *N*-fenilcarbazol.

Este fenómeno de polimerización durante la espectroelectroquímica se da en los *N*-fenilcarbazoles y no en los derivados de trifenilamina por la distinta geometría que presentan unos respecto de los otros. El enlace que une los dos grupos fenilo del carbazol le infiere una geometría plana a esa parte de la molécula provocando, a su vez, que el anillo restante esté en una configuración que lo saque del plano debido a la repulsión que ejercen los hidrógenos de la estructura del carbazol sobre el anillo en cuestión.¹³⁹ Sin embargo, la equivalencia que existe entre los tres grupos arilo de la trifenilamina permite que estas adquieran una conformación en la que los anillos se encuentran inclinados 40° respecto del plano definido por el nitrógeno central (**Figura 41**).¹⁵⁷ La diferencia en la geometría entre los dos compuestos se traduce en una variación de la densidad de espín en las posiciones reactivas (posición *para* de los fenilos), siendo mayor en los *N*-fenilcarbazoles que en los derivados de

trifenilamina. Estas conclusiones se describen en la bibliografía mediante cálculos de DFT donde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) del *N*-fenilcarbazol tiene un valor superior que el de la trifenilamina.¹⁷³ En términos cinéticos, estas variaciones, calculadas en la bibliografía utilizando experimentos de disco rotatorio, derivan en una mayor velocidad de acoplamiento del *N*-fenilcarbazol sobre la trifenilamina (del orden de 10^5 de diferencia).¹⁵⁷

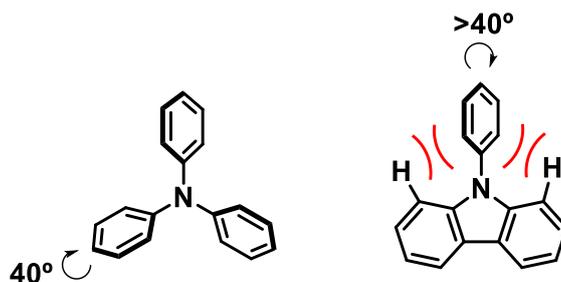
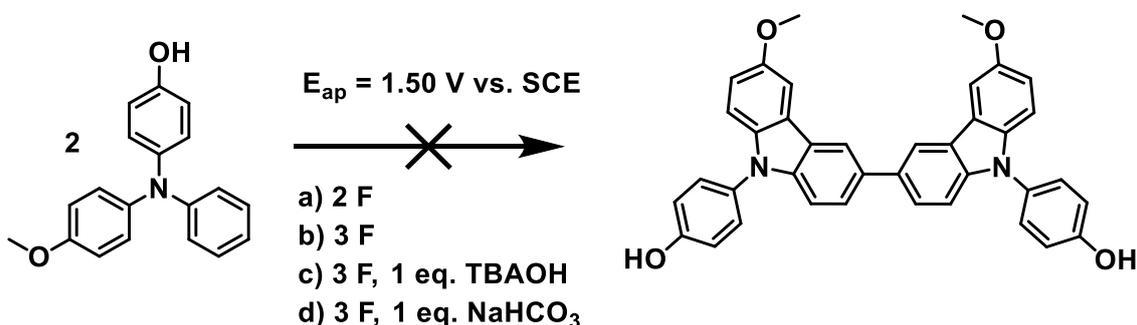


Figura 41. Geometría de la TPA vs. *N*-fenilcarbazol.

3.1.5.4. Electrólisis a potencial controlado de OMeTPAOH a nivel de la segunda transferencia electrónica

Una vez se verificó la hipótesis de que la segunda onda de oxidación del OMeTPAOH derivaba en la formación de un enlace intramolecular tipo carbazol, se realizaron experimentos de electrólisis a un potencial de 1.50 V vs. SCE (Figura 39) con el objetivo de obtener el dímero del *N*-fenilcarbazol disustituido (Esquema 34) a un escalado mayor del que ofrece el montaje de la espectroelectroquímica.



Esquema 34. Electrólisis en acetonitrilo en diferentes condiciones y a concentraciones de entre 20 y 30 mM del monómero OMeTPAOH, 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte.

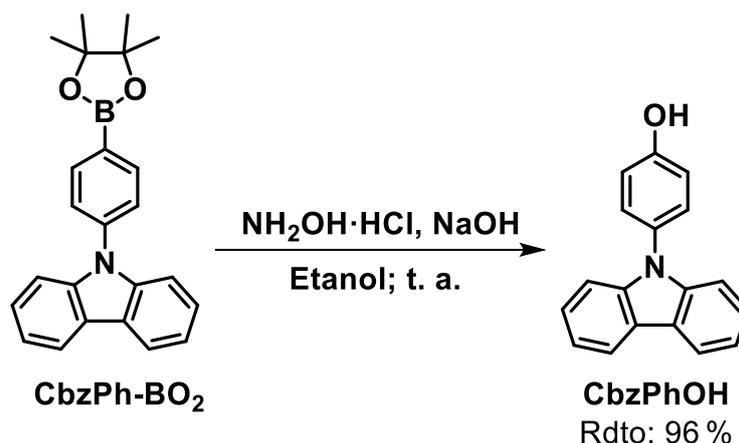
En primer lugar, se realizó una electrólisis a potencial controlado pasando 2 F (**Esquema 34 (a)**) en la que el análisis del crudo de reacción sólo mostró material de partida y dímero de **OMeTPAOH (OMeTPBOH)**. En ningún caso se detectaron las señales de carbazol por resonancia magnética nuclear de protón. El mismo resultado se obtuvo al pasar 3 F (**Esquema 34 (b)**). Dado que el avance de la reacción de dimerización viene determinado por la eliminación de los protones de los intermedios oxidados,¹⁷⁴ se repitieron las electrólisis a 3 F en presencia de 2 bases diferentes, 1 equivalente de TBAOH (**Esquema 34 (c)**) y 1 equivalente de NaHCO₃ (**Esquema 34 (d)**), para favorecer la eliminación de estos protones y acelerar la formación del carbazol y su posterior dimerización. En ningún caso se obtuvo la molécula deseada, sin embargo, en estos casos, al analizar el crudo de reacción, utilizando ¹H-RMN, se pudo observar la presencia de material de partida, y también, de forma intensa, se observaron bandas anchas en la zona de los protones aromáticos que podría deberse a la generación de material polimerizado. Utilizando el hidrógeno carbonato de sodio en lugar de TBAOH, se observó, aparte de bandas anchas de baja intensidad en la zona aromática, dímero de **OMeTPAOH**. Debido a que no se obtenían señales de formación del dímero de carbazol, estos experimentos quedaron paralizados en este punto.

3.1.6. Estudio de la segunda transferencia electrónica de TPAOH

El siguiente paso en el estudio del proceso de oxidación de las trifenilaminas sustituidas fue analizar la reactividad asociada a la segunda transferencia electrónica del **TPAOH** ya que también podría estar relacionada con la formación del correspondiente carbazol.

3.1.6.1. Síntesis del compuesto 4-(9H-carbazol-9-il) fenol (CbzPhOH)

El compuesto **CbzPhOH** se sintetizó a partir del éster borónico comercial (**CbzPh-BO₂**) hidrolizándolo, en una primera etapa, al ácido borónico y posteriormente oxidándola en condiciones básicas a alcohol siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía (**Esquema 35**).¹⁷⁵ La obtención del **CbzPhOH** fue verificada comparando el ¹H-RMN obtenido con el que consta en la bibliografía sintetizado mediante una ruta diferente.¹⁷⁶



Esquema 35. Síntesis del **CbzPhOH** a partir del éster borónico **CbzPh-BO₂**.

3.1.6.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del compuesto **CbzPhOH**

El siguiente paso consistió en analizar el **CbzPhOH** mediante voltamperometría cíclica y comparar su respuesta con la obtenida anteriormente para el **TPAOH**. La línea discontinua de la **Figura 42** representa la primera transferencia electrónica del **CbzPhOH** sintetizado. Su forma describe una onda irreversible cuyo pico anódico se encuentra a 1.18 V vs. SCE ($E_{\text{pa},1}$), seguido de dos picos catódicos a 0.99 ($E_{\text{pc},1}$) y 1.11 ($E_{\text{pc},2}$) V vs. SCE. Esta respuesta se asemeja a la de la **TPA** (**Figura 23**), por tanto, también se esperarían reacciones de dimerización a partir del catión radical electrogenerado del **CbzPhOH**. De la **Figura 42** verificamos que la primera transferencia electrónica del **CbzPhOH** ocurre a potenciales próximos a la segunda transferencia electrónica de la **TPAOH** ($E_{\text{pa},2, \text{TPAOH}} = 1.11$ V vs. SCE) (**Figura 42**, línea continua) por lo que podemos asociarlas, tímidamente, la una a la otra.

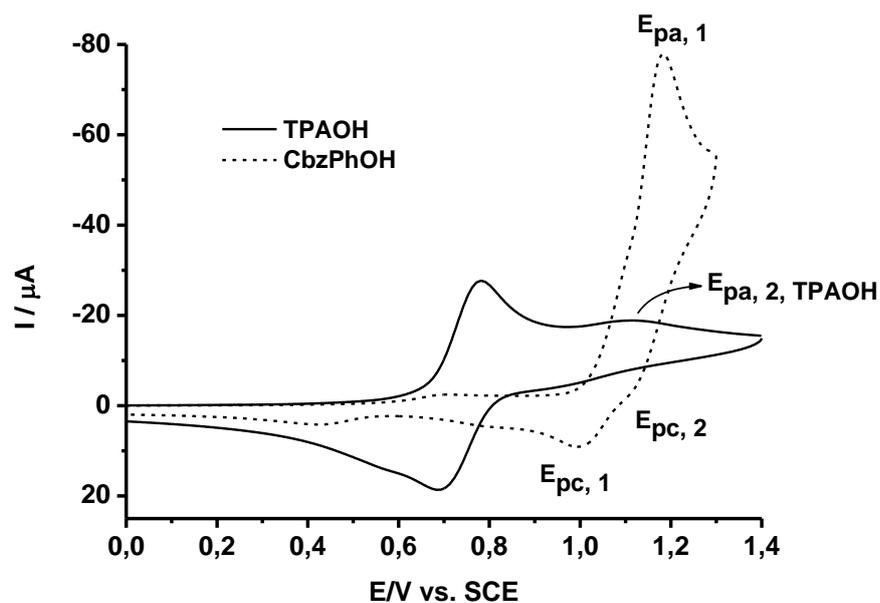


Figura 42. Línea continua: voltamperograma cíclico de una disolución de **TPAOH** (3 mM). Línea discontinua: voltamperograma cíclico de una disolución de **CbzPhOH** (6.5 mM). Velocidad de barrido de 0.5 V/s hacia potenciales positivos y 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte en disolución de acetonitrilo en ambos casos.

3.1.6.3. Estudio electroquímico comparativo de los compuestos **TPAOH** y **CbzPhOH**

Por último, viendo que los potenciales de oxidación de la segunda transferencia electrónica del **TPAOH** y la primera de su análogo del carbazol (**CbzPhOH**) coincidían, quedaba comprobar si los intermedios formados durante estos procesos también concordaban para ambos compuestos. En la **Figura 43** se compara el espectro UV-visible para el proceso de oxidación del **TPAOH** (2^a onda de oxidación) y **CbzPhOH** (1^a onda de oxidación), los dos procesos que llevan a la formación del catión radical.

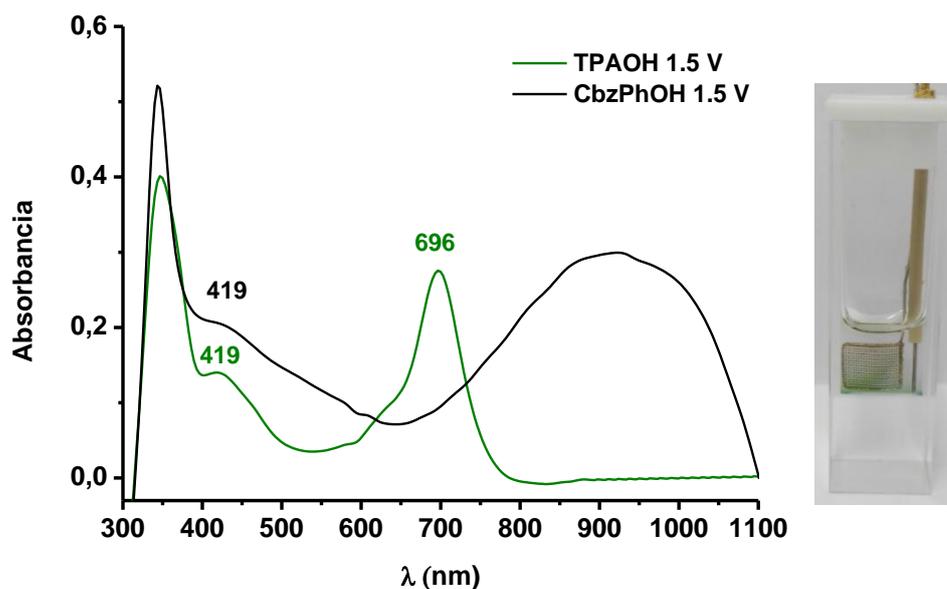
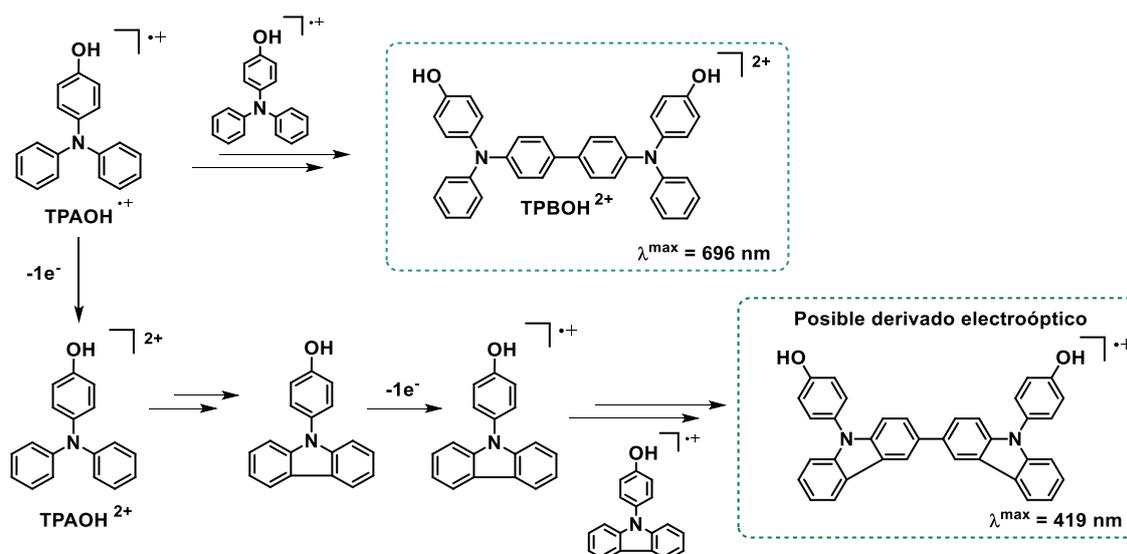


Figura 43. Espectros UV-visible de una disolución de **TPAOH** (3 mM) en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF_6 (línea verde) y de **CbzPhOH** (3 mM) en las mismas condiciones electrolíticas (línea negra) a los 180 s y 150 s de aplicar un potencial de 1.5 V vs. SCE, respectivamente. A la derecha, imagen de la celda con la disolución oxidada a 1.5 V vs. SCE de **TPAOH**.

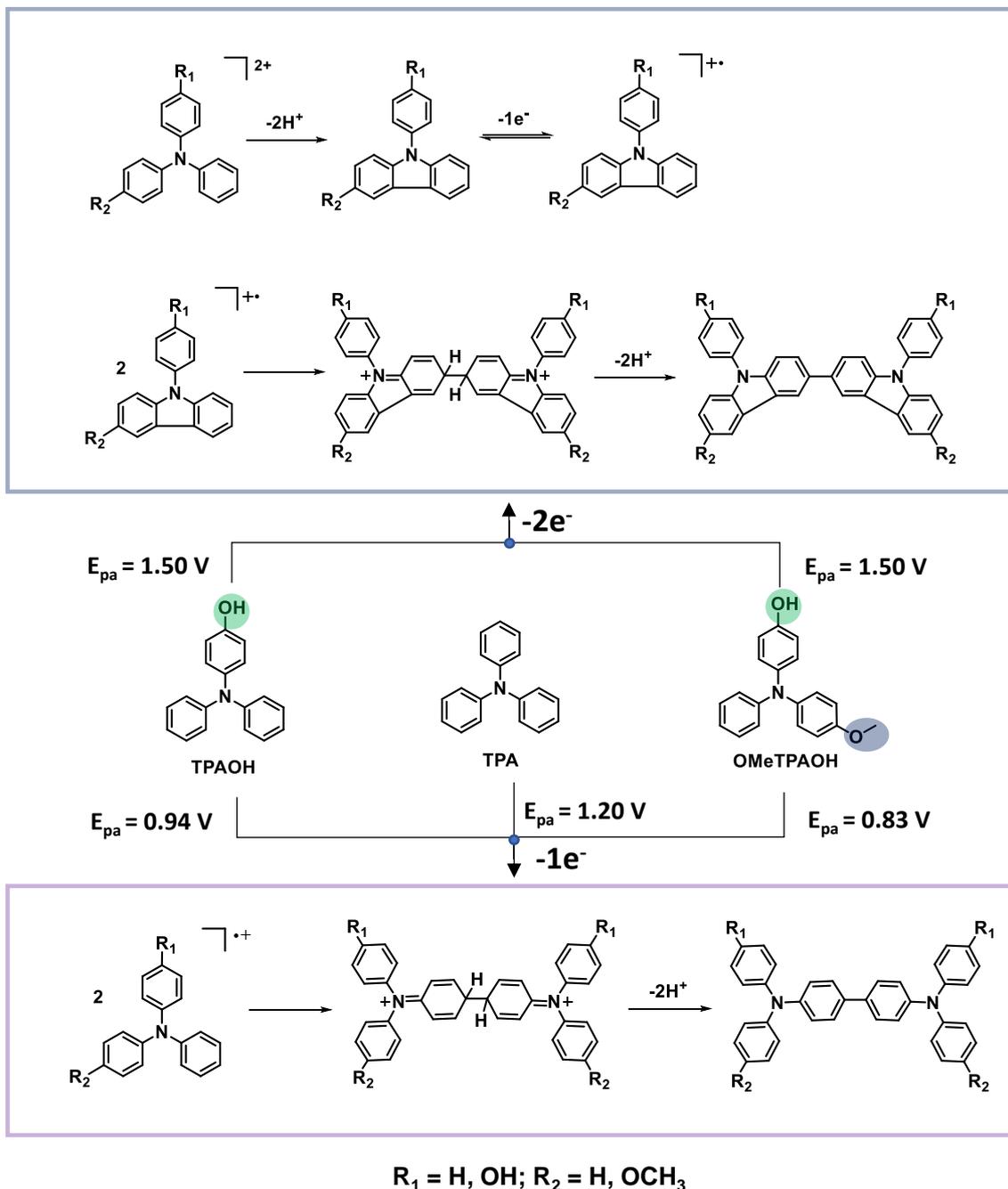
Si analizamos con detalle los espectros obtenidos, identificamos dos máximos de absorción poco intensos a 419 nm que aparecen en ambos espectros. Este máximo permitió deducir que una parte de las moléculas de **TPAOH** oxidadas formaban un intermedio asociado al dímero del *N*-fenilcarbazol monosustituido. Siguiendo con el espectro de **TPAOH**, otra señal mucho más intensa a 696 nm indicaba la formación de dímero σ de **TPAOH** (**TPBOH**) ya que coincidía con el máximo obtenido durante su análisis electroquímico anterior (**Figura 38** (a)). Este máximo se asoció al dicatión del dímero (**TPBOH²⁺**) (**Esquema 36**).



Esquema 36. Posibles intermedios generados en los procesos de oxidación y sus longitudes de onda asociadas para el **TPAOH** al aplicar un potencial anódico asociado a la segunda transferencia electrónica.

Las respuestas obtenidas a partir del análisis electroquímico de la **TPAOH** a nivel de la segunda onda de oxidación parecen describir una competencia entre los dos procesos descritos hasta ahora. El grupo hidroxilo estabiliza el catión radical formado, **TPAOH•+**, y facilita el acoplamiento dimérico como se deduce de la señal a 696 nm relativa al **TPBOH²⁺**. Pero, la formación, a su vez, de intermedios **TPAOH²⁺** también genera derivados de *N*-fenilcarbazol que pueden llegar a producir acoplamientos C-C entre ellos tras oxidarse (señal a 419 nm) (**Esquema 36**). Por otra parte, cabe destacar el máximo de absorción obtenido entre 700 y 1100 nm en el espectro de oxidación del **CbzPhOH** (**Figura 43**). Esta señal aparece como consecuencia de una rápida y muy favorecida reacción de polimerización del monómero de *N*-fenilcarbazol que se adhiere al electrodo de trabajo a medida que se realiza el análisis. Este fenómeno se explica por el corto tiempo de vida media del radical catión del *N*-fenilcarbazol generado vinculado a su geometría plana. La capacidad de polimerizar de la molécula de **CbzPhOH** es incluso mayor que la de **OMeCbzPhOH** por las dos posiciones libres que posee en la estructura. Esto hizo imposible adquirir un espectro de absorción donde distinguir bandas relativas a dímeros sigma a partir del **CbzPhOH** por su rápida velocidad de acoplamiento. En

el **Esquema 37** quedan resumidos los procesos que ocurren para los dos derivados sustituidos de **TPA** y la misma **TPA** a diferentes potenciales.



Esquema 37. Mecanismo de oxidación propuesto a nivel de la primera y la segunda transferencia electrónica para los monómeros: **TPA**, **TPAOH** y **OMeTPAOH**.

CAPÍTULO 2

Electrodimerización de modelos sencillos de polibenzoxazinas electroactivas en disolución

3.2. Síntesis y estudio electroquímico de modelos sencillos de polibenzoxazinas electroactivas en disolución

3.2.1. Síntesis y estudio del proceso de oxidación del modelo de polibenzoxazina electroactiva M1

Una vez comprobada la capacidad de formar dímeros sigma electroinducidos que tenían los derivados de trifenilamina (**OMeTPAOH** y **TPAOH**), el siguiente paso fue estudiar el comportamiento electroquímico de sistemas más complejos con un entorno químico muy similar al de una polibenzoxazina. Para ello, en primer lugar, se diseñó un modelo de polibenzoxazina donde se integró la molécula de **OMeTPAOH** (**M1**) (Figura 44).

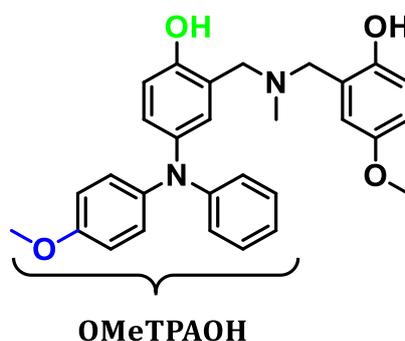
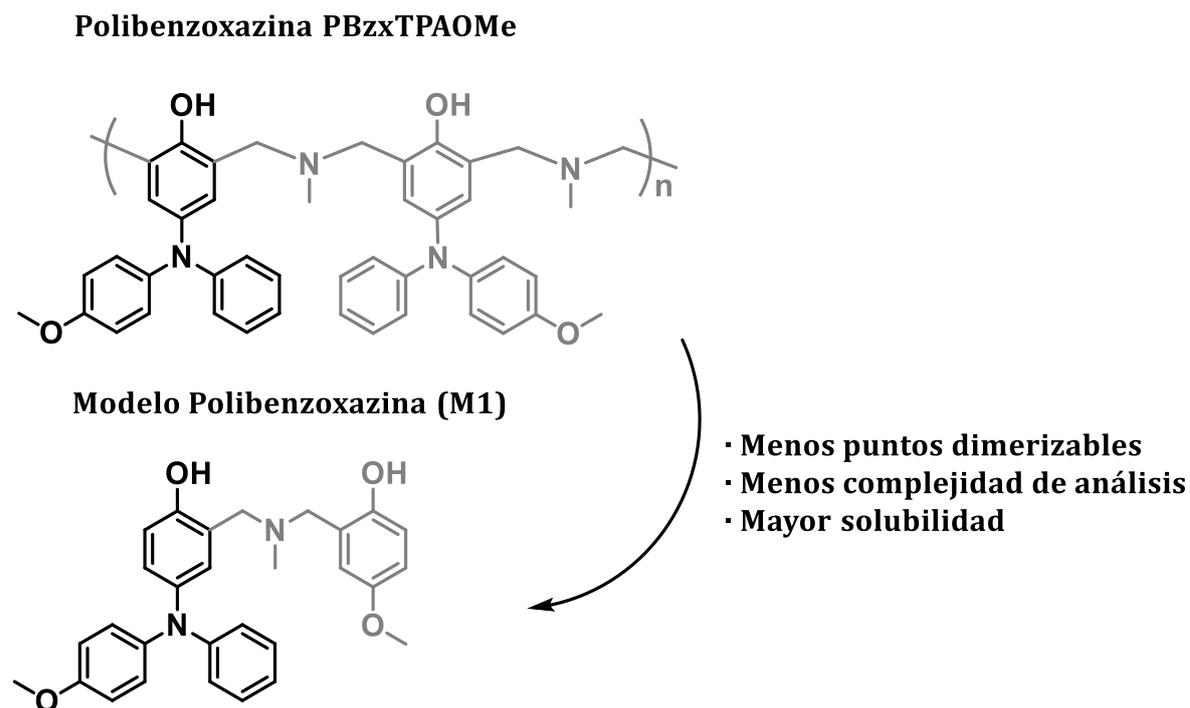


Figura 44. Estructura química de **M1**.

En las polibenzoxazinas, al tratarse de materiales más complejos, el entrecruzamiento por métodos electroquímicos podría generar moléculas de gran peso molecular que serían más complejas de analizar mediante las técnicas de caracterización habitualmente utilizadas para moléculas pequeñas. Por este motivo, se pensó en estudiar previamente una molécula más sencilla que conllevaría una serie de ventajas a la hora de poder determinar su comportamiento electroquímico. Este modelo **M1** muestra una gran similitud con la polibenzoxazina y contiene un solo punto de acoplamiento C-C disponible en la molécula electroactiva de **OMeTPAOH** (posición *para* del fenilo no sustituido) (Esquema 38). En consecuencia, los resultados obtenidos a partir de **M1** deberían ser más fácilmente interpretables en contraposición con el polímero de benzoxazina que contiene más de un derivado de **OMeTPAOH** en su estructura. Además, el hecho de que **M1** sea

un compuesto relativamente pequeño, desde un punto de vista estructural, permitiría su solubilidad en disolventes orgánicos polares apróticos, que son los comúnmente utilizados en electroquímica por su elevada constante dieléctrica. Por tanto, si se produce un proceso de electrodimersación, los posibles dímeros sigma formados durante la oxidación podrían ser identificados y aislados utilizando técnicas de caracterización como la espectrometría de masas, muy limitada en sistemas poliméricos.



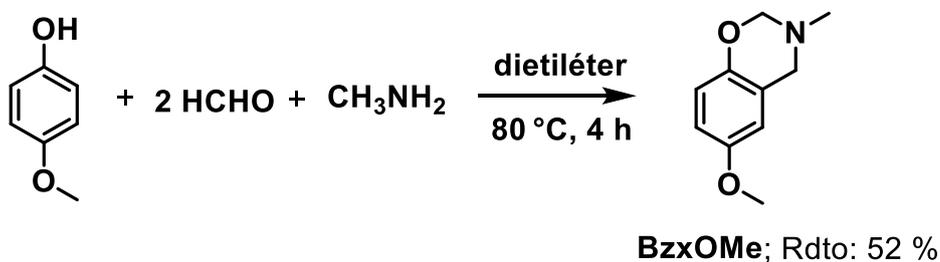
Esquema 38. Presentación visual de las similitudes y diferencias entre el modelo **M1** y la polibenzoxazina electroactiva **PBzxTPAOMe**.

3.2.1.1. Síntesis del modelo de polibenzoxazina M1

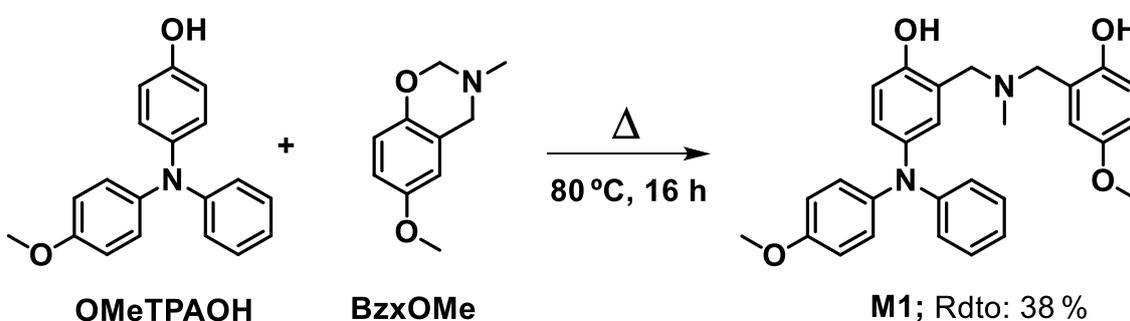
Una vez seleccionada la molécula modelo, ésta se sintetizó evitando el uso de rutas sintéticas complejas. Para ello, se aprovechó el conocimiento mecanístico previamente adquirido sobre la polimerización a partir de la apertura de anillo típica de las polibenzoxazinas (**Esquema 4**).³⁶ Como se ha descrito anteriormente (apartado 1.2), una benzoxazina (Bzx) bajo condiciones térmicas rompe heterolíticamente el enlace -O-CH₂-N- del anillo de oxazina generando un -CH₂-deficiente en electrones susceptible a un ataque nucleófilo por parte de la posición orto de un fenol. Para obtener la molécula **M1**, previamente, se sintetizó una

benzoxazina descrita por nuestro grupo de investigación **BzxOMe** (Esquema 39 (a)).¹⁷⁷ El compuesto **BzxOMe** se obtuvo mediante la condensación del formaldehído y la amina primaria en condiciones básicas para formar el anillo de oxazina a partir del *p*-metoxifenol. La amina primaria fue la metilamina en lugar de fenilamina ya que este último no permitía la obtención del modelo a posteriori. Una vez obtenida la **BzxOMe**, una cantidad equimolar de ésta y **OMeTPAOH** (Esquema 39 (b)) se mezclaron bajo agitación constante en ausencia de disolvente a 80 °C obteniendo **M1** con un rendimiento del 38 %. Este bajo rendimiento se debe a reacciones secundarias de polimerización térmica de la benzoxazina (**BzxOMe**) que compromete material de partida. El seguimiento de la reacción del Esquema 39 (b) se llevó a cabo utilizando la ¹H-RMN. A medida que avanzaba la síntesis los espectros mostraban la desaparición de los metilenos de la benzoxazina **BzxOMe**. La molécula **M1**, que no está descrita en la bibliografía, una vez aislada, se presentó como un sólido blanco. Éste se caracterizó por completo utilizando las técnicas de ¹H-RMN, ¹³C-RMN, 2D-COSY, 2D-HSQC, punto de fusión, espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y espectrometría de masas de alta resolución.

a) Síntesis de **BzxOMe**



b) Síntesis de **M1**

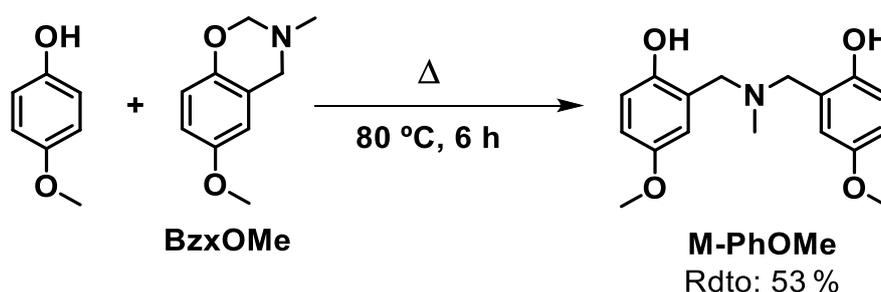


Esquema 39. (a) Síntesis de **BzxOMe** y (b) preparación térmica de **M1**.

3.2.1.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del modelo **M1**

La mayor complejidad del modelo **M1** respecto de las moléculas discretas derivadas de la **TPA** conlleva un estudio más detallado de su respuesta a estímulos eléctricos. El hecho de añadir grupos potencialmente oxidables como otros fenoles distintos a los de la molécula de **OMeTPAOH** pueden modificar la respuesta electroquímica obtenida añadiendo complejidad a los VCs de **M1**. Antes de estudiar el comportamiento de **M1** se decidió sintetizar la molécula simétrica **M-PhOMe**¹⁷⁸ (**Esquema 40**) con el objetivo de comprobar si el fenol que posee **M1** es electroquímicamente activo cuando se le aplica un potencial de oxidación. La amina puente no supuso un problema ya que responde a potenciales de oxidación superiores a la ventana electroquímica de interés (0 a 2 V vs. SCE).

Para la síntesis de este compuesto se fundieron a 80 °C, bajo agitación constante, cantidades equimolares de *p*-metoxifenol y **BzxOMe** permitiendo la reacción de sustitución (SEAr) en ausencia de disolvente durante 6 horas.



Esquema 40. Síntesis de la molécula simétrica **M-PhOMe**.

Con **M1** y **M-PhOMe** sintetizadas, se procedió a su estudio electroquímico por voltamperometría cíclica (**Figura 45**). El VC de **M1** para una disolución 3 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) que contenía una concentración 0.1 M de electrolito soporte mostró durante la realización del barrido anódico inicial la presencia de 5 picos de oxidación a unos potenciales de 0.45, 0.64, 0.80, 1.32 y 1.64 V vs. SCE. En el barrido catódicos posterior, se pudieron distinguir dos ondas catódicas a 0.71 y 1.14 V vs. SCE, respectivamente. El análisis voltamperométrico de la disolución de **M-PhOMe** mostró dos potenciales anódicos irreversibles a 0.64 y 1.64 V vs. SCE (**Figura 45**). La comparación de la respuesta electroquímica de **M1** con la molécula simétrica **M-PhOMe** permite la asignación de algunas de las señales electroquímicas

obtenidas previamente para **M1**. La **Figura 45** muestra que hay dos ondas de oxidación irreversibles al mismo potencial de oxidación para la molécula **M-PhOMe** y **M1** que corresponden a los potenciales de pico 0.64 y 1.64 V vs. SCE. Por tanto, estos dos picos de oxidación se pueden asignar a procesos oxidativos de la parte metoxifenólica perteneciente a la estructura de **M1**. La onda de oxidación reversible a 0.80 V con su respectivo pico catódico a 0.71 V vs. SCE, podría estar relacionada con la oxidación del **OMeTPAOH** presente en **M1**. La reactividad asociada a este proceso de oxidación conduciría, como en el caso de la molécula de **OMeTPAOH**, al proceso de dimerización electroquímica. Finalmente, a un potencial de oxidación de 1.32 V vs. SCE se obtendría el dicatión del derivado del **OMeTPAOH** presente en **M1** que conduciría a la formación del *N*-fenilcarbazol correspondiente mediante una reacción de ciclación intramolecular.

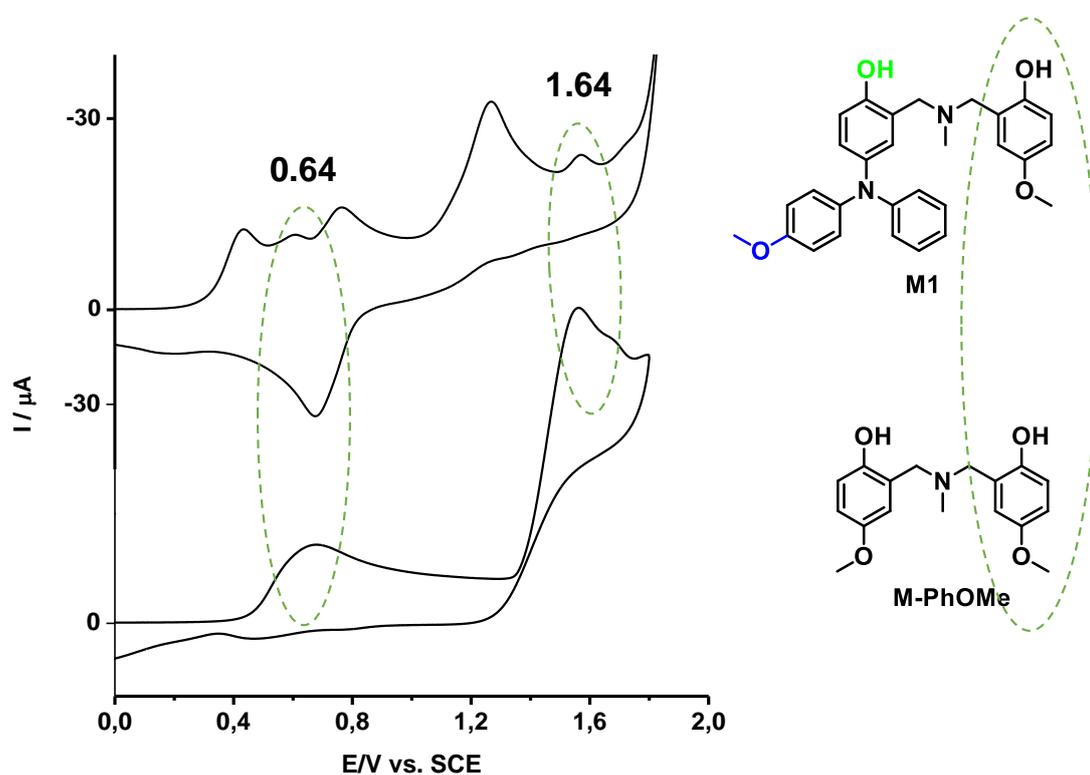


Figura 45. Voltamperogramas cíclicos de 3 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) de (arriba) **M1** y (abajo) la molécula simétrica **M-PhOMe** en TBAPF₆ (0.1 M) a 0.5 V/s.

Por último, falta la asignación del pico anódico a 0.45 V vs. SCE. Este valor de potencial de oxidación tan bajo podría atribuirse a la existencia del grupo fenolato

en **M1**. La proximidad del grupo hidroxilo del **OMeTPAOH** a la amina puente (-CH₂-N(CH₃)-CH₂-) de la molécula **M1** puede permitir la formación de enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno del hidroxilo y la amina terciaria, o cabe la posibilidad que el fenol de la estructura de la trifenilamina esté desprotonado de antemano (**Figura 46**). Estos dos hechos conducirían a un derivado de la **OMeTPAOH** con más densidad de carga lo que facilitaría el proceso de oxidación de la misma.

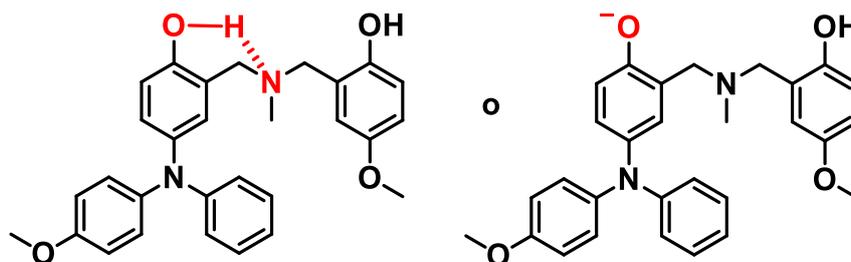


Figura 46. Posibles formas presentes en la disolución problema del modelo **M1** que podrían generar una onda de oxidación a 0.45 V vs. SCE.

Para analizar este proceso de transferencia de hidrógeno entre el fenol y la amina alifática o la previa desprotonación del fenol, la disolución de **M1** se sometió a un tratamiento tanto básico como ácido. Se añadió 1 equivalente de base (hidróxido de tetrabutilamonio-TBAOH, disolución en acetonitrilo-tolueno (1:1)) o 1 equivalente de ácido (ácido perclórico-HClO₄, disolución en acetonitrilo-tolueno (1:1)) respecto del total de grupos hidroxilo de forma secuencial, distribuidos en 4 alícuotas. Después de la adición de cada alícuota que correspondía a 0.25 equivalentes se registró la respuesta voltamperométrica de la disolución de **M1** (**Figura 47**). Los resultados obtenidos para la adición de base (TBAOH) mostraron que las señales asociadas a los fenoles aumentaban cuando la cantidad de base era mayor (0.45 y 0.64 V vs. SCE) (**Figura 47** (a)). Esto podría indicar que, en efecto, eventos de desprotonación de los grupos hidroxilo o el hecho de que el hidrógeno de estos se encontraba comprometido por enlaces de hidrógeno estuvieran asociados a estas dos ondas de oxidación.

Más claro resultó el comportamiento de la molécula de **M1** en disolución cuando se añadieron diferentes equivalentes de ácido perclórico (**Figura 47** (b)). En este caso se observó la desaparición de los picos correspondientes a la presencia de grupos de tipo fenolato en el esqueleto de **M1**

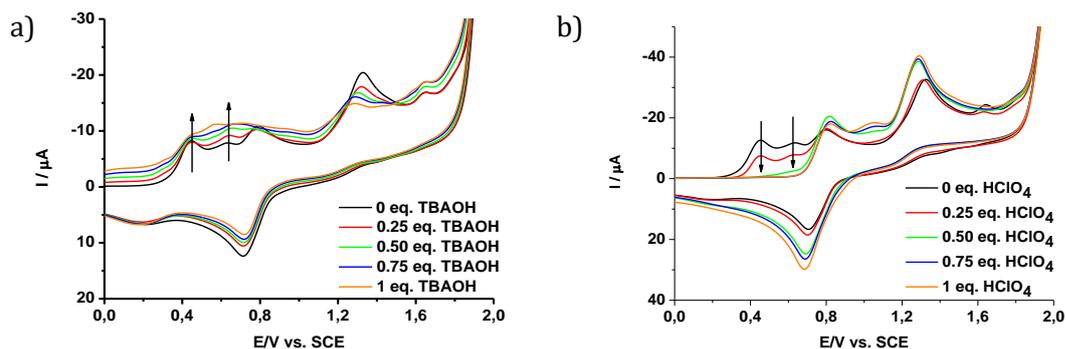


Figura 47. (a) Solapamiento de voltamogramas cíclicos de una disolución 1.6 mM de **M1** en acetonitrilo-tolueno (1:1) (TBAPF_6 0.1 M, $v = 0.5$ V/s) tras cada adición de 0.25 eq. de TBAOH hasta 1 equivalente; (b) Solapamiento de voltamogramas cíclicos de una disolución 2.5 mM de **M1** en acetonitrilo-tolueno (1:1) (TBAPF_6 0.1 M, $v = 0.5$ V/s) tras cada adición de 0.25 eq. de HClO_4 hasta 1 equivalente.

Al evitar mediante acidificación del medio los posibles enlaces de hidrógeno o procesos de desprotonación la respuesta voltamperométrica se simplifica considerablemente. Las ondas de oxidación a 0.45, 0.64, 1.64 V vs. SCE desaparecen, y sólo se observan ondas de oxidación a 0.80 V y 1.32 V vs. SCE, respectivamente (**Figura 48**). Estos dos procesos oxidativos están relacionados únicamente con el derivado de **OMeTPAOH** presente en **M1** y recaen en el mismo rango de potencial. De esta manera, la primera transferencia electrónica podría conducir a procesos de dimerización y la segunda a la formación de la subunidad de carbazol entre dos anillos de la arilamina sustituida.

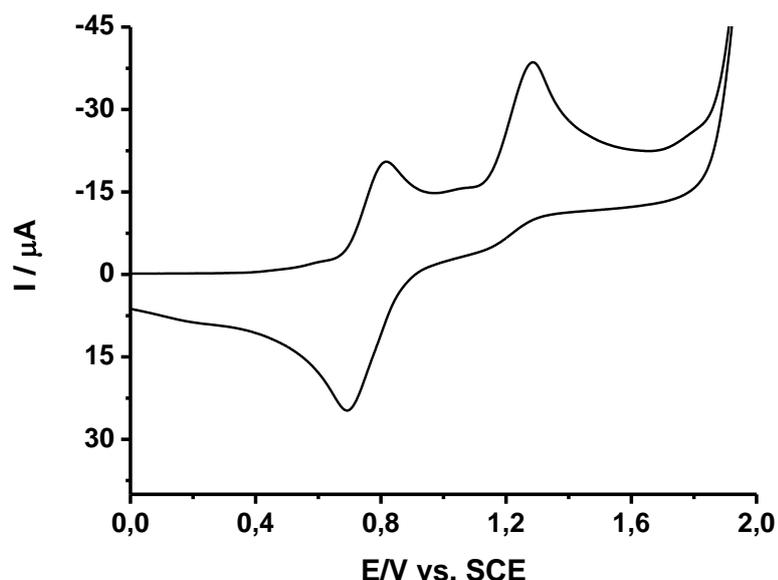
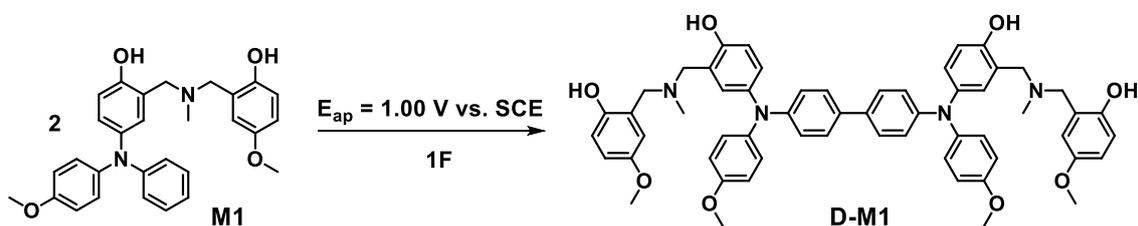


Figura 48. Voltamperograma cíclico de 2.5 mM de la molécula de **M1** post tratamiento con 1 eq. de HClO₄ (0.1 M de TBAPF₆, $v = 0.5$ V/s)

Para comprobar la formación del correspondiente dímero σ a partir del acoplamiento de dos unidades de **M1**⁺ se realizó una electrólisis a potencial controlado (1.00 V vs. SCE) de una disolución de **M1** (25 mM) en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆. Después de pasar 1 F se llevó a cabo el análisis del crudo de electrólisis para identificar la presencia del dímero de **M1** formado, probablemente, a partir del acoplamiento C-C de las moléculas de **M1** en la posición *para* reactiva libre de la triarilamina (**Esquema 41**).



Esquema 41. Electrólisis de **M1** (25 mM) en acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF₆.

En este punto, resulta necesario señalar que la complejidad del crudo de electrólisis y el contenido en sal de fondo (TBAPF₆) no permitió distinguir ningún compuesto de forma clara por resonancia magnética nuclear de protón, y todos los intentos de

eliminar la sal mediante extracciones con agua o aislar el dímero por cromatografía en columna de gel de sílice no tuvieron éxito. El tamaño de la molécula, la simetría del supuesto dímero y los subproductos de reacción dificultaron la identificación del dímero, por lo que al final se decidió realizar una cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masas (ESI) directamente del crudo de reacción. Esta estrategia estaba enfocada a encontrar la relación masa-carga del dímero σ como prueba del acoplamiento representado en el **Esquema 41**. Los resultados mostraron la aparición de señales en el espectro relacionadas con el dímero **D-M1** dicatiónico $(M+2H)^{2+}$ (m/z teórica: 470.2200) y mono-catiónico $(M+H)^+$ (m/z teórica: 939.4327) producto de la ionización como se muestra en la **Figura 49** verificando así la formación de dímeros σ en la primera transferencia electrónica.

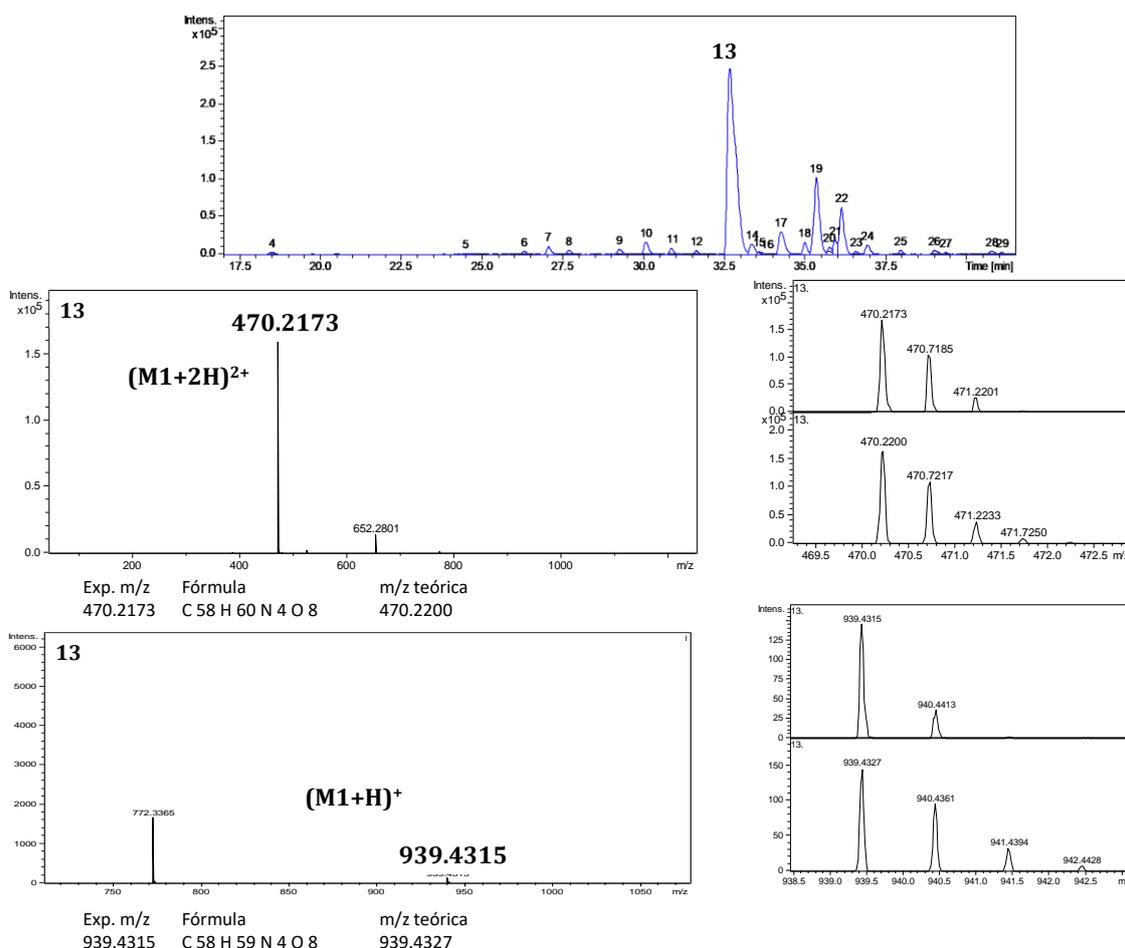


Figura 49. Espectros resultantes de someter el crudo de reacción de la electrólisis de **M1** a un análisis por HPLC acoplado con un HR-ESI-MS.

La electrólisis a nivel de la segunda transferencia electrónica de **M1** (**Figura 48**) y rutas sintéticas complejas se llevaron a cabo con el fin de obtener el dímero σ puro y aislado y comparar sus análisis con los obtenidos previamente, pero ninguna de estas dos estrategias funcionó obteniendo crudos que contenían material polimérico.

3.2.1.3. Estudio espectroelectroquímico del modelo **M1**

Estudios de espectroelectroquímica (rango UV-visible-infrarrojo cercano) se realizaron para identificar los intermedios y productos electroópticamente activos formados durante el proceso de oxidación de **M1**, tanto a nivel de la primera (0.80 V vs. SCE) como de la segunda transferencia electrónica (1.32 V vs. SCE) (**Figura 50**). En primer lugar, se analizó la respuesta espectroelectroquímica obtenida de los espectros UV-visible registrados cada 1.2 s para una disolución de **M1** al aplicar un potencial de 1.00 V vs. SCE (primera transferencia electrónica **Figura 50** (a)). La **Figura 50** (a) muestra la respuesta óptica para una disolución 2 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) de **M1**. El espectro de absorción registrado tras 100 s presenta un máximo de absorbancia a 604 nm que corresponde a la formación de un intermedio de reacción estable en estas condiciones electroquímicas que podría asignarse al correspondiente catión radical **M1^{•+}** (**Esquema 42**). La comparación entre los espectros de absorbancia de la molécula **OMeTPAOH** integrada en **M1**, **Figura 50** (a) y la **Figura 50** (b), permite corroborar la asignación anterior ya que en ambos casos se obtiene la misma respuesta óptica relacionada con la generación del catión radical del **OMeTPAOH** al aplicar el mismo estímulo eléctrico. Este catión radical es estable en las condiciones en las que se realizan los experimentos de voltamperometría cíclica y espectroelectroquímica. Por el contrario, en condiciones de electrólisis a potencial controlado, como se ha visto anteriormente, se evidencia la formación del dímero σ **D-M1** a partir de la formación de un enlace C-C resultante del acoplamiento de dos cationes radicales (**Esquema 42**). Estos resultados experimentales obtenidos para **M1**, fueron idénticos a los obtenidos para **OMeTPAOH**. Para este último compuesto el dímero obtenido a partir de la generación del catión radical **OMeTPAOH^{•+}** fue aislado y caracterizado.

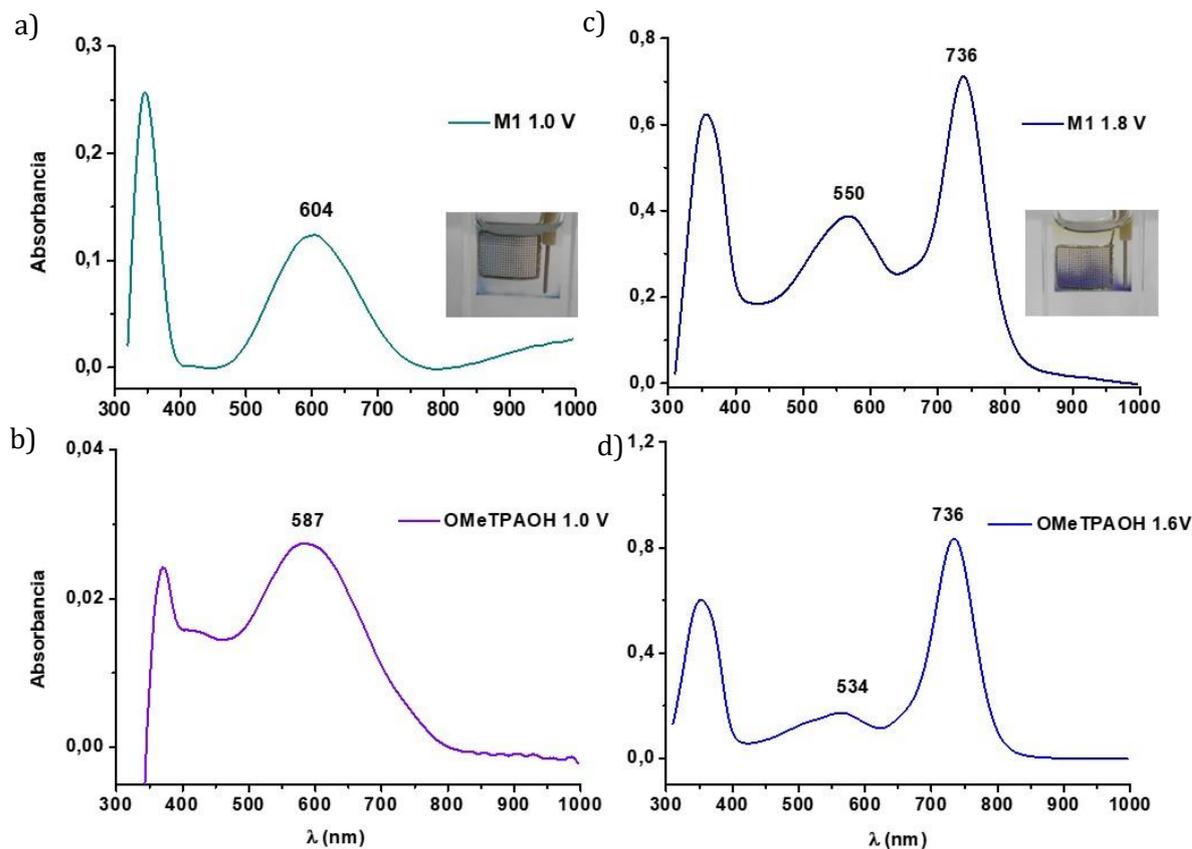
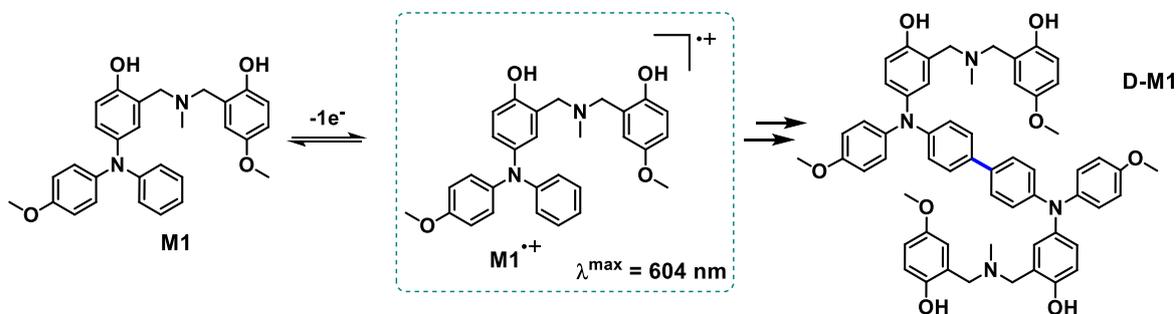
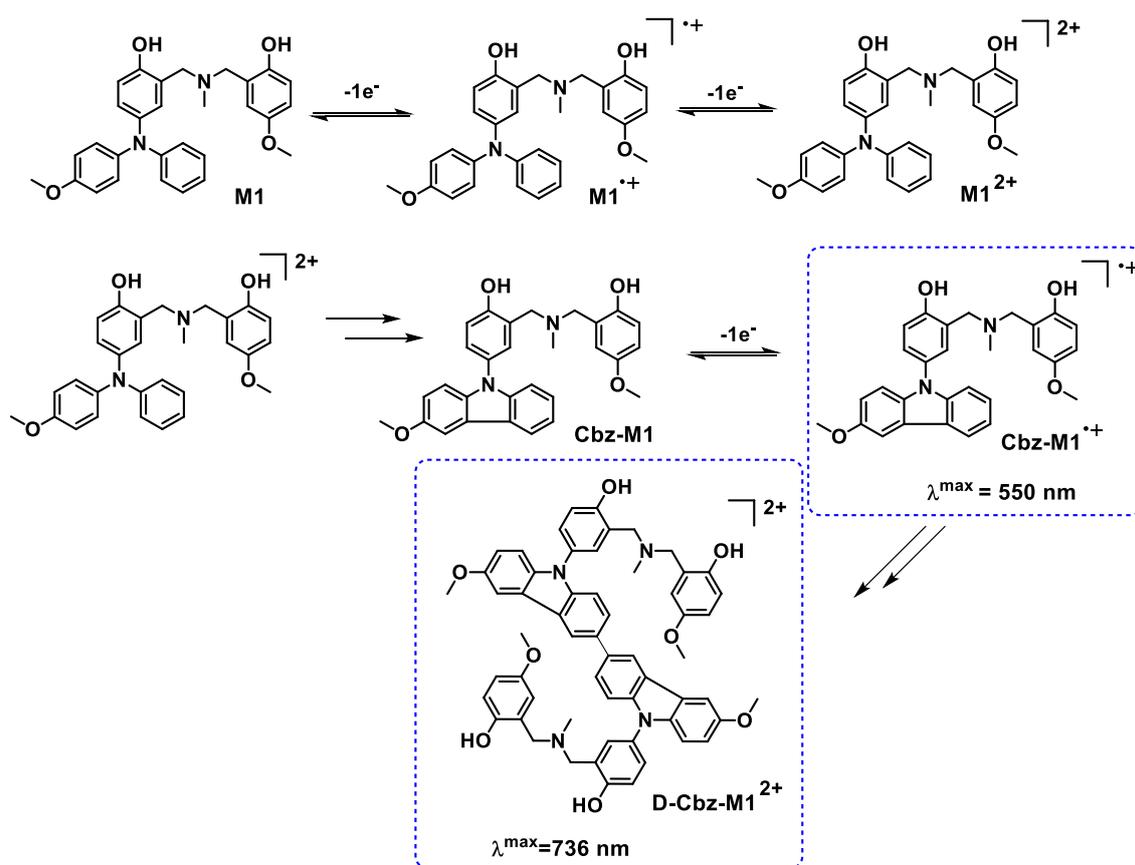


Figura 50. Espectros UV-visible de una disolución de: (a) 2 mM de **M1** al aplicarle 1.00 V vs. SCE y la imagen de parte de la celda de espectroelectroquímica durante la oxidación; (b) 3 mM de **OMeTPAOH** al aplicarle 1.00 V vs. SCE, ambos a los 100 segundos; (c) 2 mM de **M1** al aplicarle 1.80 V vs. SCE y la imagen de la celda de espectroelectroquímica durante la oxidación, (d) 2 mM de **OMeTPAOH** al aplicarle 1.60 V vs. SCE, ambos a los 150 segundos. Condiciones experimentales: solución electrolítica de acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆.



Esquema 42. Posible proceso de formación del catión radical con capacidad de absorber en el rango UV-visible del espectro que se genera a partir de **M1** y su dímero σ correspondiente D-M1.

A nivel de la segunda transferencia electrónica también se obtiene la misma respuesta espectroelectroquímica para una disolución 2 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) de **M1** (Figura 50 (c)) y **OMeTPAOH** (Figura 50 (d)) al aplicar un potencial 1.80 V y 1.60 vs. SCE, respectivamente. En ambos casos se pueden distinguir dos máximos de absorción centrados a 550 y 736 nm, que corresponderían bien a la formación del catión radical del *N*-fenilcarbazol derivado de **M1** (**Cbz-M1^{•+}**) o de **OMeTPAOH** (**OMeTPAOH^{•+}**) (máximo a 550), o bien a la formación de productos de oxidación del *N*-fenilcarbazol formado (máximo a 736 nm), dependiendo de la disolución estudiada. En concreto, tal y como se ha puesto de manifiesto previamente en el apartado 3.1.5.3 para el estudio por espectro electroquímica de **OMeTPAOH** a nivel de la segunda transferencia electrónica, el máximo de absorbancia a 736 nm corresponde a la formación inicial del derivado de carbazol que en estas condiciones experimentales evoluciona dando lugar al dicatión del dímero de carbazol (**D-Cbz-M1²⁺**) (Esquema 43).



Esquema 43. Posibles intermediarios redox generados a partir de la formación de cationes radicales y dicaciones capaces de absorber en el UV-visible a partir de **M1** generados a nivel de la segunda transferencia electrónica.

3.2.2. Síntesis y estudio del proceso de oxidación del modelo de polibenzoxazina electroactiva **M2**

Teniendo en cuenta que el objetivo en este trabajo es la obtención de una polibenzoxazina electroactiva capaz de entrecruzarse mediante acoplamientos C-C electroinducidos, se diseñó una molécula similar a **M1**, pero liberando una posición reactiva prescindiendo del grupo metoxilo en la estructura de la trifenilamina, **M2** (**Figura 51**). La molécula **M2** supone un avance en cuanto a entrecruzamiento respecto a **M1** al poseer ésta dos posiciones reactivas susceptibles a acoplamientos C-C oxidativos (< 2.0 V), los dos fenilos de la **TPAOH**. Finalmente, los resultados de los análisis electroquímicos de **M2** permitirían la identificación de intermedios de oxidación similares a los obtenidos para la **TPAOH** y, así comprobar si los procesos de entrecruzamiento se estaban produciendo.

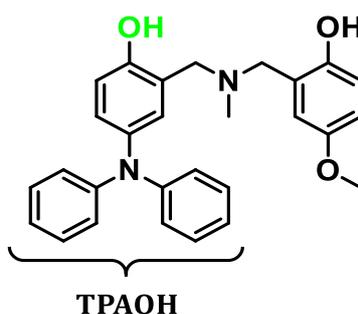
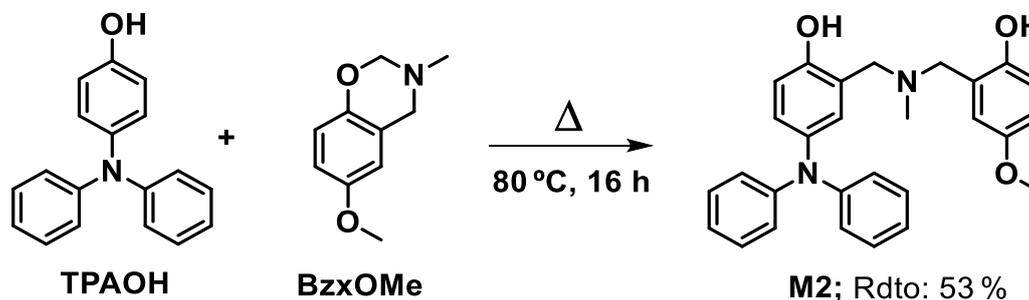


Figura 51. Estructura química de **M2**.

3.2.2.1. Síntesis del modelo de polibenzoxazina **M2**

La síntesis del modelo de polibenzoxazina **M2** se realizó siguiendo el mismo procedimiento que para la molécula **M1** (**Esquema 39**). El proceso consistió en mezclar cantidades equimolares de **BzxOMe** y **TPAOH** en ausencia de disolvente y calentar a 80 °C para favorecer la apertura del anillo de oxazina. Posteriormente se produjo la sustitución electrófila aromática entre la posición orto activada del fenol de la trifenilamina monosustituída y el metileno unido a la amina formando el compuesto de interés **M2** (sólido blanco, 53 % de rendimiento) (**Esquema 44**). Dado que la molécula **M2** no había sido descrita con anterioridad ésta fue caracterizada utilizando las técnicas más comunes en síntesis orgánica ($^1\text{H-RMN}$,

^{13}C -RMN, punto de fusión, FT-IR y espectrometría de masas de alta resolución) verificando, así, su estructura química.



Esquema 44. Esquema de la síntesis de **M2**.

Una vez, sintetizado el modelo de polibenzoxazina **M2** se procedió a su estudio frente a estímulos eléctricos mediante el uso de la voltamperometría cíclica, la electrólisis y la electroquímica. La utilización conjunta de estas técnicas electroquímicas permitiría comprobar su capacidad de dimerización, y por tanto su entrecruzamiento.

3.2.2.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica del modelo **M2**

Voltamperogramas cíclicos de la molécula **M2** se realizaron para determinar su respuesta frente a procesos oxidativos. Posteriormente, estos resultados se compararon con los resultados descritos para compuestos similares, tales como **TPAOH** y **M1**. La **Figura 52** (a) muestra la respuesta voltamperométrica para una disolución de **M2** (3mM) en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆ a una velocidad de barrido de 0.5 V/s. En el barrido anódico inicial se observó la presencia de 4 ondas de oxidación a 0.51, 0.69, 0.97 y 1.43 V vs. SCE. Al igual que para el modelo **M1**, se procedió a eliminar las señales correspondientes a los grupos fenolato presentes en el sistema mediante la adición controlada de una disolución ácida (HClO₄) en acetonitrilo-tolueno (1:1) obteniendo el VC que se muestra en la **Figura 52** (b). Las dos ondas irreversibles a 0.51 y 0.69 V vs. SCE desaparecieron completamente tal y como se esperaba. Así, el VC registrado mostraba una primera onda de oxidación monoelectrónica y reversible ($E_{pa,1} = 0.97\text{ V}$ y $E_{pc,1} = 0.79\text{ V}$ vs. SCE) seguida de una segunda onda monoelectrónica cuasireversible ($E_{pa,2} = 1.43\text{ V}$ y $E_{pc,2} = 1.19\text{ V}$ vs. SCE). Si comparamos estos resultados con los obtenidos previamente para disoluciones de la **TPAOH** (**Figura 32**), dado que la **TPAOH**

representa la parte electroactiva de **M2**, podríamos relacionar la primera transferencia electrónica con la formación de dímeros sigma, e incluso oligómeros a tiempos largos. Del mismo modo, la onda irreversible presente a 1.43 V vs. SCE se puede relacionar con la segunda transferencia electrónica de la **TPAOH** (Figura 42, línea continua) que conducía a la formación del enlace intramolecular de ciclación, y por tanto a la formación de derivados de *N*-fenilcarbazol. Finalmente, la comparación de los VCs para disoluciones de **M1** y **M2** revela la misma respuesta voltamperométrica, si bien, tal y como se esperaba, los potenciales de pico anódico de **M2** aparecen a potenciales mayores debido a la ausencia del grupo metoxilo en la estructura de la trifenilamina que enriquece electrónicamente el sistema facilitando su oxidación.

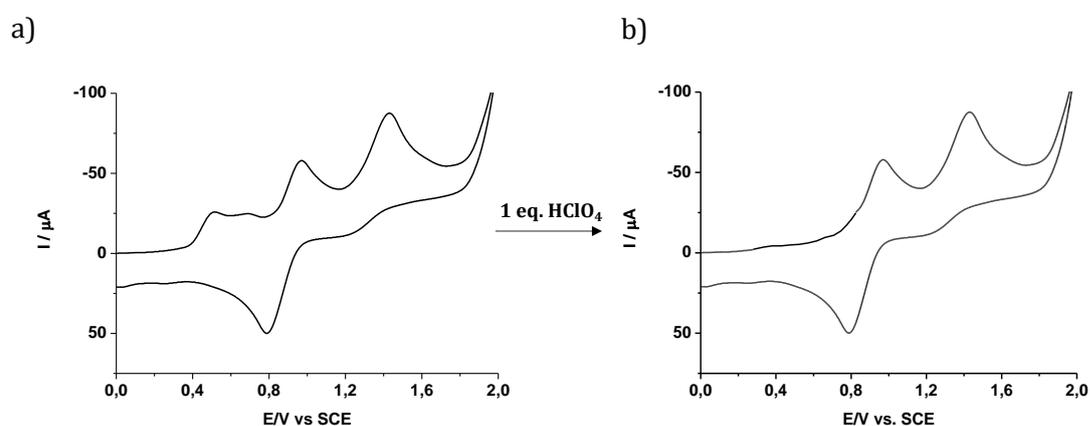
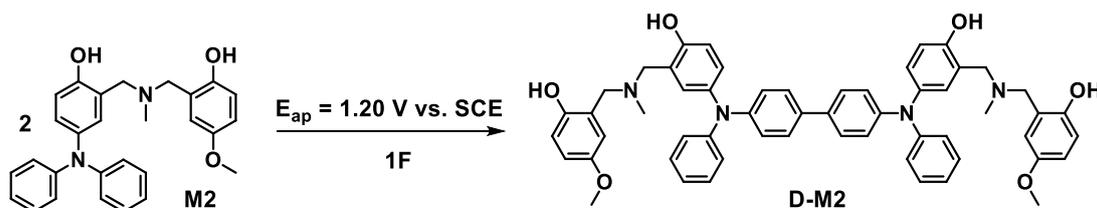


Figura 52. Voltamperograma cíclico de **M2** a una concentración de 3mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) (0.1 M TBAPF₆) a una velocidad de barrido de 0.5 V/s (a) inicial y (b) después del tratamiento con 1 equivalente de ácido perclórico.

Esperando resultados similares a los obtenidos para **M1**, debido a la analogía en el perfil de sus voltamperogramas cíclicos, se realizó la electrólisis a potencial controlado del modelo **M2**. Este proceso se llevó a cabo a un potencial de 1.20 V vs. SCE para una disolución 28.4 mM de **M2** (acetonitrilo-tolueno (1:1), 0.1 M de TBAPF₆) esperando obtener el producto de dimerización **D-M2** al pasar 1 F (**Esquema 45**).



Esquema 45. Electrólisis de **M2** (28.4 mM) a la primera onda de oxidación (0.1 M de TBAPF₆, acetonitrilo-tolueno (1:1)).

El crudo resultante del proceso de electrólisis resultó difícil de analizar, añadiendo la complicación de que, en **M2**, hay más posiciones susceptibles de acoplamiento y las moléculas generadas aún son más grandes. La formación de esta mezcla de compuestos derivados de la electrólisis enmascaraba la identificación del dímero de **M2** por los métodos convencionales. Así, el crudo de electrólisis se analizó sin ningún tratamiento previo por cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (ionización por electroespray) (HPLC-HR-ESI-MS). Los resultados obtenidos utilizando esta técnica permitieron detectar picos relativos a fragmentos del dímero de **M2** (**Figura 53**). El análisis de los resultados mostró que a tiempos de elución de la cromatografía líquida entre 35 y 37 min (pico 6) (**Figura 53** (a)) aparecía el material de partida que no había reaccionado durante la electrólisis. Entre 37 y 47 (**Figura 53** (a)) aparecen algunos picos de moléculas que no se lograron identificar. Finalmente, a un tiempo de elución de 47 minutos (picos 13 y 14) se identificó un posible fragmento del dímero de **M2** en el espectro de masas. Con una relación masa/carga obtenida de 851.3832 aparece el dímero de **M2** con una pérdida de masa relacionada con los dos metilos unidos a las aminas puente de la muestra (**Figura 53** (b)). El hecho de asumir la pérdida a los metilos unidos a los nitrógenos y no a los unidos al oxígeno (metoxilos) se debe a que las energías de disociación del enlace C-O son mayores que las del enlace C-N, siendo los segundos, en principio, más fáciles de romper.¹⁷⁹ La aparición de estas masas relativas en el análisis de la muestra verifica la capacidad que tiene la molécula de **M2** de crear como mínimo un acoplamiento C-C entre los fenilos libres en *para* de dos moléculas equivalentes oxidadas (**M2**^{•+}). Con esta información podemos deducir que la primera transferencia electrónica de la molécula **M2**

(Figura 52 (b)) puede llevar asociadas reacciones de dimerización en condiciones de electrólisis.

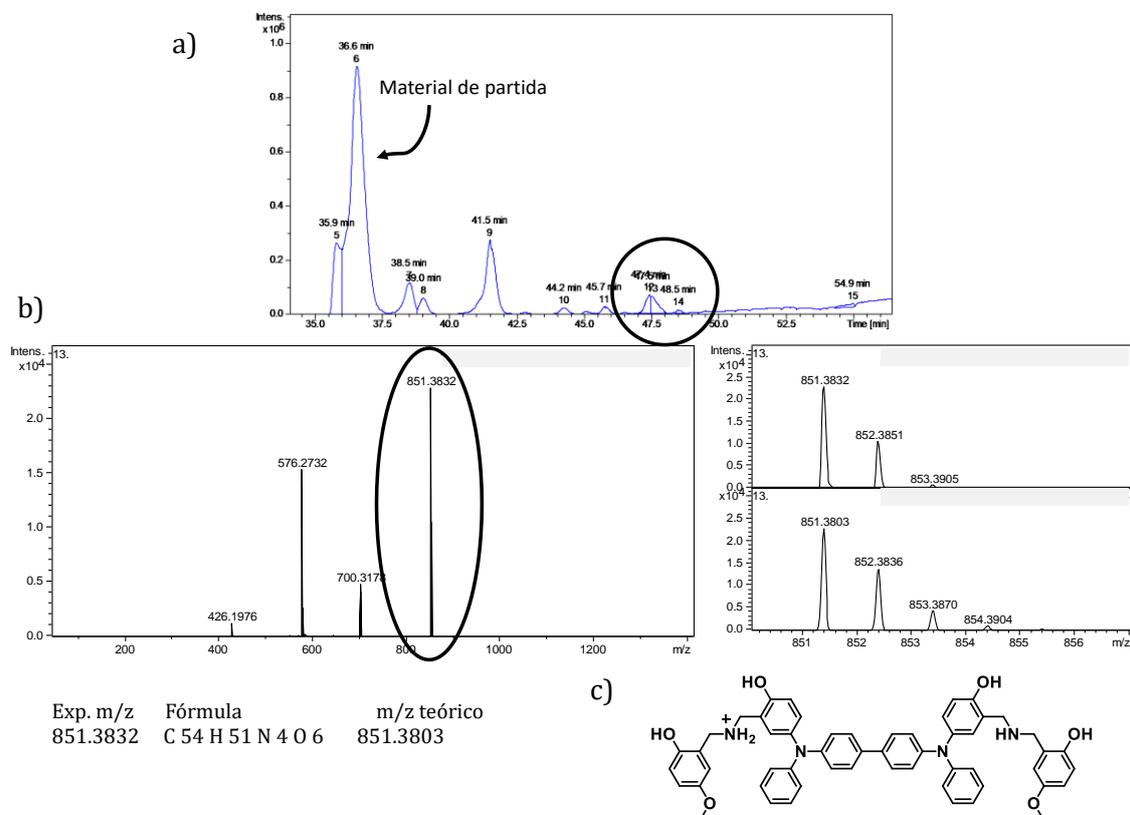


Figura 53. (a) HPLC del crudo de electrólisis de **M2**; (b) Espectro de masas de alta resolución del fragmento posiblemente proveniente del dímero de **M2** (**D-M2**) que aparece a los 47 minutos en el elugrama; (c) Estructura propuesta para el compuesto de la fracción perteneciente a una relación m/z de 851.3832.

3.2.2.3. Estudio espectroelectroquímico del modelo **M2**

Llegados a este punto se realizaron experimentos de espectroelectroquímica para disoluciones de **M2** a nivel de la primera y segunda transferencia electrónica. Posteriormente, los resultados obtenidos para el sistema **M2** se compararon con los obtenidos al analizar disoluciones de **TPAOH** (grupo incorporado en la estructura de **M2**). En la **Figura 54** (a) se muestra la aparición de una absorbancia máxima de 584 nm al registrar el espectro UV-visible de una disolución 2 mM de **M2** en acetonitrilo-tolueno (1:1) (0.1 M de TBAPF₆) al aplicarle 1.00 V vs. SCE durante 100 s. Si comparamos este resultado con el de la **Figura 54** (b), que describe el proceso de oxidación a nivel de la primera transferencia electrónica para una disolución de **TPAOH**, vemos que se obtiene un máximo de absorbancia en la misma zona del

espectro (578 nm). De esta forma se puede considerar, al igual que se hizo previamente para el compuesto **TPAOH** (Esquema 29), que el máximo de absorbancia obtenido durante la oxidación de **M2** a 1.00 V situado a 584 nm corresponde a la formación de su catión radical (**M2^{•+}**) (Esquema 46).

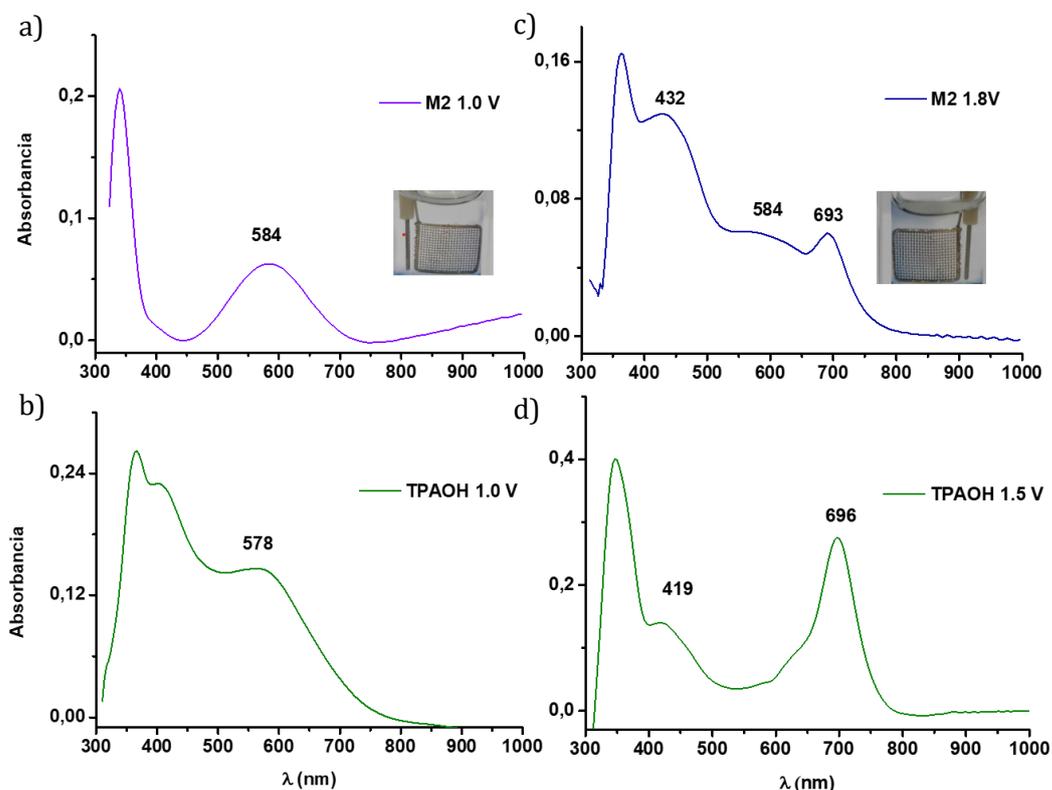
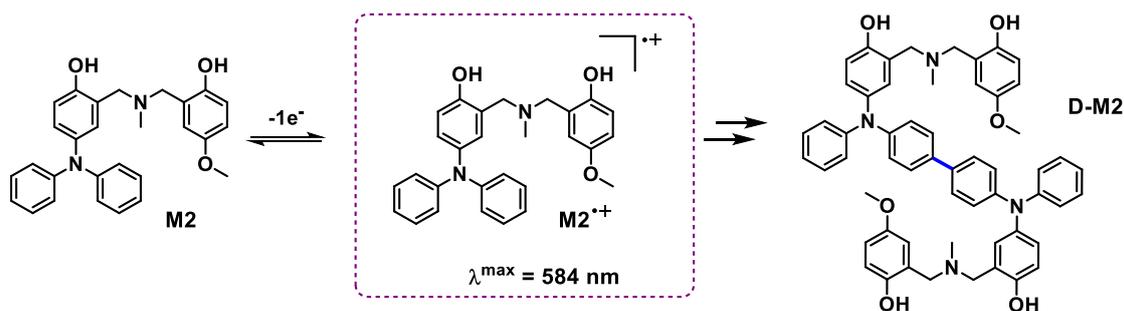
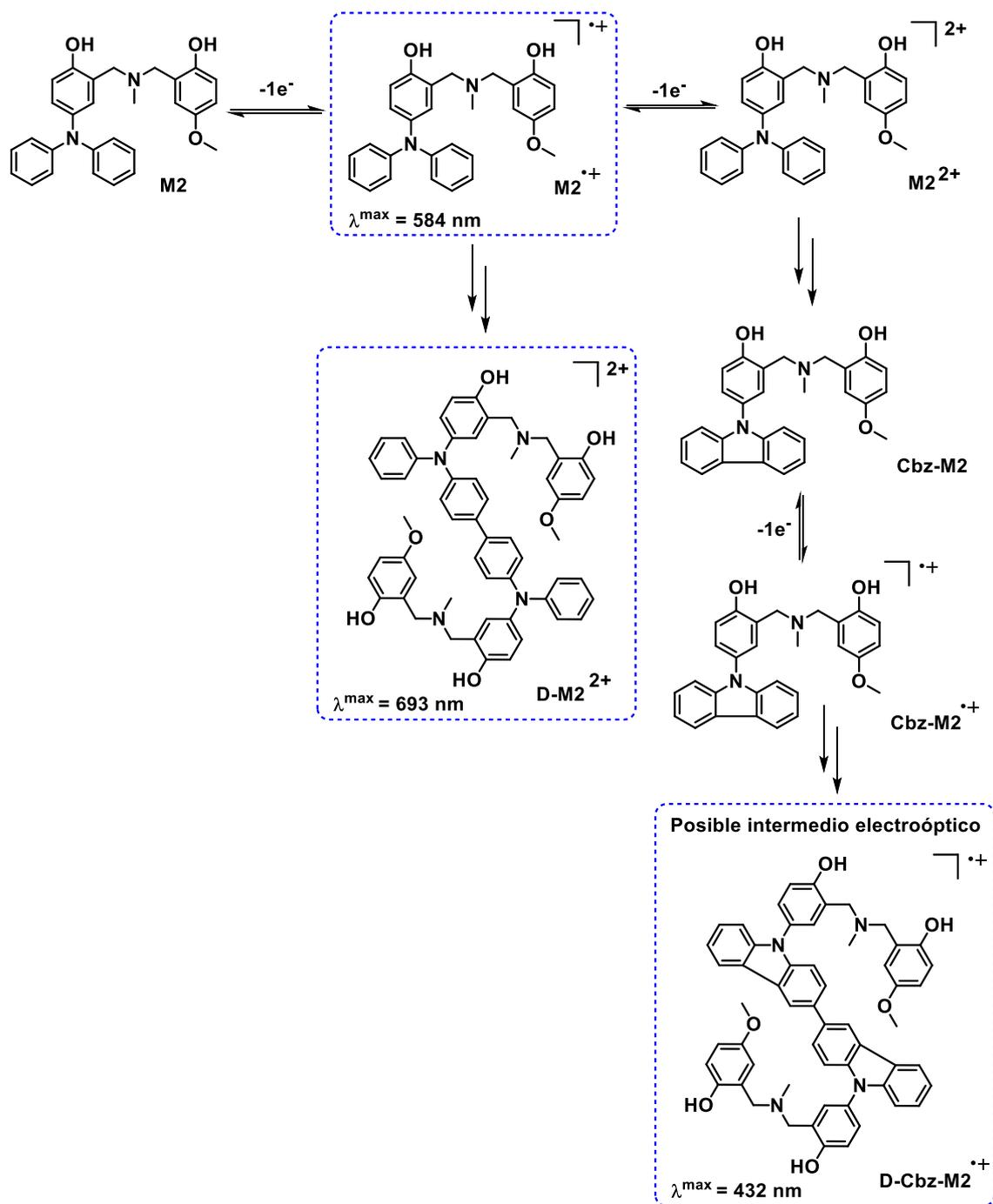


Figura 54. Espectro de UV-visible de una disolución: (a) 2 mM de **M2** al aplicarle 1.00 V vs. SCE a los 100 s y la imagen de la celda de electroquímica durante la oxidación; (b) 3 mM de **TPAOH** al aplicarle 1.00 V vs. SCE a los 100 segundos; (c) 2 mM de **M2** al aplicarle 1.80 V vs. SCE y la imagen de la celda de electroquímica a los 180 s de oxidación; (d) 3 mM de **TPAOH** al aplicarle 1.50 V vs. SCE pasados 180 segundos. Condiciones experimentales: disoluciones electrolíticas de acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆.



Esquema 46. Posible formación del catión radical que absorbe en el rango UV-visible $\mathbf{M2}^{\bullet+}$ y el dímero resultante del acoplamiento C-C denominado $\mathbf{D-M2}$ a nivel de la primera transferencia electrónica.

La **Figura 54** (c) corresponde al espectro de absorbancia para la disolución de $\mathbf{M2}$ al aplicar un potencial ligeramente más positivo correspondiente a la segunda transferencia electrónica (1.80 V vs. SCE) a los 180 s. En este caso, aparecieron tres máximos de absorbancia a unas longitudes de onda de 432, 584 y 693 nm. Dos de estos máximos de absorbancia coinciden con lo que sucedía al analizar electroquímicamente una disolución de \mathbf{TPAOH} a potenciales relativos a la segunda transferencia electrónica ($\lambda^{\max}= 419$ nm y $\lambda^{\max}= 696$ nm, **Figura 54** (d)). Para la molécula \mathbf{TPAOH} se asignó el máximo de 696 nm al dímero dicatiónico \mathbf{TPBOH}^{2+} (**Esquema 29**) y el de 419 nm a productos de dimerización derivados del *N*-fenilcarbazol (**Esquema 36**). En consecuencia, por similitud de estructura y comparativamente podemos suponer que el máximo de absorbancia de 432 nm está asociado a la formación del carbazol en la trifenilamina sustituida de la $\mathbf{M2}$ y la longitud de onda de 693 nm al dicatión del dímero de $\mathbf{M2}$ ($\mathbf{D-M2}^{2+}$) (**Esquema 47**). El máximo de absorbancia a 584 nm aparece también en este espectro evidenciando que hay formación del catión radical de $\mathbf{M2}$ ($\mathbf{M2}^{\bullet+}$). Estos datos soportan que existe competencia entre la formación de unidades puramente diméricas y la formación de compuestos asociados a la estructura del *N*-fenilcarbazol durante la aplicación de potenciales superiores a los de la segunda onda de oxidación (**Esquema 47**). Este comportamiento es similar al que ocurría con la molécula de \mathbf{TPAOH} en las mismas condiciones experimentales.



Esquema 47. Posibles pasos realizados e intermedios redox generados al aplicar un potencial asociado a la segunda transferencia electrónica de **M2** y la asignación de los máximos de absorbancia a cada intermedio redox propuesto.

A partir del uso conjunto de técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, electrólisis a potencial controlado y espectroelectroquímica) para disoluciones de **M1** y **M2** se puede concluir que es posible controlar la reactividad de estos compuestos derivados de benzoxazinas en función del potencial aplicado. Los datos

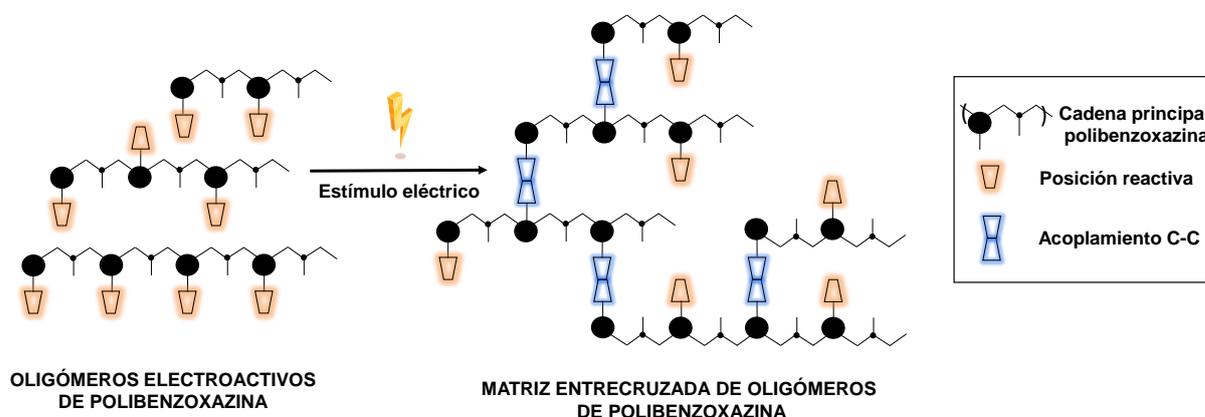
obtenidos en ambos casos parecen indicar que se puede producir el proceso de dimerización a partir de enlaces C-C ya sea de forma directa como muestran los resultados de electrólisis (a nivel de la primera transferencia electrónica) o indirecta (a nivel de la segunda transferencia electrónica) visto en los resultados de espectroelectroquímica. Así, a potenciales bajos los procesos de dimerización por acoplamiento directo de los cationes radicales electrogenerados conduce a la formación de dímeros sigma de trifenilamina. Sin embargo, la aplicación de potenciales de oxidación más elevados, en condiciones concretas, conlleva la generación del correspondiente dicatión que puede evolucionar siguiendo un proceso de ciclación intramolecular para dar lugar al correspondiente derivado de carbazol catión radical. El acoplamiento de los cationes radicales de carbazol nuevamente conduce a la obtención de productos diméricos derivados del mismo mediante formación de enlaces C-C. Resulta muy interesante el hecho de que los procesos de dimerización o polimerización a potencial controlado del material presenten electrocromismo, es decir, un cambio de color al aplicar el potencial electroquímico adecuado. Este cambio de coloración del material en la zona donde se va a producir la reacción de dimerización se puede seguir de forma visual sin necesidad de acoplar ningún tipo de instrumentación, abriendo la puerta al diseño de nuevos materiales electrocromicos con capacidad de reticulación. En el siguiente apartado se estudiará el comportamiento de varias polibenzoxazinas electroactivas diseñadas teniendo en cuenta los resultados descritos hasta ahora.

CAPÍTULO 3

**Entrecruzamiento electroinducido de polibenzoxazinas
electroactivas en disolución**

3.3. Síntesis y estudio electroquímico de polibenzoxazinas electroactivas en disolución

Una vez establecidos los diferentes procesos de oxidación electroquímicos y caracterizados los intermedios de reacción, tanto para unidades discretas de distintas trifenilaminas y *N*-fenilcarbazoles como para compuestos modelo, se abordó el estudio de polibenzoxazinas electroactivas en disolución. Para ello se realizó la síntesis de los correspondientes monómeros de benzoxazina electroactivos; los cuales se polimerizaron en condiciones térmicas por apertura del anillo de oxazina para obtener las correspondientes polibenzoxazinas. Una vez caracterizadas, estas se analizaron mediante el uso de técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, espectroelectroquímica y electrólisis a potencial controlado) con el fin de establecer tanto su proceso de oxidación como el posible aumento de la reticulación de la matriz polimérica a partir de la aplicación de estímulos eléctricos (**Esquema 48**).



Esquema 48. Representación gráfica de la formación de enlaces covalentes electroinducidos entre oligómeros de polibenzoxazina.

3.3.1. Polibenzoxazina electroactiva derivada de TPAOH (PBzxTPA) y OMeTPAOH (PBzxTPAOMe)

Los polímeros de benzoxazina diseñados y estudiados en este apartado incorporan las moléculas **TPAOH** o **OMeTPAOH** con capacidad de realizar acoplamientos C-C electroinducidos como se ha visto con anterioridad (apartado 3.1.2 y 3.1.3) (**Figura**

55). El bloqueo de una posición reactiva en la polibenzoxazina **PBzxTPAOMe** frente a la **PBzxTPA** que posee dos posiciones aptas para la electrodimerización nos permitió comparar los resultados que presentaron cada una de ellas al someterse a procesos de oxidación.

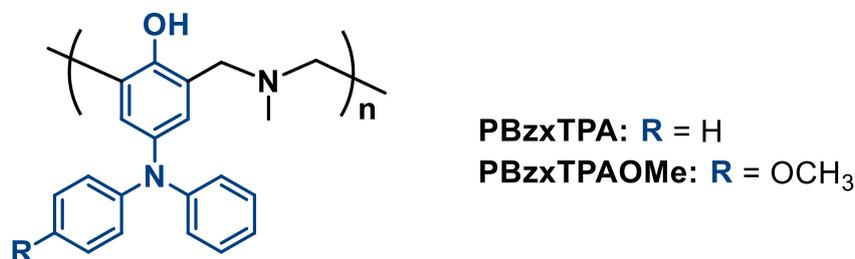
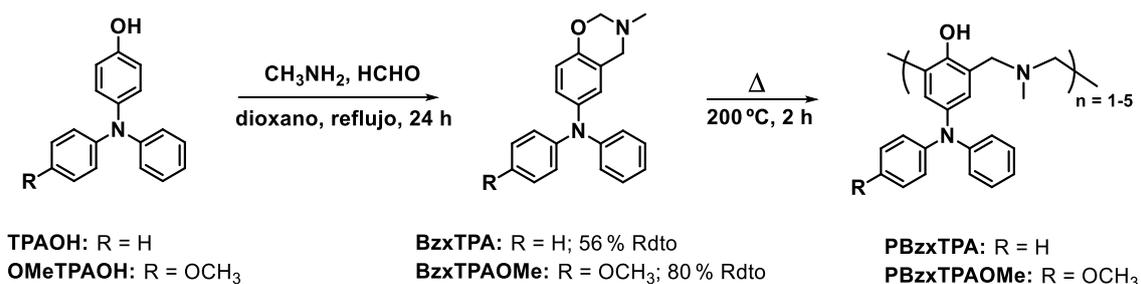


Figura 55. Estructura química de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**.

3.3.1.1. Síntesis de las polibenzoxazinas **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**

El primer paso para la obtención de estas polibenzoxazinas es la síntesis de los monómeros correspondientes: **BzxTPA** y **BzxTPAOMe** (**Esquema 49**). La formación de estas benzoxazinas se realizó mediante una reacción tipo Mannich produciéndose la formación del anillo de oxazina a partir de la condensación entre metilamina y formaldehído sobre las moléculas electroactivas **TPAOH** y **OMeTPAOH** (**Esquema 49**). Ambas benzoxazinas, al no estar descritas anteriormente en la bibliografía se caracterizaron estructural (¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, HR-ESI-MS) y térmicamente utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los análisis por DSC proporcionaron la temperatura de polimerización óptima (200 °C) y conocido este valor se procedió a la polimerización, siguiendo un mecanismo ROP (**Esquema 4**) en ausencia de disolventes, a partir de **BzxTPA** y **BzxTPAOMe** para obtener las dos polibenzoxazinas **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** (**Esquema 49**).



Esquema 49. Síntesis de las benzoxazinas electroactivas **BzxTPA** y **BzxTPAOMe** y sus correspondientes polímeros térmicos **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**.

El avance del proceso de curado se siguió a través de ¹H-RMN (**Figura 56, BzxTPA**) observando la desaparición de las señales de los metilenos del anillo de oxazina (singletes entre 3.5 y 5.0 ppm (**Figura 56 (a)**)). Ambos metilenos cambian su entorno químico debido al proceso de polimerización y las señales se transforman en bandas anchas características de los polímeros debido a la distribución de cadenas (**Figura 56 (b)**)). Posteriormente a la obtención de los espectros de ¹H-RMN, ambas polibenzoxazinas fueron analizadas por técnicas como FT-IR y cromatografía por permeación de gel (GPC) para conocer la distribución aproximada de las cadenas poliméricas obtenidas, así como por DSC y TGA. El análisis térmico nos proporcionó la temperatura de transición vítrea (T_g) característica de cada polímero y su patrón de degradación.

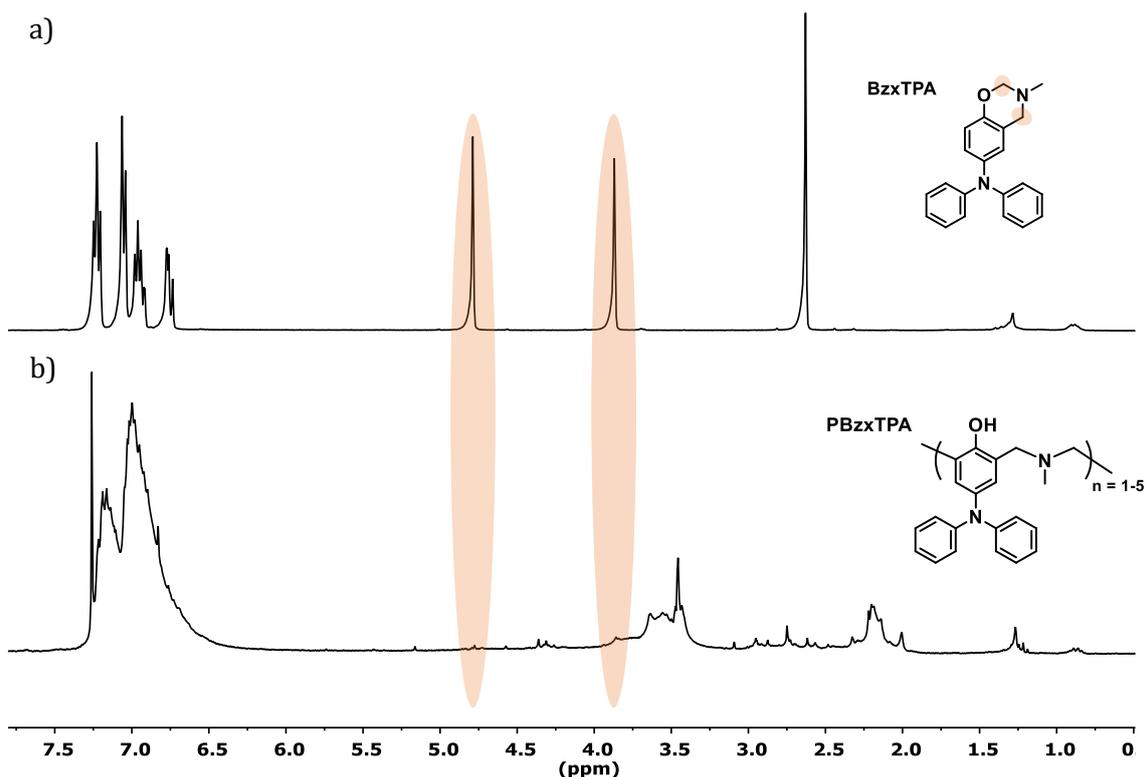


Figura 56. (a) $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) de la benzoxazina **BzxTPA**; (b) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) de la polibenzoxazina **PBzxTPA**.

El proceso de polimerización de las benzoxazinas, como era de esperar, produce diferentes estructuras oligoméricas con diferentes longitudes de cadena, y por consiguiente distintos pesos moleculares. Para conocer la distribución de los pesos moleculares la muestra de polibenzoxazina se analizó por GPC en tetrahidrofurano (THF) como eluyente. La técnica de GPC separa las moléculas o cadenas poliméricas por su tamaño, estando disueltas en THF en nuestro caso. Las columnas cromatográficas utilizadas contienen en su interior un copolímero entrecruzado de poliestireno y divinilbenzeno que genera huecos de diferente tamaño al ordenarse en el interior. A medida que la disolución de la mezcla oligomérica en THF atraviesa la columna, la diferente permeabilidad a ésta de cada distribución oligomérica permite separar por longitud de cadena la mezcla. De la columna salen hacia el detector primero las distribuciones de mayor peso y finalmente las más pequeñas o las moléculas discretas (**Figura 57**).

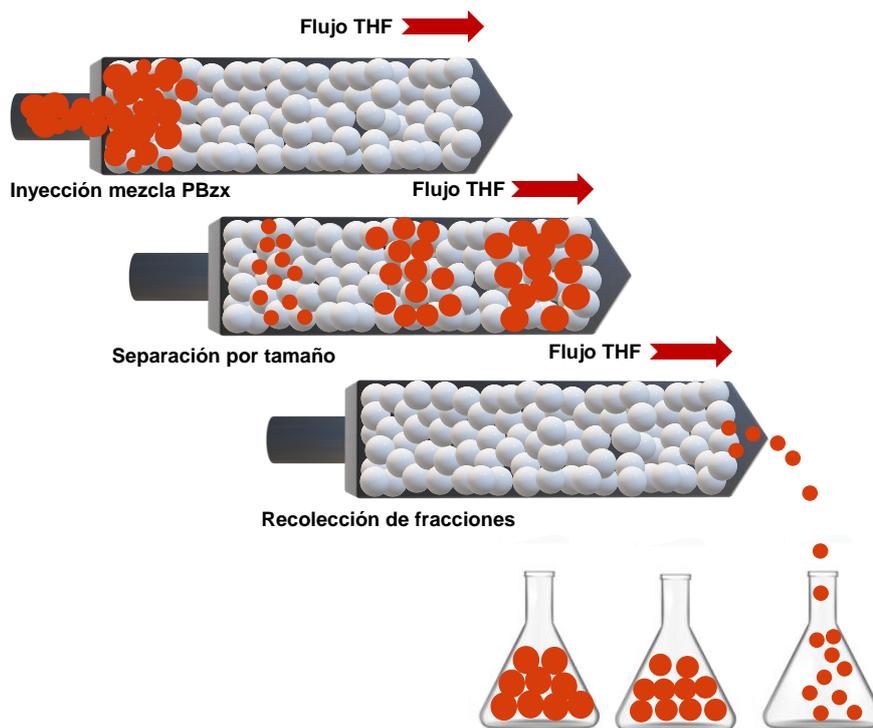


Figura 57. Diagrama de las etapas que la técnica de GPC engloba.

Para que los datos que se obtuvieran fueran más fiables se realizó una curva de calibrado con dímeros, trímeros y tetrámeros puros sintetizados de polibenzoxazina. El análisis de las polibenzoxazinas **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** mediante GPC se muestra en el anexo 7.1. La deconvolución de la señal del cromatograma ofreció tres distribuciones mayoritarias. El máximo de cada onda desglosada, tratado a partir de la curva de calibrado, proporcionó la M_n (peso molecular promedio en número) de cada distribución. El peso molecular del monómero de cada benzoxazina abierta se dividió entre cada máximo de curva (M_n) obteniendo la longitud en unidades de monómero de las 3 distribuciones. A partir de los datos obtenidos para cada curva se asignaron las tres distribuciones mayoritarias a monómero y oligómeros de 3 y 5 unidades de monómero tanto para **PBzxTPA**, como para **PBzxTPAOMe**. La determinación del área de las señales obtenidas a partir de la curva de deconvolución permite conocer de forma aproximada el porcentaje de cada una de las tres distribuciones en la matriz oligomérica. A juzgar por los datos obtenidos, la mezcla tras la polimerización de la benzoxazina electroactiva **BzxTPA** contiene, en este caso, una pequeña cantidad de monómero (abierto o cerrado) que no polimeriza (1 %), un 29 % de oligómero de 3

unidades de monómero o trímero y un 70 % de oligómeros de 5 unidades. La mezcla oligomérica derivada de **PBzxTPAOMe** contiene, siguiendo el mismo procedimiento que en el anterior, un 8 % de material monomérico, un 39 % de oligómero de 3 unidades de monómero y un 53 % de 5 unidades (**Figura 58**). Todos los datos y cálculos detallados para la obtención de estas distribuciones aproximadas se encuentran en el anexo 7.1.1. De este análisis se comprueba que estas benzoxazinas producen, en condiciones térmicas, oligómeros de cadena corta que favorecen la solubilidad y por tanto las pruebas electroquímicas.

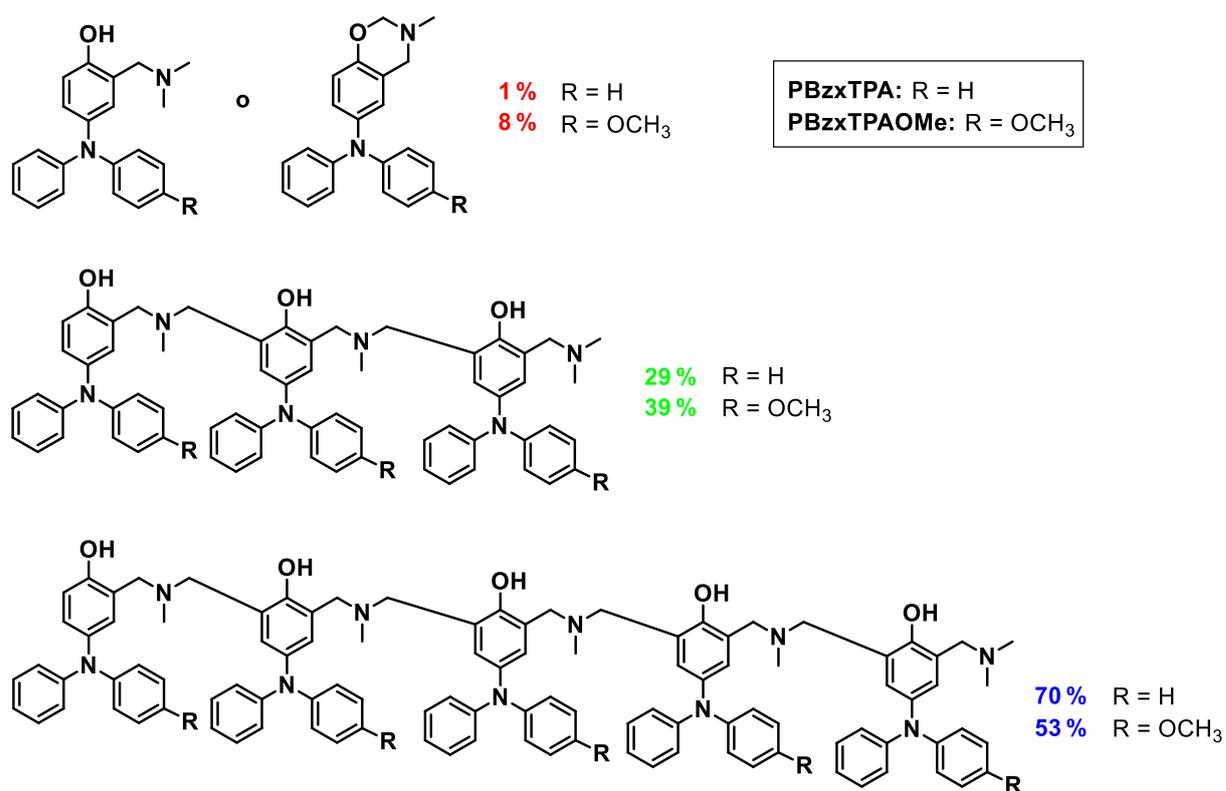


Figura 58. Composición aproximada de la mezcla de las polibenzoxazinas **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** obtenida tras un proceso térmico de 2h a 200 °C de los precursores monoméricos.

Una vez obtenidas las polibenzoxazinas, y analizada la estructura de la mezcla de polimerización se estudió su comportamiento frente estímulos eléctricos en disolución. El estudio electroquímico se llevó a cabo utilizando la voltamperometría cíclica y la electrólisis. La relación de disolventes empleados en estas técnicas (acetonitrilo-tolueno (1:1) o (1:4)) se debe a un compromiso entre la solubilidad del electrolito (TBAPF₆ 0.1 M), que es muy soluble en acetonitrilo y muy poco en

tolueno, y la solubilidad de los polímeros objeto de estudio los cuales presentan una solubilidad inversa a la del electrolito (muy solubles en tolueno y muy poco en acetonitrilo).

Para los ensayos por voltamperometría cíclica, debido a la sensibilidad de la técnica, se necesitó muy poco material para registrar los datos y, por eso, una relación de disolvente 1:1 acetonitrilo-tolueno fue suficiente para disolver la mezcla oligomérica y obtener los voltamperogramas cíclicos. Por el contrario, en los experimentos de electrólisis a potencial controlado se necesitaron disoluciones 1:4 acetonitrilo-tolueno para disolver la mayor cantidad posible de polibenzoxazina inicial.

3.3.1.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica de las polibenzoxazinas PBzxTPA y PBzxTPAOMe

El análisis electroquímico se realizó mediante voltamperometría cíclica para las disoluciones de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** a concentraciones de 1.33 y 2.13 mM, respectivamente, en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆. Estas concentraciones fueron calculadas teniendo en cuenta el peso experimental del polímero y el peso molecular por unidad de benzoxazina. Como hemos visto anteriormente (**Figura 47**), la presencia del grupo fenol en la estructura de la trifenilamina integrada complica la interpretación de los VCs por lo que se añadieron cantidades de ácido perclórico en las disoluciones electrolíticas con la finalidad de eliminar estas señales. En la **Figura 59** se representan los VCs registrados durante el proceso de valoración que mostraron la desaparición del primer pico anódico a 0.72 V vs. SCE en el caso de la **PBzxTPA** (**Figura 59** (a)) y a 0.60 V vs. SCE para la **PBzxTPAOMe** (**Figura 59** (b)).

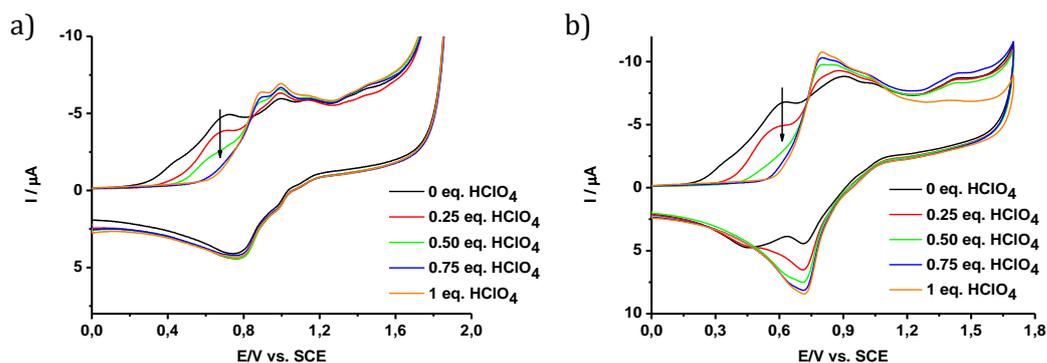


Figura 59. Superposición de voltamperogramas cíclicos de la disolución (a) 1.33 mM de **PBzxTPA** y (b) 2.13 mM de **PBzxTPAOMe** con diferentes cantidades de ácido perclórico hasta 1 equivalente en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF_6 como electrolito soporte a una velocidad de barrido anódico de 0.5 V/s.

Como resultado final de este proceso, se obtuvieron los VCs representados en la **Figura 60** donde se pueden distinguir tres picos anódicos entre 0 y 1.2 V para las dos polibenzoxazinas. Estos potenciales podrían atribuirse a la generación del catión radical de la trifenilamina presente en cada una de las 3 distribuciones obtenidas mediante el análisis por GPC. En la **Figura 60** (a) correspondiente a la **PBzxTPA** aparecieron 3 ondas reversibles ($E_{\text{pa},1} = 0.89 \text{ V}$ - $E_{\text{pc},1} = 0.77 \text{ V}$, $E_{\text{pa},2} = 0.99 \text{ V}$ - $E_{\text{pc},2} = 1.23 \text{ V}$, $E_{\text{pa},3} = 1.14 \text{ V}$ - $E_{\text{pc},3} = 1.10 \text{ V vs. SCE}$). Un comportamiento similar presentó la **PBzxTPAOMe** (**Figura 60** (b)) siendo sus valores de potencial anódico y catódicos: $E_{\text{pa},1} = 0.80$ - $E_{\text{pc},1} = 0.63 \text{ V}$, $E_{\text{pa},2} = 0.87$ - $E_{\text{pc},2} = 0.72 \text{ V}$, $E_{\text{pa},3} = 0.94$ - $E_{\text{pc},3} = 0.92 \text{ V vs. SCE}$. Comparativamente entre ambos polímeros, aunque los dos presenten VCs similares en cuanto a forma, se verificó de nuevo una disminución del potencial registrado para la **PBzxTPAOMe** frente a **PBzxTPA** debido al efecto del sustituyente metoxilo. Por último, a potenciales de oxidación más positivos se entrevé una onda que de forma intuitiva, se asociaría con una segunda transferencia electrónica que podría eventualmente conducir a la formación de derivados de *N*-fenilcarbazol.

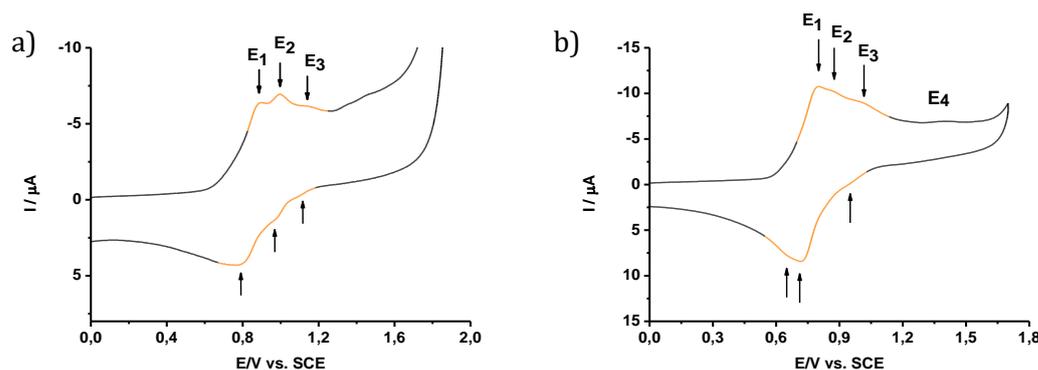


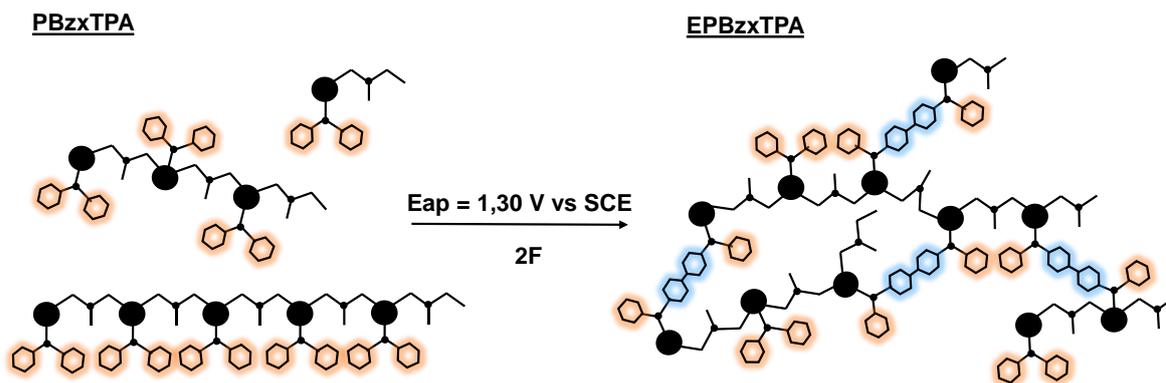
Figura 60. Voltamperograma cíclico de (a) **PBzxTPA** a 1.33 mM y **PBzxTPAOMe** a 2.13 mM en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte a una velocidad de barrido anódico de 0.5 V/s, posterior al tratamiento con HClO₄.

La reversibilidad de las ondas y la zona del voltamperograma donde aparecieron se ajustaban a los obtenidos con las trifenilaminas sustituidas (apartado 3.1) y los modelos (apartado 3.2) en las mismas condiciones experimentales. Estos resultados parecían indicar que, al aplicar un potencial de oxidación constante sobre las muestras poliméricas, utilizando un potencial superior a $E_{pa,3}$, se podría producir un entrecruzamiento de las cadenas oligoméricas de las polibenzoxazinas **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**.

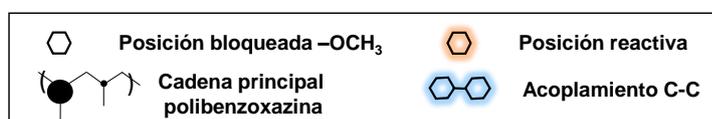
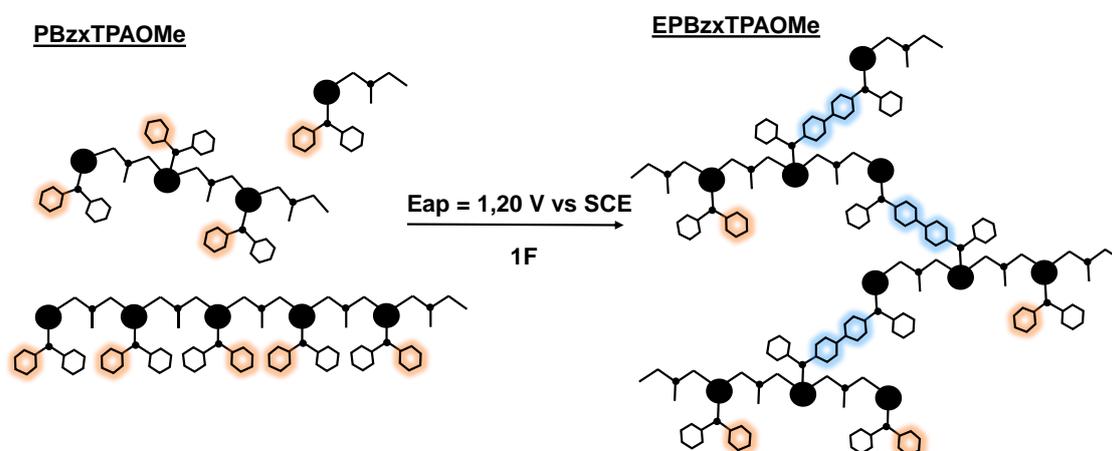
3.3.1.3. Electrólisis a potencial controlado de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**

El proceso de electrólisis se llevó a cabo con el fin de entrecruzar las matrices oligoméricas tanto de **PBzxTPA** como de **PBzxTPAOMe**. En el **Esquema 50** se representan ambos procesos de una forma gráfica donde se ilustra la diferencia de puntos reactivos entre ellas, siendo mayor el número de puntos en el caso de **PBzxTPA** frente a **PBzxTPAOMe**. Por este motivo, la carga a potencial controlado que se aplicó durante la electrólisis fue el doble (2F) en una respecto a la otra (1F), esperándose, en consecuencia, un mayor entrecruzamiento. Por tanto, los procesos de electrólisis consistieron en aplicar un potencial controlado de 1.30 V vs. SCE /2 F a una disolución 8.20 mM de **PBzxTPA** y 1.20 V vs. SCE/1F a una disolución de 10 mM de **PBzxTPAOMe**. En ambos casos las disoluciones electrolíticas consistían en acetonitrilo-tolueno (1:4) con 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte.

a)



b)



Esquema 50. Representación gráfica del entrecruzamiento de la polibenzoxazina **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** por la aplicación de potencial constante a 1.30 y 1.20 V vs. SCE, respectivamente.

Posteriormente, con el objetivo de separar la sal de fondo ($TBAPF_6$), soluble en acetonitrilo, del material polimérico insoluble en acetonitrilo, los sólidos obtenidos de evaporar el disolvente del crudo de la electrólisis de ambas polibenzoxazinas se sometieron a lavados con acetonitrilo. El sólido se introdujo en un vial de centrifuga y se añadieron 5 mL de acetonitrilo. Esta suspensión se centrifugó durante 3 minutos a 3000 rpm y se decantó el acetonitrilo, donde quedó disuelta la sal (este proceso se repitió 5 veces). Cada lavado fue monitorizado por 1H -RMN controlando que las señales propias del $TBAPF_6$ fueran desapareciendo del espectro del residuo.

Una vez limpio de sal y evaporado el acetonitrilo que pudiera haber quedado a presión reducida, se obtuvo un sólido marrón-negro. A diferencia de las moléculas estudiadas en los capítulos anteriores, no se partía inicialmente de una estructura sencilla donde se podía aislar o localizar un dímero formado mediante estímulos eléctricos. Para distribuciones poliméricas como el caso de la **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**, técnicas de caracterización como la resonancia magnética nuclear de protón o la espectrometría de masas proporcionan análisis demasiado ambiguos como para poder extraer conclusiones claras. Así, se optó por técnicas de análisis térmico, como la DSC y la TGA, y técnicas espectroscópicas, como FT-IR, donde los cambios en la estructura del polímero pueden ser más fácilmente detectados. Por tanto, comparando las respuestas de estas técnicas del material de partida (**PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**) y el material resultante de la electrólisis (**EPBzxTPA** y **EPBzxTPAOMe**) se podrían obtener indicios de entrecruzamiento. Debido a la insolubilidad del material **EPBzxTPA** y **EPBzxTPAOMe** en los disolventes comunes (THF y tolueno, por ejemplo) no se pudo analizar el crudo por otras técnicas como la GPC presentes en nuestro laboratorio. En la **Figura 61** se representa la comparativa de los espectros de FT-IR entre las polibenzoxazinas iniciales y los materiales obtenidos en las electrólisis. Entre los cambios en la respuesta de los estados vibracionales característicos de **PBzxTPA** respecto a **EPBzxTPA** (**Figura 61** (a)), se observó que la señal a 1587 cm^{-1} desaparecía y había también un cambio en la zona entre 1500 y 1100 cm^{-1} que consistía en un desplazamiento de las señales de **EPBzxTPA** y la aparición de una señal nueva a 1350 cm^{-1} . También hay que destacar que se produjeron cambios de intensidad de unas señales respecto de otras en la zona entre 900 y 600 cm^{-1} donde aparecen los patrones de los bencenos mono, di y trisustituídos. Los resultados de **EPBzxTPAOMe** en comparación con **PBzxTPAOMe** no presentaron tantos cambios como en el anterior debiéndose quizás a la menor reticulación por tener grupos reactivos bloqueados por el grupo metoxilo (**Figura 61** (b)). En este caso las señales coincidieron en su mayoría entre los dos materiales presentando cambios en el patrón de intensidad de las señales entre 1550 y 1400 cm^{-1} y en la zona de sustitución del benceno entre 900 y 600 cm^{-1} . Estas diferencias pueden indicar cambios en la estructura de las polibenzoxazinas sometidas a electrólisis.

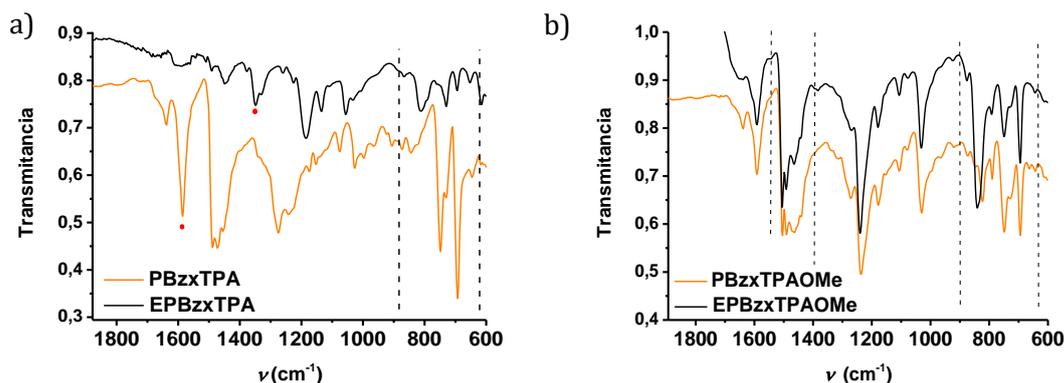


Figura 61. Comparación de los espectros de infrarrojo (ATR, cm^{-1}) entre las muestras polimérica inicial (**PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**) y las sometidas a electrólisis (**EPBzxTPA** y **EPBzxTPAOMe**) recopiladas en (a) y (b) respectivamente.

Para reforzar la hipótesis de que los cambios en la **Figura 61** pudieran deberse a procesos de entrecruzamiento, las muestras **PBzxTPA**, **EPBzxTPA**, **PBzxTPAOMe** y **EPBzxTPAOMe** se analizaron utilizando la técnica de DSC (**Figura 62**). La **Figura 62** (a), donde se describe el comportamiento de la **PBzxTPA** inicial frente a un aumento constante de temperatura, mostró una temperatura de transición vítrea (T_g) para el material a $75.6\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el mismo método aplicado a la polibenzoxazina sometida a electrólisis (**EPBzxTPA**), **Figura 62** (b), mostró una temperatura de transición vítrea mayor a $109.6\text{ }^\circ\text{C}$ y también otra T_g a $162.7\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con la bibliografía, el aumento de la densidad de reticulación de un polímero conlleva un valor mayor de su T_g .¹⁸⁰ Por tanto, se puede concluir que este cambio de T_g respondería a un mayor entrecruzamiento electroinducido de la matriz polimérica por acoplamiento C-C entre los grupos fenilo de las trifenilaminas de la estructura de **PBzxTPA**. Esta tendencia se repite al comparar los resultados derivados de **PBzxTPAOMe** y su correspondiente derivado electrolizado **EPBzxTPAOMe** observándose un aumento de la T_g de $69.7\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 62** (c)) a $92.6\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 62** (d)).

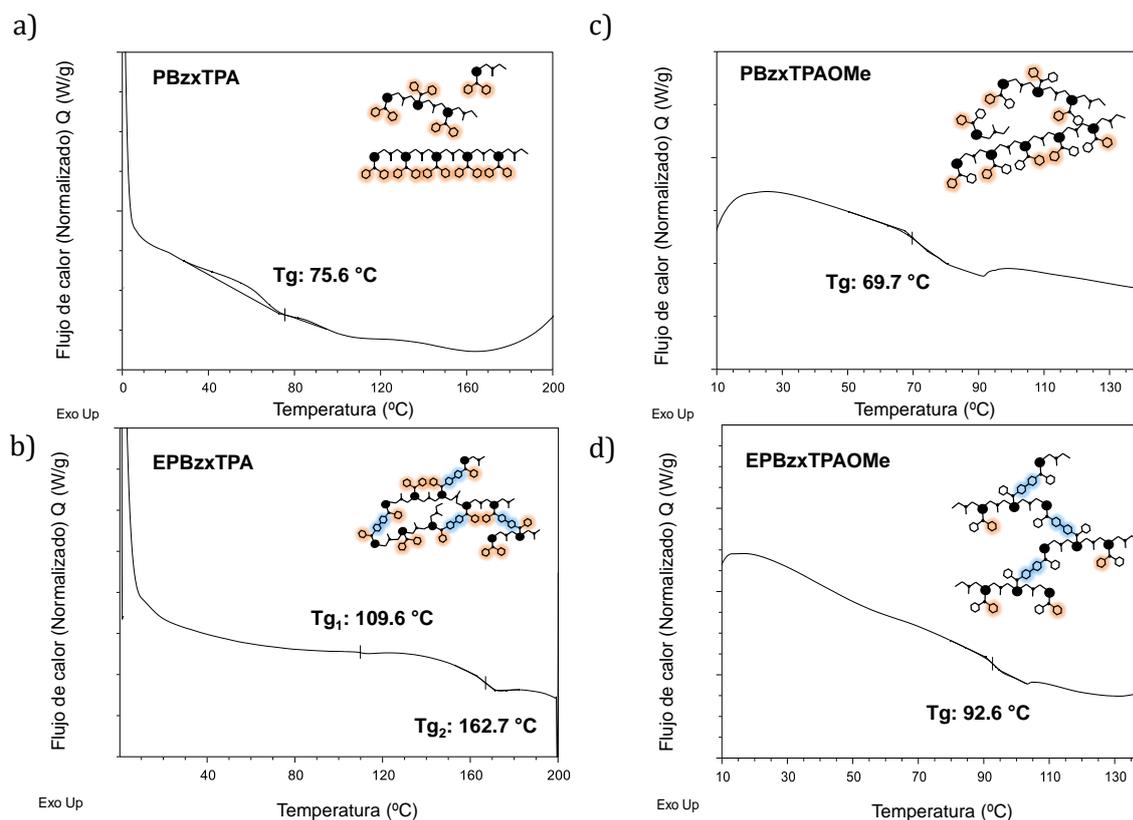


Figura 62. Análisis por DSC (Exo up) y su respectiva Tg de (a) **PBzxTPA**, (b) **EPBzxTPA**, (c) **PBzxTPAOMe** y (d) **EPBzxTPAOMe**.

Los materiales a estudio también fueron analizados mediante TGA la cual nos proporcionó el patrón de descomposición de cada uno de ellos. Típicamente, las benzoxazinas siguen una pauta común con una primera pérdida de peso sobre 300 °C relativa a la degradación de los enlaces amina seguida de otra entre 400 y 500 °C relacionada con el resto de la estructura (apartado 1.3). Los análisis por TGA verificaron que todos los materiales seguían esta pauta característica de las polibenzoxazinas. En la **Figura 63** (a), donde se representa el solapamiento de **PBzxTPA** frente al resultado de material derivado de su electrólisis **EPBzxTPA**, se observó que la temperatura de degradación al 5 % ($T_{d5\%}$) y al 10 % ($T_{d10\%}$) era mayor en la **EPBzxTPA** ($T_{d5\%} = 286$ °C y $T_{d10\%} = 359$ °C) que para **PBzxTPA** ($T_{d5\%} = 194$ °C y $T_{d10\%} = 251$ °C). También se observaron diferencias en el *char yield*, el cual pasa de un 0 % para la polibenzoxazina inicial (**PBzxTPA**) a un 35 % para el material presumiblemente entrecruzado tras la electrólisis (**EPBzxTPA**). Un *char yield* cercano al 30 % es habitual en polibenzoxazinas entrecruzadas derivadas de monómeros de bisbenzoxazina.⁶⁰ Estos valores están de acuerdo con un posible

entrecruzamiento ya que la matriz polimérica resultante de la electrólisis sería más difícil de descomponer dejando un *char yield* mayor debido a la mayor cantidad de enlaces covalentes C-C entre anillos aromáticos generados electroquímicamente. Sorprendentemente, la respuesta termogravimétrica de **PBzxTPAOMe** vs. **EPBzxTPAOMe** (Figura 63 (b)), mostraron un comportamiento inverso. El material obtenido tras el tratamiento electroquímico (**EPBzxTPAOMe**) resultó descomponer más rápidamente ($T_{d5\%} = 219\text{ °C}$ y $T_{d10\%} = 259\text{ °C}$) mostrando un *char yield* de 0 % a partir de, aproximadamente, 600 °C. En cambio, la **PBzxTPAOMe** tardaba más en descomponerse ($T_{d5\%} = 246\text{ °C}$ y $T_{d10\%} = 268\text{ °C}$) mostrando un *char yield* del 33 %. Tanto las electrólisis como los análisis termogravimétricos se realizaron por triplicado sin cambios en los resultados.

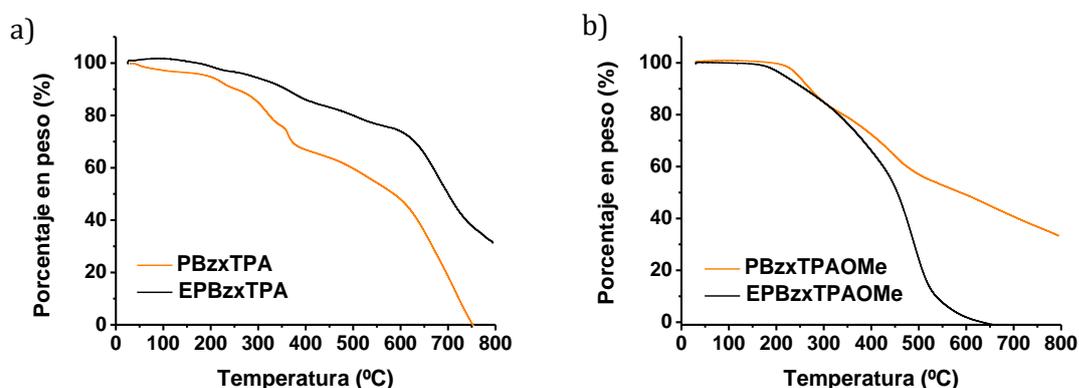


Figura 63. Solapamiento de la respuesta obtenida a partir de la TGA de (a) **PBzxTPA** frente a **EPBzxTPA** y de (b) **PBzxTPAOMe** frente a **EPBzxTPAOMe**.

Los cambios estructurales en los polímeros debidos a procesos de electrólisis se pueden analizar utilizando la medida del ángulo de contacto.¹⁸¹ Los cambios en las estructuras poliméricas generados mediante la aplicación de estímulos eléctricos se traduce en un cambio del valor del ángulo de contacto de las iniciales respecto a las electromodificadas, siendo las segundas mayores en disolventes diferentes. Conocido esto, se planteó hacer medidas de ángulo de contacto de nuestras polibenzoxazinas (**PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**) y los materiales resultantes de las electrólisis (**EPBzxTPA** y **EPBzxTPAOMe**) para comprobar si se producían variaciones. Para estudiar las diferencias de hidrofobicidad entre los materiales, se decidió depositar la polibenzoxazina en polvo sobre un vidrio y sobre el material polimérico depositar una gota de agua ultrapura de 4 μL . El reto en este tipo de

experimentos fue la deposición de los materiales poliméricos sobre el vidrio ya que las muestras electrolizadas no eran solubles en ningún disolvente descartando así técnicas de deposición como el *spin coating*. Debido a este inconveniente se buscó una alternativa validada en la bibliografía que consiste en pegar sobre el vidrio una cinta de doble cara y sobre ésta el polvo de polímero comprobando mediante un microscopio que la luz no traspasara el montaje.¹⁸² De esta manera se asegura la completa deposición del material sobre la cinta adhesiva. Se prepararon las 4 muestras, se depositó una gota de agua ultrapura de 4 μL y se realizaron las medidas por triplicado. En la **Figura 64** se muestran las fotografías de la gota de agua sobre la superficie de las polibenzoxazinas iniciales **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**. A simple vista se comprueba que la rugosidad de la superficie debido al método de preparación hacía difícil el cálculo del ángulo de contacto en ambos casos. A diferencia de las polibenzoxazinas iniciales cuando se intentó depositar la gota sobre **EPBzxTPA** y **EPBzxTPAOMe** resultó imposible que esta se mantuviera sobre la superficie del material resbalando a través de él o incluso volviendo a la aguja después de haberse depositado, como se muestra en la **Figura 65**. Estos resultados indicaron diferencias entre el material inicial y el sometido a electrólisis.

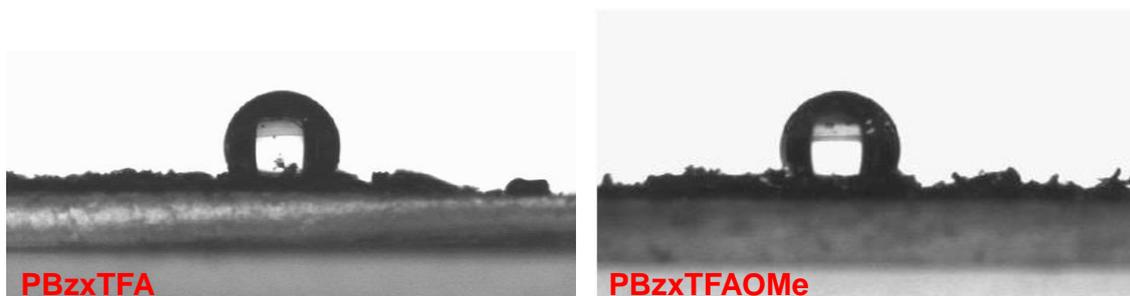


Figura 64. Micrografía de una gota de agua depositada sobre material de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**, respectivamente. Medidas realizadas en sala blanca tipo 10000(ISO7) a 22 °C, gota de agua ultrapura de 4 μL a una velocidad de 1484 $\mu\text{L}/\text{min}$.

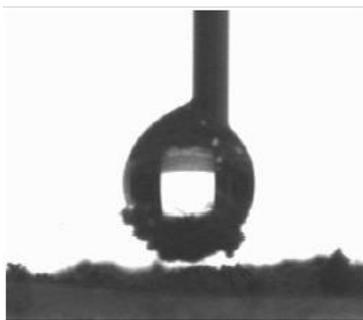


Figura 65. Micrografía de una gota de agua repelida por el material **EPBzxTPA**. Medidas realizadas en sala blanca tipo 10000(ISO7) a 22 °C, gota de agua ultrapura de 4 μ L a una velocidad de 1484 μ L/min.

3.3.1.4. Estudio electroquímico de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**

Ambas polibenzoxazinas **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** se analizaron mediante la técnica electroquímica con el fin de comprobar que intermedios capaces de absorber en el rango del UV-visible se formaban al aplicar potenciales positivos, siguiendo la misma estrategia llevada a cabo en los apartados anteriores. Una disolución de 10 mM de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe** en acetonitrilo-tolueno (1:4) conteniendo 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte se analizó aplicando potenciales referentes al conjunto de potenciales que engloban la primera transferencia electrónica, a 1.20 V vs. SCE para **PBzxTPA** (**Figura 66**) y 1.00 V vs. SCE para **PBzxTPAOMe** (**Figura 67 (a)**). Suponiendo ciclaciones intramoleculares tipo carbazol debido a la posesión del grupo metoxilo, éste último se analizó también a 1.50 V vs. SCE (**Figura 67 (b)**).

El espectro de absorbancia registrado de la polibenzoxazina **PBzxTPA** al aplicar un potencial de 1.20 V vs. SCE mostró dos máximos a 458 nm y 650 nm (**Figura 66**). Estas absorbancias se asociaron a intermedios derivados de los acoplamientos C-C entre los fenilos reactivos como cationes radicales o dicaciones de estructuras poliméricas reticuladas. En concreto, la longitud de onda a 458 nm podría ajustarse al catión radical del dímero sigma (**D-PBzxTPA⁺**) debido a la cercanía con el dímero de **TPBOH⁺** a 482 nm (apartado 3.1.3.4, **Figura 38**).

Por otro lado, en el espectro de la polibenzoxazina **PBzxTPAOMe**, en la **Figura 67** (a), tras someterla a un potencial de 1.00 V vs. SCE, aparecieron dos máximos a 465 y 604 nm de forma predominante. Comparativamente con la molécula **M1** (**Esquema 42**), el máximo a 604 nm se asoció al catión radical de las partes electroactivas presentes en la estructura polimérica de **PBzxTPAOMe**. La formación de **PBzxTPAOMe^{•+}** se asumió como el paso previo al acoplamiento C-C entre los fenilos libres de los derivados de **TPA**, por tanto, el máximo de absorbancia a 604 nm soportaba la reticulación obtenida a través de la electrólisis (**Esquema 51**).

En la **Figura 67** (b) se representa el espectro UV-visible de la disolución de **PBzxTPAOMe** al aplicar potenciales anódicos por encima de la segunda transferencia electrónica (1.50 V vs. SCE) obteniendo dos nuevos máximos a 554 nm y 782 nm. Estas longitudes de onda, comparativamente con **M1** (**Esquema 43**), harían referencia al catión radical del derivado de *N*-fenilcarbazol (**PBzxCbzOMe^{•+}**) y el dicatión del dímero correspondiente (**D-PBzxCbzOMe²⁺**), respectivamente. En el **Esquema 51** se representa de forma esquemática ambos procesos.

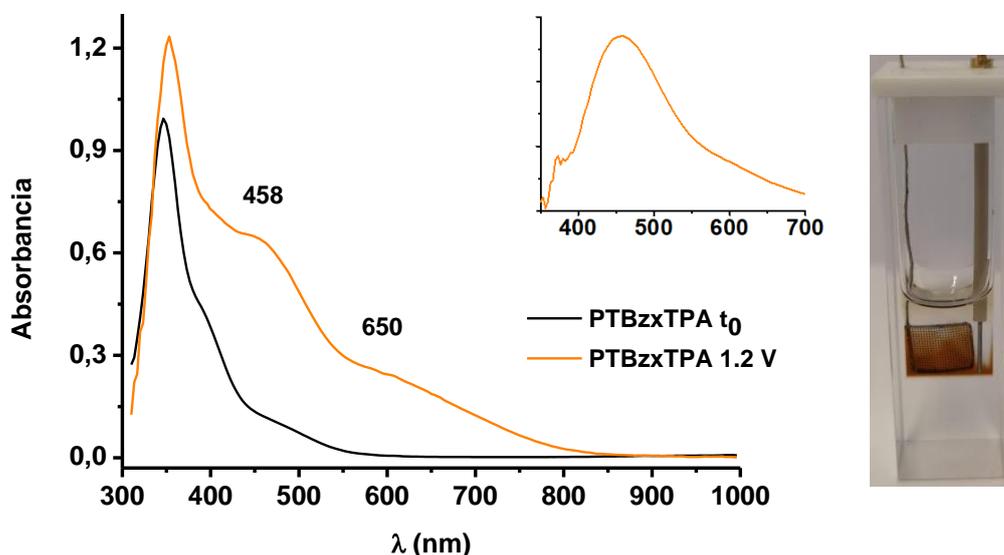


Figura 66. Espectro de UV-visible de una disolución de 10 mM de **PBzxTPA** en acetonitrilo-tolueno (1:4) conteniendo 0.1 M de TBAPF₆: inicial y al aplicarle un potencial de 1.20 V vs. SCE ambos durante 180 s. A la derecha imagen de la disolución oxidada a 1.20 V vs. SCE.

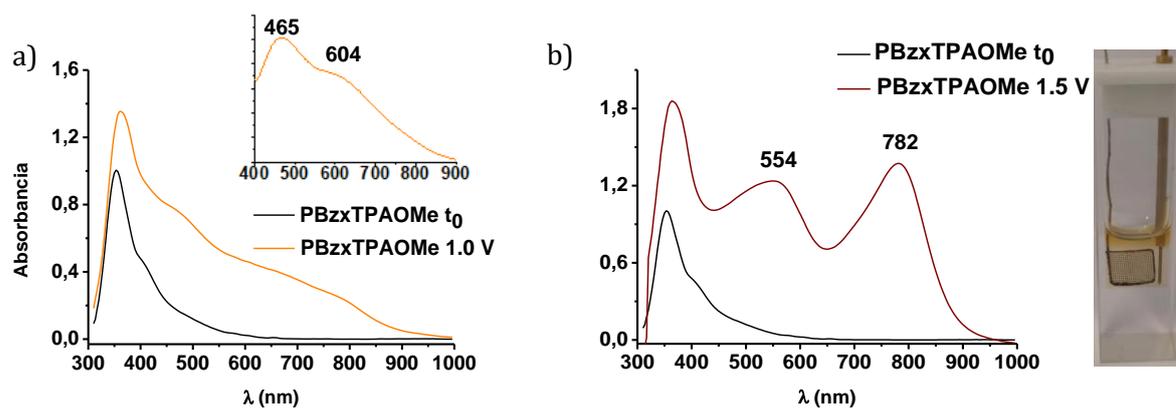
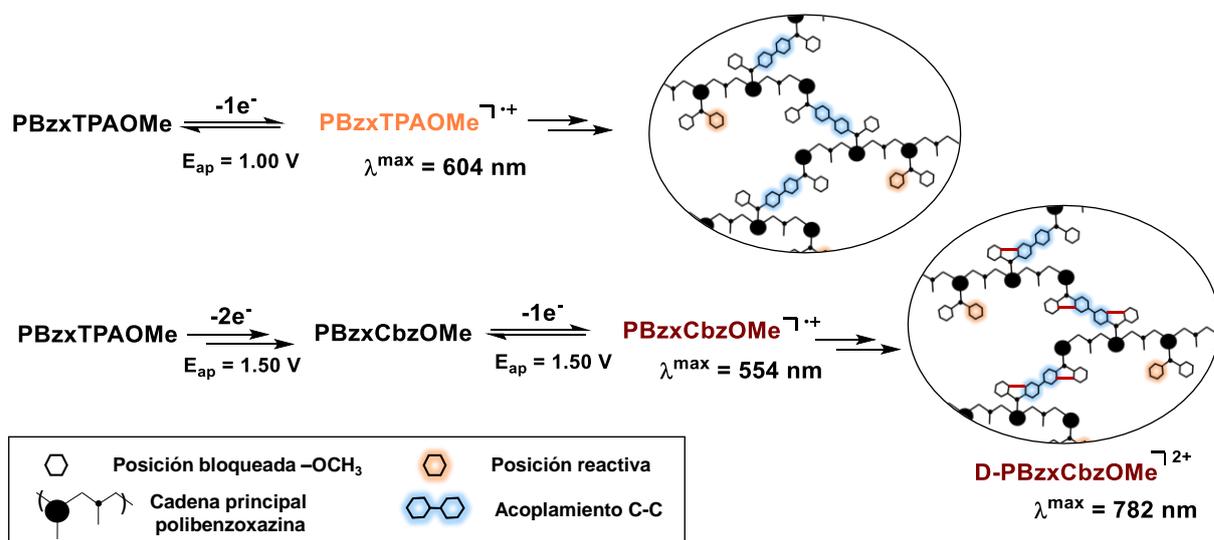


Figura 67. Espectro UV-visible de una disolución 10 mM de **PBzxTPAOMe** en acetonitrilo-tolueno (1:4) conteniendo 0.1 M de TBAPF_6 como electrolito soporte a un potencial aplicado de (a) 1.00 V y (b) 1.50 V vs. SCE. A la derecha se presenta la celda de espectroelectroquímica y su coloración a causa de los procesos oxidativas a 1.00V.



Esquema 51. Proceso de entrecruzamiento de la polibenzoxazina **PBzxTPAOMe** según el potencial aplicado y la representación esquemática de los intermedios electrocromáticos que se detectan mediante espectroelectroquímica.

La similitud de las longitudes de onda que aparecen en los espectros UV-visible tras aplicar potencial obtenidas en este apartado para ambas polibenzoxazinas, comparadas con las obtenidas para las moléculas electroactivas estudiadas anteriormente, cuyos productos diméricos han podido ser detectados y/o aislados, se puede interpretar como una prueba más de la formación de enlaces covalentes entre cadenas poliméricas al aplicar estímulos eléctricos en disolución. En general, para cada uno de los estudios realizados, parece que la **PBzxTPA** genera un

entrecruzamiento más efectivo frente a **PBzxTPAOMe** como se esperaría debido al mayor número de posiciones reactivas. Sin embargo, la aplicación de potenciales más positivos en el sistema polimérico de **PBzxTPAOMe** podría conducir, de la misma manera, a la formación de dímeros a partir de los *N*-fenilcarbazoles generados en su estructura.

Finalmente, el proceso de entrecruzamiento en disolución de las polibenzoxazinas electroactivas fue estudiado por métodos computacionales para obtener las geometrías más probables tomando como modelos trímeros tanto de **PBzxTPA** como de **PBzxTPAOMe**. Las estructuras iniciales fueron sometidas a simulaciones dinámicas moleculares y cálculos de DFT (teoría del funcional de la densidad) cuyos parámetros se ajustaban a un cubo de disolvente de tolueno, mimetizando todo lo posible las condiciones experimentales de las electrólisis (acetonitrilo-tolueno (1:4)).

A partir de los trímeros lineales optimizados mediante métodos cuánticos (QM) (Anexo, **Figura 141**) se realizaron las simulaciones de dinámica molecular. De estas se obtuvo que las estructuras de menor energía de ambos trímeros representaban un plegamiento sobre la cadena principal de las polibenzoxazinas impulsado por enlaces de hidrógeno (OH \cdots N) como consecuencia de factores entrópicos. La **Figura 68** muestra las disposiciones preferentes según las simulaciones de dinámica molecular para cada trímero. (Ver anexo, **Tabla 4** y **Figura 142** para más información)

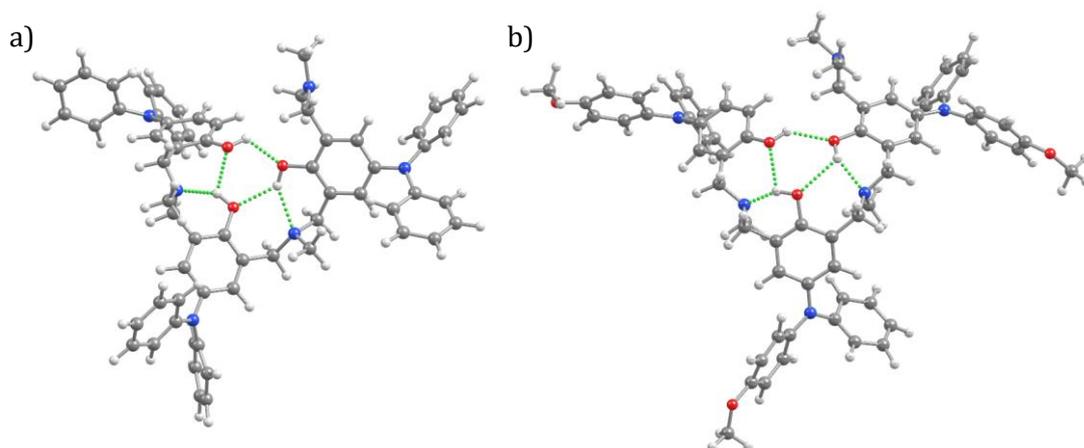


Figura 68. Estructuras de los trímeros con mayor población en las simulaciones de (a) **PBzxTPA** y (b) **PBzxTPAOMe**.

Las geometrías representadas en la **Figura 68** disponen las difenilaminas con capacidad electrodimenzable expuestas al disolvente, y, por tanto, a otros trímeros favoreciendo la posibilidad de entrecruzamientos intermoleculares. Además, estas difenilaminas que forman parte de un mismo trímero se encuentran suficientemente lejos para no formar dimerizaciones intramoleculares que bloquearían posiciones hábiles para el entrecruzamiento de cadenas poliméricas distintas. También se realizaron cálculos por métodos cuánticos para determinar las posiciones más favorables para la dimerización usando los trímeros oxidados de ambos sistemas mostrando que las geometrías no varían respecto de los no oxidados (Anexo, **Figura 143**). La densidad de espín se encontraba deslocalizada en los anillos aromáticos siendo la posición *para* de los anillos sustituidos con el grupo metoxilo la de mayor valor de densidad.

Por esto, el modelo del trímero de **PBzxTPAOMe** dimerizado se usó como punto de partida en las simulaciones moleculares dinámicas y se optimizó su geometría mediante cálculos de DFT. De este modo, se obtuvo la estructura más probable que se representa en la **Figura 69**. Este dímero presenta, de nuevo, una configuración donde la cadena principal de la polibenzoxazina se agrupa formando enlaces de hidrógeno y los grupos reactivos interaccionan con el disolvente. Esta configuración posibilita más reacciones de dimerización intermoleculares favoreciendo el entrecruzamiento. Sin embargo, algunos grupos difenilamina de los dos trímeros

covalentemente unidos quedaban en posiciones que podrían posibilitar una segunda dimerización intramolecular.

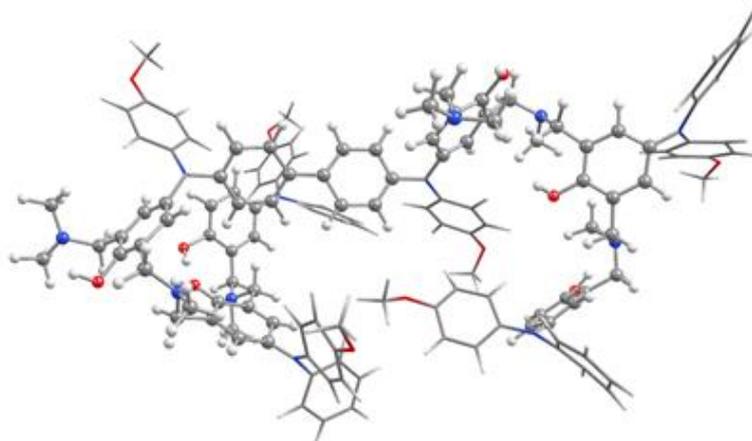


Figura 69. Estructura optimizada más probable de la molécula resultante del enlace intermolecular entre dos trímeros de **PBzxTPAOMe**.

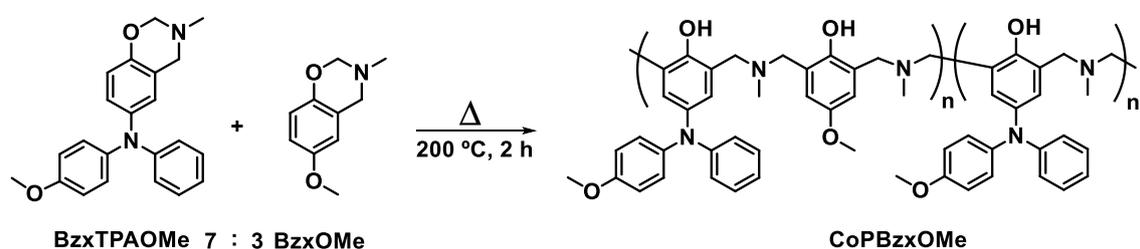
Estos resultados respaldan la hipótesis de un entrecruzamiento de distintas cadenas poliméricas durante la electrólisis en disolución. La disposición preferente de los fenilos reactivos hacia el seno de la disolución debido a los enlaces de hidrogeno que pliegan las cadenas no evita, incluso favorece, que los acoplamiento C-C intermoleculares puedan llevarse a cabo.

3.3.2. Copolibenzoxazina electroactiva derivada de BzxTPAOMe y BzxOMe (CoPBzxOMe)

Establecida en el apartado anterior la capacidad de entrecruzamiento de la **PBzxTPAOMe** donde todas las unidades monoméricas presentan grupos electroactivos, se analizará el comportamiento electroquímico de un copolímero formado por unidades de benzoxazinas electroactivas **OMeTPAOMe** (**BzxTPAOMe**, electrodimerizable) con potencial capacidad de entrecruzamiento y no reticulantes en el rango de potencial aplicado (**BzxOMe**). Con la preparación de esta copolibenzoxazina se pretendía estudiar la posibilidad de reticulación del polímero resultante disminuyendo el número de unidades electroactivas incorporadas en su

esqueleto utilizando, además, un monómero precursor con una síntesis más sencilla y un menor precio del material final.

En el **Esquema 52** se describe la síntesis de la copolibenzoxazina diseñada para abordar este estudio. Ambas benzoxazinas han sido descritas anteriormente. Primero, se estudió la ratio óptima entre la benzoxazina electroactiva **BzxTPAOMe** y la **BzxOMe** (ratios comprobados de 7:3 frente a 5:5 de **BzxTPAOMe**:**BzxOMe**, respectivamente). Los resultados mostraron que el aumento en la cantidad de **BzxOMe** en el proceso de síntesis de la copolibenzoxazina induce a una mayor insolubilidad del material obtenido, imposibilitando así tanto los análisis electroquímicos como la aplicación de algunas técnicas de caracterización. Finalmente, la ratio óptima fue una proporción 7:3 debido a la solubilidad del copolímero resultante. La polimerización térmica por apertura de anillo a 200 °C de la mezcla de ambas benzoxazinas sin disolventes se monitorizó mediante resonancia magnética nuclear de protón. Pasadas 2 horas, el espectro ya no mostraba los singletes característicos de los metilenos de los anillos de oxazina de **BzxOMe** y **BzxTPAOMe**, y en cambio mostraba señales amplias solapadas derivadas del entramado polimérico de **CoPBzxOMe**.



Esquema 52. Síntesis térmica del copolímero de benzoxazina **CoPBzxOMe**.

El copolímero fue analizado mediante GPC (THF como eluyente) y se obtuvo una distribución de pesos moleculares cuyos picos se justaban a una M_n de 2805 g/mol y M_w de 10980 g/mol (apartado 8). Estos datos de M_n y M_w son superiores a los obtenidos para la polibenzoxazina pura **PBzxTPAOMe**, compuesto mayoritario en esta mezcla. Esto puede ser debido a la mayor capacidad de polimerización de **BzxOMe** de menor tamaño, generando cadenas de mayor peso y mayor longitud.

A continuación, se procedió a establecer el comportamiento electroquímico de la copolibenzoxazina utilizando técnicas de voltamperometría cíclica y electrólisis a potencial controlado.

3.3.2.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica de CoPBzxOMe

La **Figura 70** muestra el comportamiento electroquímico del copolímero **CoPBzxOMe** en una disolución de 3 mM en acetonitrilo-tolueno (1:4) con 0.1 M de TBAPF₆. El cálculo aproximado de la concentración se determinó a partir del valor de Mn (2805 g/mol) del pico mayoritario del elugrama de la GPC (apartado 8). La línea discontinua de la **Figura 70** corresponde al VC de **CoPBzxOMe** inicial. En la misma se pueden distinguir 3 picos anódicos a unos potenciales de $E_{pa,1} = 0.67$ V, $E_{pa,2} = 0.97$ V, y $E_{pa,3} = 1.47$ V vs. SCE, respectivamente. La presencia del primer pico de oxidación, al igual que en los polímeros previamente estudiados correspondía a la presencia de grupos OH de las resinas fenólicas desprotonadas o debido a la formación de enlaces de hidrógeno. La valoración de la muestra con una disolución ácida (HClO₄) en acetonitrilo-tolueno (1:4) y sal de fondo permitió la protonación de estos grupos o limitó los enlaces de hidrógeno al añadir un equivalente (**Figura 70**, línea continua), y por tanto la desaparición del primer pico de oxidación ($E_{pa,1} = 0.67$ V). Además, en este caso la respuesta voltamperométrica mostró la reversibilidad de la primera onda de oxidación asociada a la formación del catión radical de las unidades de **OMeTPAOH** presentes en la estructura ($E_{pa,2} = 0.97$ V y $E_{pc,2} = 0.70$ V vs. SCE). Finalmente, la onda irreversible a 1.47 V vs. SCE puede atribuirse a la formación del dicatión de **OMeTPAOH** que conduciría a la formación de derivados de *N*-fenilcarbazol. Para comprobar si el copolímero sintetizado podría sufrir entrecruzamientos a partir de la aplicación de estímulos eléctricos se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado.

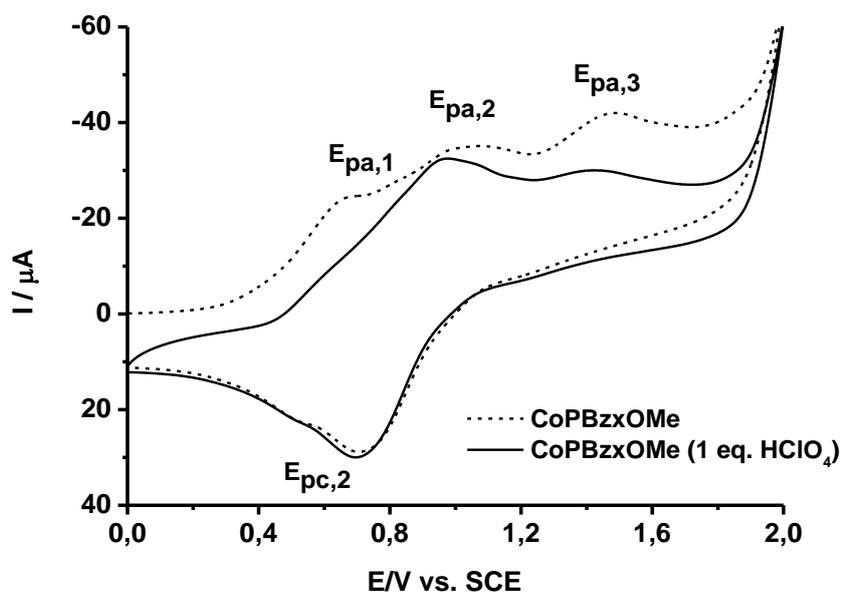


Figura 70. Voltamperograma cíclico de una disolución 3 mM de **CoPBzxOMe** en acetonitrilo-tolueno (1:4) con 0.1 M de TBAPF₆ a 0.5 V/s de velocidad de barrido. Línea discontinua VC inicial y la línea continua VC después del tratamiento con ácido perclórico.

3.3.2.2. Electrólisis a potencial controlado de CoPBzxOMe

Para realizar este estudio tanto la instrumentación electroquímica como las condiciones de electrólisis fueron modificadas respecto a las anteriormente descritas para las polibenzoxazinas (**PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**). El montaje utilizado para llevar a cabo la electrólisis a potencial controlado se muestra en la **Figura 71**. Este cambio se realizó para aumentar las posibilidades de entrecruzamiento ya que en este caso se disponía en la estructura polimérica de menos puntos electrodimenzables.

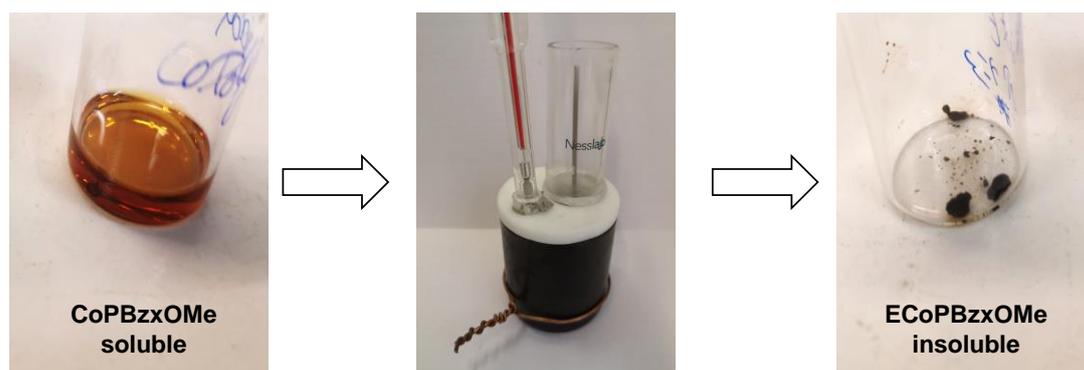
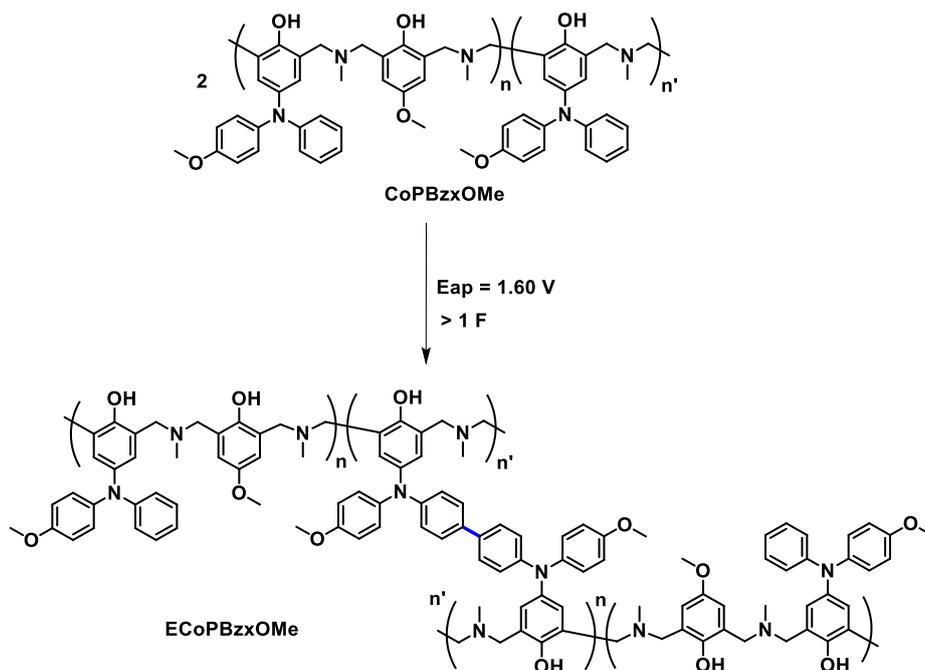


Figura 71. Montaje y etapas que indican el proceso de electrólisis donde la **CoPBzxOMe** inicial se encuentra disuelta en acetonitrilo-tolueno (1:4) al 0.1 M de TBAPF₆, y pasados aproximadamente 6 F en una celda carbono vítreo se obtiene un sólido **ECoPBzxOMe** insoluble en el disolvente de partida.

En esta celda electroquímica de carbono vítreo se introdujeron 20 mL de una disolución de acetonitrilo-tolueno (1:4) con una concentración 0.1 M de electrolito soporte (TBAPF₆) donde previamente se habían disuelto 61 mg de copolibenzoxazina. La muestra fue electrolizada aplicando un potencial de 1.60 V vs. SCE. En este caso se decidió aplicar un potencial 400 mV más positivos que el valor correspondiente a la primera transferencia electrónica para favorecer el proceso de oxidación de la muestra. El hecho de que ésto pudiera englobar la segunda transferencia electrónica, que conduciría a la formación del *N*-fenilcarbazol, no supondría ningún problema ya que los procesos de oxidación asociados, en el caso de que ocurrieran, podrían dar lugar a acoplamiento C-C entre las moléculas de **OMeCbzPhOH** formadas en la copolibenzoxazina.

Teniendo en cuenta que no se conocen las unidades exactas de trifenilamina electroactivas presentes en cada cadena de la matriz polimérica, se procedió a realizar una electrólisis exhaustiva de la muestra. Esto significaba que el proceso de oxidación electroquímico se detuvo cuando el valor final de la intensidad era un 10% de la intensidad total inicialmente determinada pasando aproximadamente 6 F. Como se muestra en la **Figura 71**, al final del proceso se obtuvo un sólido insoluble que precipitó en el fondo de la celda. El hecho de que el copolímero inicial fuera soluble y, que, al aplicar potencial, éste se volviera insoluble estaría de acuerdo con un entrecruzamiento de las cadenas que modificaría sus propiedades (**Esquema 53**).



Esquema 53. Reacción propuesta que ocurre durante el proceso de electrólisis de **CoPBzxOMe** en acetonitrilo-tolueno (1:4) con 0.1 M de sal de fondo (TBAPF₆), aplicando un potencial constante de 1.60 V vs. SCE. Asumiendo únicamente entrecruzamiento por dimerización de trifenilaminas.

La insolubilidad del material final obtenido, **ECoPBzxOMe**, acotó a FT-IR, DSC y TGA las técnicas utilizadas para identificar cambios entre la matriz polimérica inicial (**CoPBzxOMe**) y la sometida al proceso de electrólisis (**ECoPBzxOMe**). La **Figura 72** muestra las diferencias en el espectro de infrarrojo entre la **CoPBzxOMe** inicial y la obtenida tras la electrólisis **ECoPBzxOMe**. En la **Figura 72** (a) destaca la disminución de la intensidad de la zona de los CH alifáticos en el espectro de **ECoPBzxOMe**. Ampliando la zona de las frecuencias más bajas, **Figura 72** (b), se ven similitudes entre ambos materiales propias de las polibenzoxazinas entre 1550 y 1400 cm⁻¹, un pico a 1238 cm⁻¹ y otro a 1030 cm⁻¹. Sin embargo, en la zona donde se muestra el patrón de picos vibracionales dependiendo de la sustitución de los bencenos se vieron diferencias claras predominando un pico a 837 cm⁻¹ para **ECoPBzxOMe** y 4 picos de intensidad parecida para **CoPBzxOMe**. Esto podría indicar la diferente sustitución de los fenilos en cada material al haberse formado enlaces covalentes mediante estímulos eléctricos.

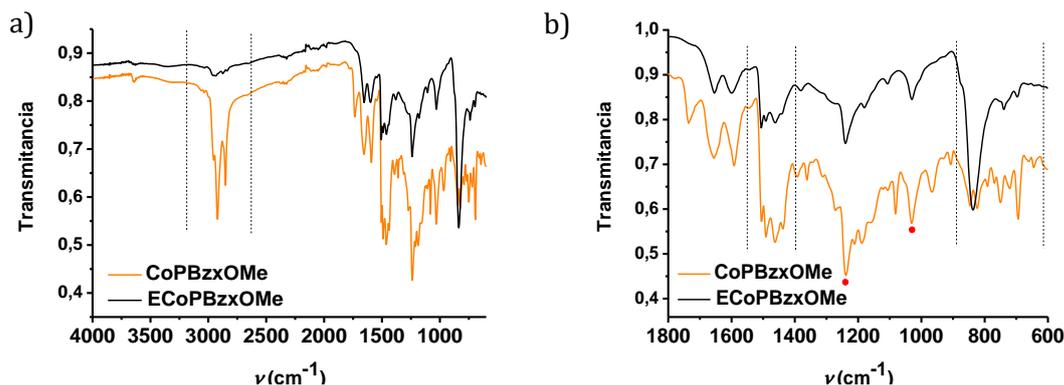


Figura 72. Solapamiento de los espectros de infrarrojo de la muestra polimérica inicial (**CoPBzxOMe**) y el producto resultante de la electrólisis a 1.60 V vs. SCE (**ECoPBzxOMe**); (a) espectro completo y (b) ampliación entre 1800 y 600 cm^{-1} .

También observamos cambios evidentes entre la copolibenzoxazina inicial y su derivado de la electrólisis cuando se analizaron mediante DSC. En la **Figura 73** (a) referente a **CoPBzxOMe** observamos que presentaba una temperatura de transición vítrea a 63.8 °C, sin embargo, el copolímero **ECoPBzxOMe** (**Figura 73** (b)) no mostraba ningún tipo de respuesta frente a la aplicación de calor hasta 140 °C (a temperaturas mayores empezaban eventos de descomposición como mostrará la TGA más adelante). Estos resultados podrían atribuirse a un aumento de la reticulación de la estructura polimérica que impediría la movilidad de las cadenas y generaría un material tipo termoset infusible, y por tanto, que no presenta Tg.

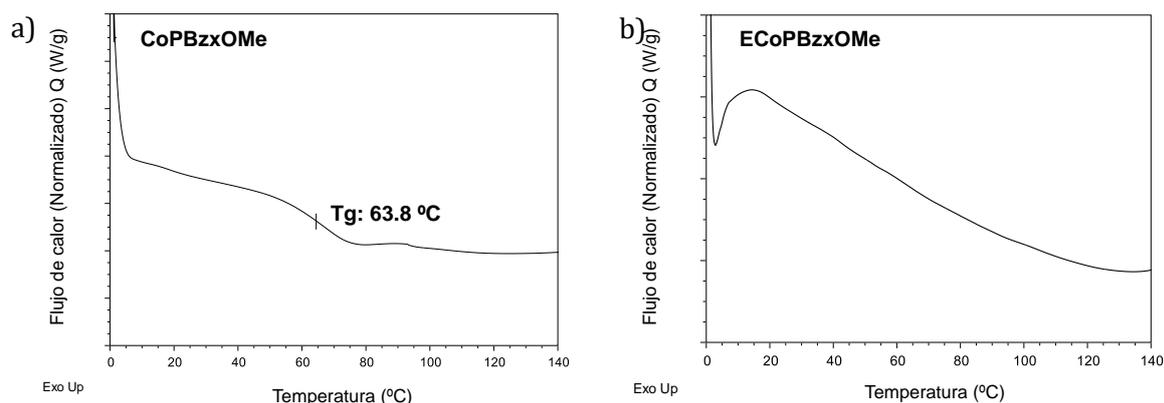


Figura 73. Análisis por DSC (Exo up) de (a) **CoPBzxOMe** y (b) **ECoPBzxOMe**.

Con estos primeros resultados podemos concluir que la copolimerización de **BzxTPAOMe** y **BzxOMe** genera un material de mayor peso molecular que parece entrecruzarse mediante estímulos eléctricos generando termosets. Este efecto debe de estar relacionado con la composición de las cadenas y su longitud.

Finalmente, se estudió el patrón de degradación de ambas polibenzoxazinas (**CoPBzxOMe** y **ECoPBzxOMe**) hasta 700 °C. En la **Figura 74** vemos que **CoPBzxOMe** mostraba un comportamiento similar al resto de polibenzoxazinas (apartado 1.3) con un patrón de descomposición en 2 etapas y un *char yield* del 38 %. Las temperaturas de descomposición al 5 y al 10 % del peso para **CoPBzxOMe** fueron de $T_{d5\%} = 253$ y $T_{d10\%} = 269$ °C, respectivamente, valores menores que para el material insoluble obtenido de la electrólisis (**ECoPBzxOMe**) con una $T_{d5\%} = 265$ °C y $T_{d10\%} = 317$ °C. Aparte, esta última mostró un comportamiento distinto con un *char yield* del 81 %. Estos valores indicarían que la copolibenzoxazina **ECoPBzxOMe** sometida a estímulos eléctricos da lugar a un material de elevada estabilidad, muy probablemente debido al alto entrecruzamiento entre las cadenas largas del polímero inicial.

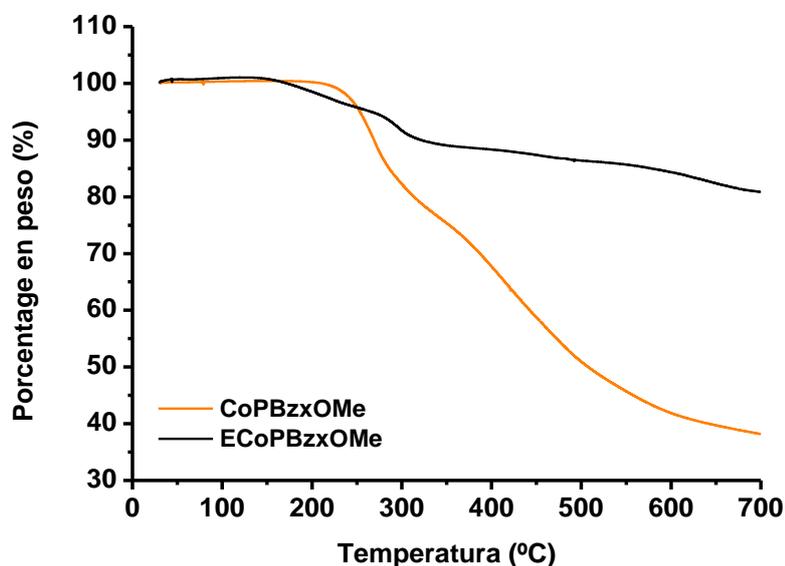


Figura 74. Termograma del análisis por TGA de **CoPBzxOMe** y el material obtenido de la electrólisis **ECoPBzxOMe**.

3.3.2.3. Estudio espectroelectroquímico de CoPBzxOMe

Estudios espectroelectroquímicos se llevaron a cabo con la finalidad de determinar los intermedios generados a partir de la oxidación de la copolibenzoxazina **CoPBzxOMe**. La **Figura 75** muestra la aparición de diferentes máximos de absorción en el espectro UV-visible al aplicar potenciales de oxidación de 1.20 V vs. SCE (línea naranja, primera transferencia electrónica), y 1.80 V vs. SCE (línea roja, segunda transferencia electrónica) a la muestra de **CoPBzxOMe**. En ambos casos apareció un máximo de absorción sobre 524 nm asociado a la formación del catión radical de las unidades de *N*-fenilcarbazol generadas en el proceso de oxidación (**CoPBzxOMe-Cbz^{•+}**). Además, el espectro correspondiente al proceso de oxidación a 1.20 V, mostró la presencia de dos nuevos máximos de absorbancia a 693 y 795 nm. El primero podría corresponder a la formación de los intermedios derivados del acoplamiento C-C entre los fenilos (**D-CoPBzxOMe²⁺**), y el segundo a intermedios diméricos derivados de los *N*-fenilcarbazoles generados a dicho potencial (**D-CoPBzxOMe-Cbz²⁺**) (**Esquema 54**). Al aplicar un potencial de 1.80 V, aparece un pico de absorbancia centrado a 768 nm que puede ser el resultado del solapamiento de las dos anteriores (**Esquema 54**). Estos valores se ajustan a los obtenidos para **PBzxTPAOMe** (apartado 3.3.1.4). Además, al aplicar un potencial de oxidación mayor (al pasar de 1.20 V a 1.80 V vs. SCE) se observa el aumento del valor de la absorbancia del pico a 524nm. Este hecho indicaría una mayor concentración de cationes radicales del derivado de *N*-fenilcarbazol formado (**CoPBzxOMe-Cbz**). Los resultados descritos en la **Figura 75** apoyan los resultados previamente obtenidos tanto por voltamperometría cíclica como por electrólisis confirmando la presencia de los intermedios redox que dan lugar a procesos de entrecruzamiento a través de enlaces covalentes C-C de los fenilos libres. Por tanto, los estudios espectroelectroquímicos revelan dos opciones de formación de enlaces C-C electroinducidos: (1) a través de las difenilaminas con un grupo metoxilo que forman parte de la estructura de **CoPBzxOMe**, o (2) a partir del carbazol generado a partir del dicatión de la difenilamina inicial y su posterior ciclación intramolecular (**Esquema 54**).

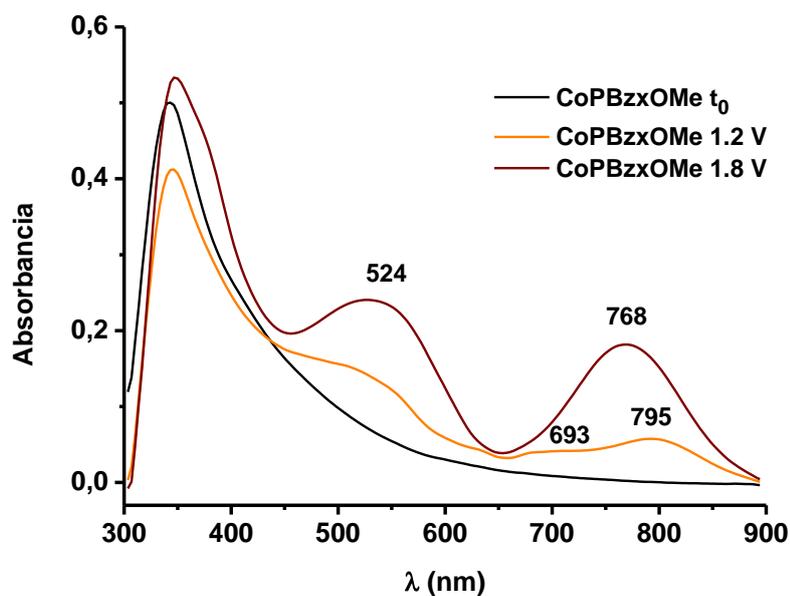
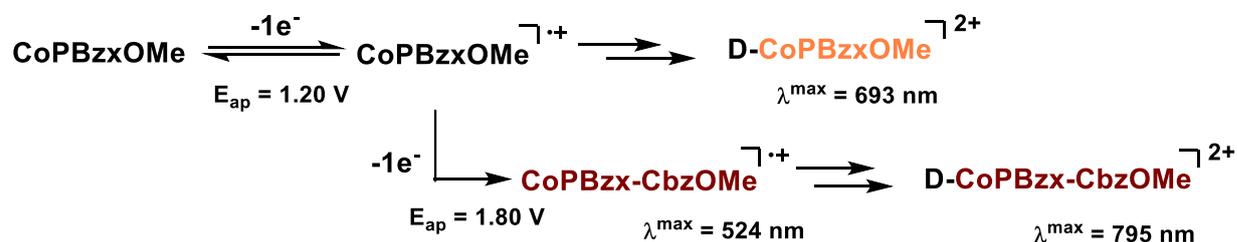


Figura 75. Espectro en el rango UV-visible de una disolución 3 mM de **CoPBzxOMe** en acetonitrilo-tolueno (1:4) con 0.1 M de TBAPF₆: inicial, al aplicarle un potencial de 1.20 V durante 430 s y 1.80 V vs. SCE durante 180 s.



Esquema 54. Propuesta de formación de los intermedios con capacidad de absorber en el UV-visible generados por oxidación y detectados mediante el análisis espectroelectroquímico de **CoPBzxOMe** a varios potenciales anódicos.

3.3.3. Polibenzoxazina electroactiva derivada de CbzPhOH (PBzxCbz)

Los experimentos electroquímicos realizados (voltamperometría cíclica, electrólisis a potencial controlado y espectroelectroquímica) sugieren que los derivados de **TPA**, presentes en las cadenas de polibenzoxazina, en función del potencial aplicado, las condiciones experimentales y la naturaleza de los intermedios catiónicos formados pueden transformarse en grupos electroactivos derivados de *N*-fenilcarbazol (apartados 3.1.5, 3.3.1.4, 3.3.2.3). Es conocido que las reacciones de acoplamiento C-C a partir de la estructura electroactiva derivada del *N*-fenilcarbazol resultan más rápidas y eficientes que a partir de los correspondientes derivados de trifenilamina.¹⁰⁷ Se ha comprobado en este trabajo que las polibenzoxazinas que contienen el grupo metoxilo en la unidad de trifenilamina (**PBzxTPAOMe** y **CoPBzxOMe**) siempre generan intermedios diméricos electrocrómicos derivados de los acoplamientos C-C entre los *N*-fenilcarbazoles formados durante la oxidación. En este punto, se diseñó la **PBzxCbz**, a partir del grupo electroactivo ya estudiado **CbzPhOH** (Figura 76), con el objetivo de conocer la reactividad que tendría una polibenzoxazina con un derivado de *N*-fenilcarbazol incorporado inicialmente en su estructura. Esta polibenzoxazina, aparte de poseer el grupo carbazol más reactivo, tiene las dos posiciones electroreactivas en *para* libres que favorecerían el proceso de reticulación.

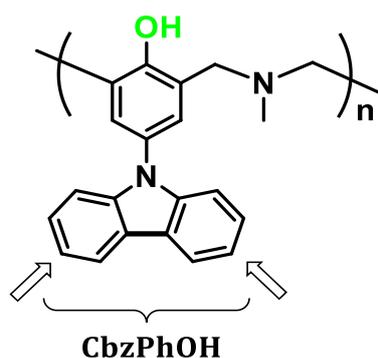
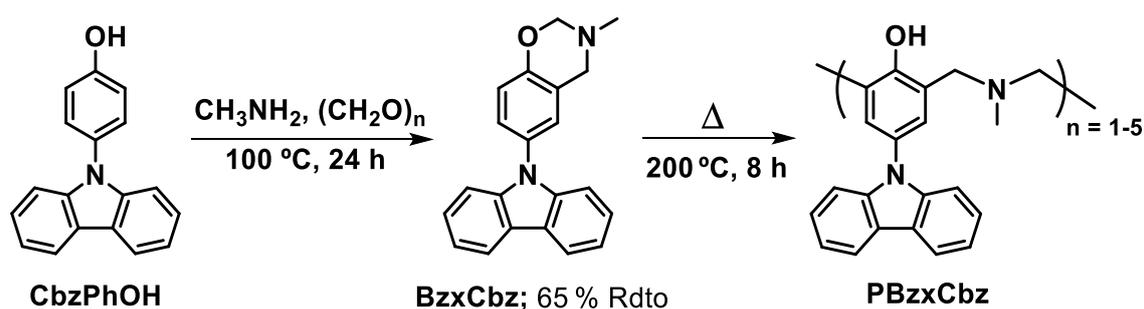


Figura 76. Estructura de la polibenzoxazina electroactiva **PBzxCbz**.

3.3.3.1. Síntesis de la polibenzoxazina **PBzxCbz**

Previamente a la preparación del polímero **PBzxCbz** se sintetizó la benzoxazina **BzxCbz** a partir de la molécula **CbzPhOH** obtenida anteriormente (apartado 3.1.6.1). El procedimiento experimental consistió en mezclar un exceso de

metilamina y paraformaldehído con **CbzPhOH** (**Esquema 55**) y calentar la mezcla a 100 °C manteniendo una agitación constante para favorecer la interacción en ausencia de disolvente. De este procedimiento se obtuvo la benzoxazina **BzxCbz** con un rendimiento del 65 %. El seguimiento de la reacción, como en casos anteriores, se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón monitorizando la aparición de los metilenos que conforman el anillo de oxazina. Una vez obtenida la **BzxCbz**, al tratarse de una molécula no descrita, su elucidación estructural se realizó utilizando ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, punto de fusión, FT-IR y HR-ESI-MS. Por otro lado, esta benzoxazina se analizó por DSC para obtener la temperatura a la cual se inicia su polimerización térmica. Conocida esta temperatura, el polímero electroactivo derivado del *N*-fenilcarbazol **PBzxCbz** (sólido amarillo) se obtuvo calentando la benzoxazina (**BzxCbz**) a 200 °C durante 8 horas (seguimiento por ^1H -RMN). El tiempo requerido para la polimerización en este caso es mayor que en el resto de polibenzoxazinas que precisaban de 2 horas para su completa polimerización. Una posible explicación es un aumento cercano a los 30 °C de la temperatura máxima de polimerización obtenido para la **BzxCbz** en el análisis por DSC. La caracterización del producto polimérico se llevó a cabo utilizando técnicas de análisis térmico como DSC y TGA, y también por FT-IR. Toda la información de espectros queda recogida en el apartado 8. La cromatografía de permeación en gel de la polibenzoxazina en THF mostró que el polímero constaba de una distribución mayoritaria de 5 unidades monoméricas (anexo 7.1.2).



Esquema 55. Síntesis de **BzxCbz** y de la polibenzoxazina **PBzxCbz**.

3.3.3.2. Estudio mediante voltamperometría cíclica de **PBzxCbz**

La respuesta voltamperométrica para una disolución de 8 mM de **PBzxCbz** en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF_6 como electrolito soporte y a una

velocidad de barrido de 0.5 V/s se representa en la **Figura 77**. El voltamperograma cíclico mostró dos ondas parcialmente reversibles, una primera a potenciales de $E_{pa,1} = 1.30$ V y $E_{pc,1} = 1.06$ V vs. SCE y una segunda con unos valores de $E_{pa,2} = 1.40$ V y $E_{pc,2} = 1.16$ V vs. SCE.

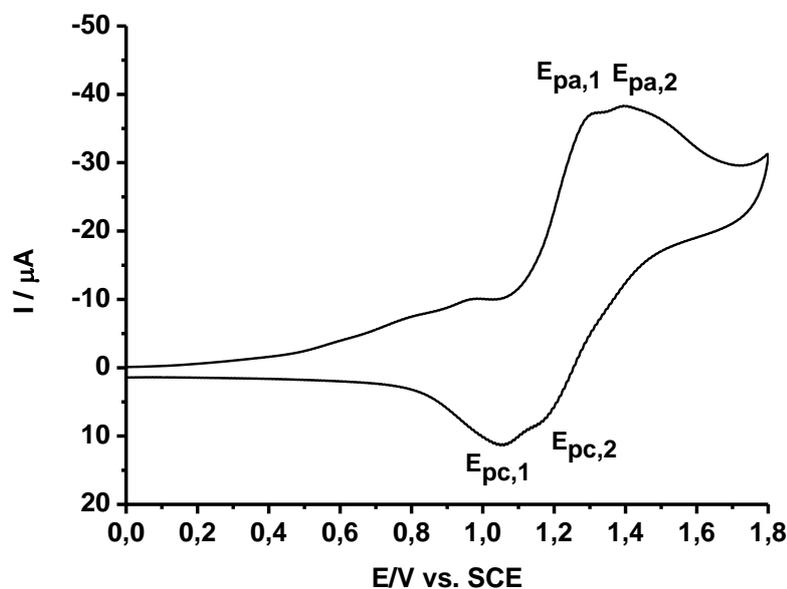
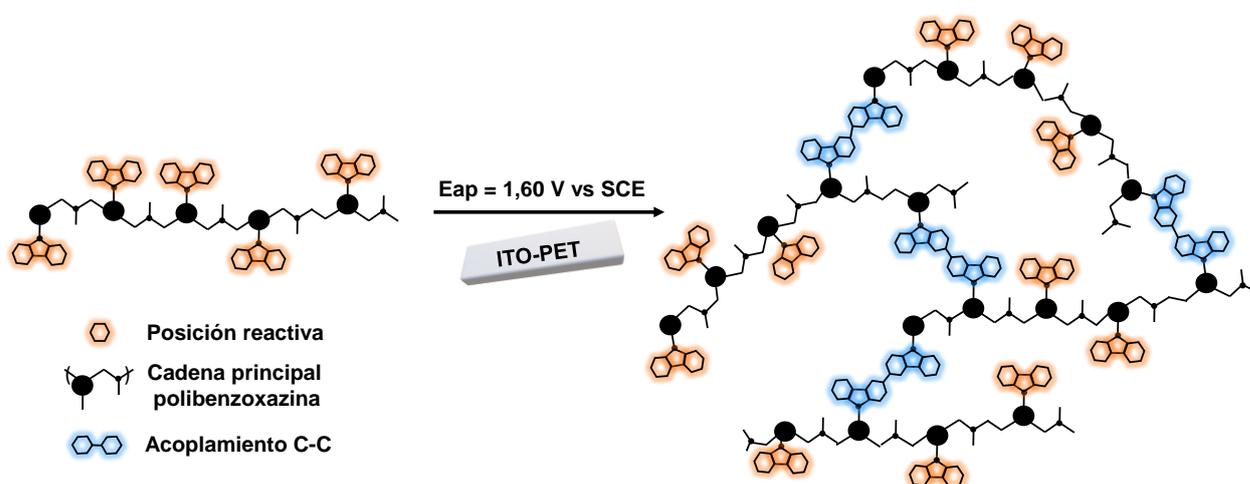


Figura 77. Voltamperograma cíclico de una disolución 8 mM de **PBzxCbz** en acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte y 0.5 V/s de velocidad con un barrido hacia potenciales positivos.

Una vez conocidos los potenciales anódicos de los procesos de oxidación a los que responde la **PBzxCbz**, el siguiente paso fue determinar su capacidad de entrecruzamiento mediante procesos de electrólisis a potencial controlado. En este caso, a diferencia de los experimentos previamente descritos, los estudios de electrólisis se realizaron sobre electrodos de óxido de indio y estaño (ITO-PET) en lugar de carbono grafito. El objetivo de este cambio en el electrodo de trabajo fue comprobar, de una manera visual y rápida, la formación de acoplamiento C-C electroinducidos, ya que un entrecruzamiento eficiente de cadenas poliméricas induciría a la deposición de la matriz reticulada sobre el electrodo de trabajo sólido tipo ITO.

3.3.3.3. Electrólisis a potencial controlado de PBzxCbz sobre ITO-PET

La electrólisis del polímero inicial **PBzxCbz** sobre el electrodo de trabajo de ITO-PET se realizó siguiendo un proceso similar al previamente descrito en la bibliografía para polímeros electropolimerizables derivados de carbazol.¹⁸³ El **Esquema 56** muestra los posibles entrecruzamientos mediante enlaces covalentes C-C entre las posiciones electroreactivas del carbazol que contiene la polibenzoxazina. La unión entre cadenas poliméricas podría generar una película de polímero reticulado depositada sobre el ITO-PET a tiempo cortos en comparación con una electrólisis tradicional.



Esquema 56. Reacción propuesta para el entrecruzamiento de cadenas poliméricas de **PBzxCbz** cuando se aplica un potencial constante de 1.60 V vs. SCE sobre ITO-PET.

El proceso de electrólisis se realizó utilizando el montaje de la **Figura 78**, izquierda. A la disolución de 100 mg de **PBzxCbz** disueltos en 20 mL de acetonitrilo-tolueno (1:1) con 0.1 M de electrolito soporte (TBAPF₆) (disolución rojiza) se le aplicó un potencial constante de 1.60 V vs. SCE durante 200 segundos (agitación suave y continua). En este espacio de tiempo se observó la deposición de una película de polibenzoxazina sobre el ITO-PET de color verde (**EPBzxCbz**) (**Figura 78**, derecha).

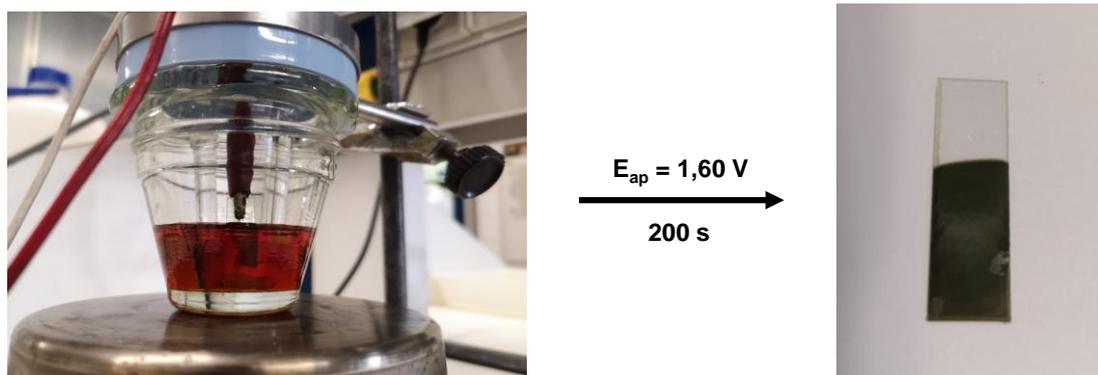


Figura 78. A la izquierda imagen de la celda de trabajo utilizada en el proceso de electrodeposición de **PBzxCbz** en acetonitrilo-tolueno (1:1) y 0.1 M de TBAPF₆ como sal de fondo (disolución rojiza) a un potencial de 1.60 V vs. SCE durante 200 segundos sobre ITO-PET. A la derecha se observa el material de color verde **EPBzxCbz** depositado.

A continuación, se analizó mediante voltamperometría cíclica el comportamiento electroquímico de la película depositada sobre ITO-PET en una disolución de acetonitrilo con 0.1 M de electrolito soporte (TBAPF₆), **Figura 79**. El VC resultante mostró que la película responde a potenciales de oxidación entre 1.50 y 2.50 V con un máximo de intensidad a 2.30 V vs. SCE. Esta señal se atribuyó a la oxidación de los dímeros de carbazol que unen las cadenas de polibenzoxazina y los residuos que no han acoplado y que penden de esta.

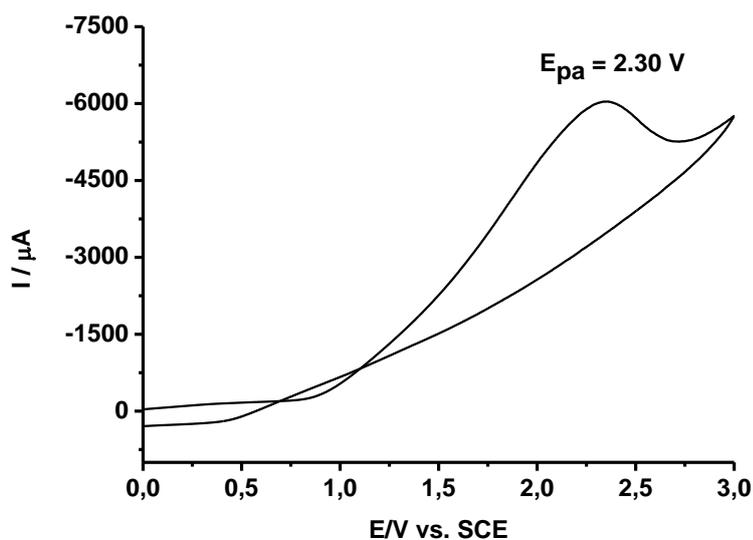


Figura 79. Voltamperograma cíclico de **EPBzxCbz** sobre el ITO-PET en acetonitrilo conteniendo 0.1 M de electrolito soporte (TBAPF₆) a una velocidad de barrido de 0.5 V/s.

Una vez comprobado que la **PBzxCbz** electropolimeriza sobre el electrodo de ITO-PET se analizó tanto la polibenzoxazina inicial (**PBzxCbz**) como la depositada **EPBzxCbz** mediante DSC buscando cambios en el comportamiento térmico para determinar si este proceso conduce al entrecruzamiento electroinducido. Se realizaron diferentes electrodeposiciones sobre el ITO-PET (entre 8-9) a fin de obtener una cantidad suficiente (1-2 mg), para poder analizarlo por DSC sin desprender tereftalato de polietileno. Cada uno de los ITO-PET modificados se lavaron con acetonitrilo para eliminar la sal de fondo y posteriormente se delaminó la polibenzoxazina **EPBzxCbz** de la superficie. La **Figura 80** (a) mostró el análisis por DSC de la polibenzoxazina inicial (**PBzxCbz**) que presenta una temperatura de transición vítrea de 65.6 °C similar al resto de polibenzoxazinas analizadas. Sin embargo, y como se esperaba, la respuesta de la polibenzoxazina depositada (**EPBzxCbz**) en la **Figura 80** (b) mostró un aumento de la Tg a 120.5 °C respecto de la **PBzxCbz**. Finalmente, un fragmento de ITO-PET sin modificar fue sometido al mismo método que los dos anteriores para determinar la respuesta por DSC del polímero soporte (PET), descartando que esta Tg fuera consecuencia del mismo.

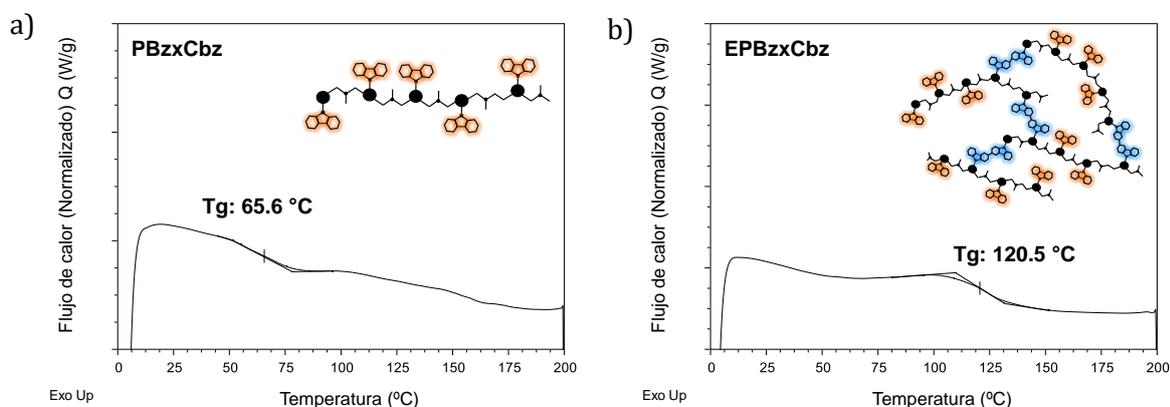


Figura 80. Análisis por DSC (Exo up) y su respectiva Tg de (a) **PBzxCbz** y (b) **EPBzxCbz**.

El material depositado no se pudo analizar por resonancia magnética nuclear de protón debido a su insolubilidad. Esta insolubilidad ya era una muestra clara del cambio de naturaleza de la **PBzxCbz** al aplicar un potencial controlado, ya que ésta sí era soluble en, por ejemplo, THF. Asimismo, el espesor inferior a un rango de entre 0.7-2.5 μm de la película depositada no permitía su caracterización por FT-IR ya que el haz traspasaba la muestra por completo.

Los resultados obtenidos demuestran la rápida y eficiente deposición de **EPBzxCbz** sobre el electrodo de trabajo de ITO-PET a través de la oxidación de la polibenzoxazina **PBzxCbz** que evoluciona mediante procesos de acoplamientos C-C provocando el entrecruzando de la matriz polimérica. El aumento en la temperatura de transición vítrea del material resultante es indicativo de ésta reticulación. A continuación, se estudió la respuesta óptica de la película de **EPBzxCbz** frente a estímulos eléctricos.

3.3.3.4. Estudio espectroelectroquímico de **EPBzxCbz** sobre ITO-PET

El análisis por espectroelectroquímica de la película entrecruzada y depositada sobre el ITO-PET (**EPBzxCbz**) se realizó utilizando una celda de espectroelectroquímica de 1 cm que contenía una disolución electrolítica 0.1 M de TBAPF₆ en acetonitrilo. A un potencial de 1.80 V vs. SCE la película de polibenzoxazina **EPBzxCbz** presentaba en el espectro (**Figura 79**) una banda ancha de absorción en la zona del infrarrojo cercano (800-1100 nm). Esta respuesta indicaba la presencia de un entramado polimérico donde al oxidar los *N*-fenilcarbazoles electrodimerezados o polimerizados de **EPBzxCbz** se generaba una movilidad de cargas entre los centros nitrogenados asociada a las bandas de intervalencia de transferencia de carga. La película electrocrómica formada presentaba una gran estabilidad química y electrocrómica ya que después de 10 ciclos de oxidación a 1.80 V y su posterior reducción a 0 V vs. SCE no se observó ningún tipo de degradación del material manteniendo las absorbancias prácticamente constantes a la longitud de onda máxima (**Figura 81**).

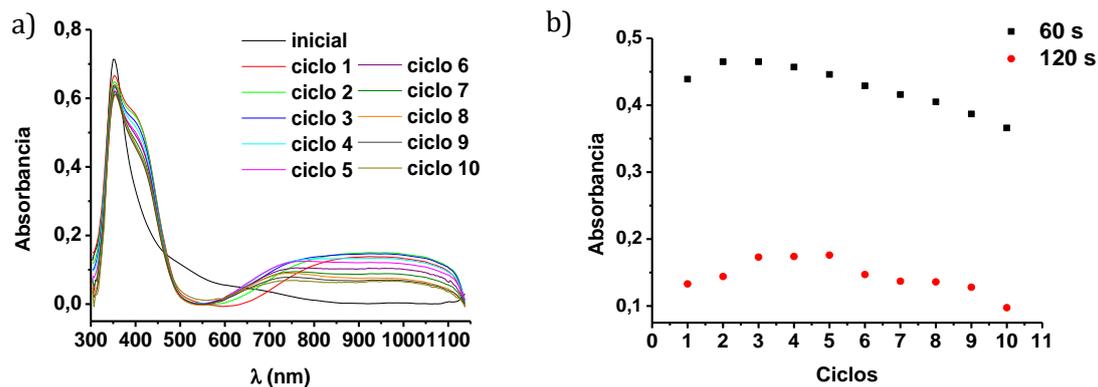


Figura 81. (a) Espectros de UV-visible solapados de 10 ciclos de oxidación-reducción (0/1.80/0 V vs. SCE) sobre la misma película de **EPBzxCbz** depositada sobre ITO-PET; (b) Representación de la absorbancia a 60 s (máximo de absorción debido a la oxidación a 1000 nm) y a 120 s (mínimo de absorción debido a la reducción a 1000 nm) donde se ve la estabilidad de la película a 10 ciclos redox.

Como resumen de este apartado, se ha conseguido diseñar, sintetizar y caracterizar nuevas polibenzoxazinas electroactivas con capacidad para aumentar el entrecruzamiento de la matriz polimérica en disolución a través de procesos de oxidación. Cada una de estas polibenzoxazinas fue analizada con técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica para conocer su comportamiento frente a estímulos eléctricos. También se sometieron a electrólisis para forzar, a mayor escala, la formación de enlaces C-C a un potencial anódico constante y por último se empleó la espectroelectroquímica con la finalidad de identificar intermedios de oxidación capaces de absorber en el UV-visible-IR cercano. Estos intermedios se buscaban con la intención de predecir el proceso de oxidación y compararlos con los obtenidos a partir de las moléculas derivadas de **TPA** y ver si algún máximo de absorbancia se ajustaba a intermedios en forma de dímero para soportar la hipótesis de un entrecruzamiento electroinducido. Los materiales obtenidos a partir de las electrólisis han sido analizados utilizando técnicas como el FT-IR, la DSC, la TGA y, en algún caso, la medida del ángulo de contacto. Los resultados de los análisis mediante estas técnicas de los compuestos sometidos a electrólisis en comparación con los proporcionados por las polibenzoxazinas iniciales producen una serie de pruebas sobre la posible reticulación de cadenas. Tal y como se esperaba, los experimentos realizados demuestran un mayor

entrecruzamiento de la matriz para la polibenzoxazina con dos posiciones reactivas **PBzxTPA** en comparación con la que contiene un grupo metoxilo bloqueando una de ellas **PBzxTPAOMe**. Sin embargo, éste último posee una segunda transferencia electrónica asociada a la formación de enlaces intramoleculares de ciclación generando derivados de carbazol que pueden ser muy reactivos. También se ha visto que el hecho de disminuir la cantidad de unidades dimerizables utilizando un polímero mixto o copolímero (**CoPBzxOMe**) mantiene la capacidad de formar enlaces C-C entre cadenas llegando a transformar la polibenzoxazina inicial termoplástica en un termoset. Por último, el hecho de cambiar la parte electroactiva de trifetilamina a *N*-fenilcarbazol (**PBzxCbz**) generaba una respuesta al entrecruzamiento electroinducido más rápida y eficaz llegando a depositarse sobre electrodos tipo ITO-PET. Este resultado unido a las características electroópticas que presentó el material entrecruzado y depositado abren la puerta a posibles aplicaciones electrocrómicas.

CAPÍTULO 4

**Materiales reticulantes basados en polibenzoxazinas
electroactivas**

3.4. Diseño de materiales flexibles y conductores derivados de polibenzoxazinas electroactivas

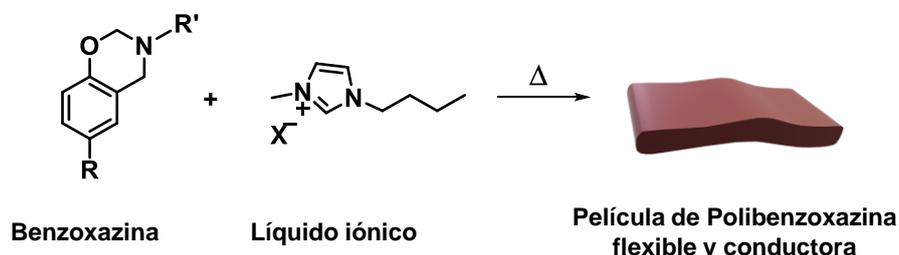
En el apartado 3.3 se ha demostrado la capacidad de entrecruzamiento de polibenzoxazinas electroactivas conteniendo unidades de TPA y *N*-fenilcarbazol en disolución mediante acoplamientos C-C al aplicar el potencial de oxidación adecuado. Las condiciones experimentales en disolución electrolítica son adecuadas para estudiar de una forma fundamental los procesos de electrodiminización/polimerización de estos polímeros, y mostrar la potencialidad de estos sistemas como agentes de entrecruzamiento o incluso de reparación. Sin embargo, en términos de aplicabilidad, es deseable la preparación de materiales sólidos derivados de polibenzoxazinas electroactivas que mantengan su capacidad de reticulación frente a estímulos eléctricos. A pesar de las muchas ventajas que presentan este tipo de polímeros de benzoxazina, en general, se muestran como materiales quebradizos difíciles de procesar en los que la movilidad de cadenas es prácticamente nula y, además, son buenos aislantes eléctricos.^{19, 184} Por tanto, si se quiere estudiar procesos de entrecruzamiento electroquímico con estos materiales en estado sólido, es necesario que sean conductores y flexibles, propiedades que favorecen futuras aplicaciones. Para ello, en el presente estudio se exploran 3 estrategias diferentes. La primera estrategia se basó en la polimerización de benzoxazinas en electrolitos basados en líquidos iónicos, la segunda en la formación de sales de polibenzoxazinas de cadena larga, y por último nos propusimos la utilización de ionogel como matrices sólidas, flexibles y conductoras para los polímeros con capacidad de entrecruzamiento electroinducido.

3.4.1. Combinación de polibenzoxazinas electroactivas con líquidos iónicos

La fragilidad a la flexión de las polibenzoxazinas las hace quebradizas y limita sus aplicaciones. Con el objetivo de mejorar la procesabilidad de estas resinas el grupo del profesor Takeichi preparó de forma satisfactoria materiales híbridos de bisbenzoxazina derivada del bisfenol A y un líquido iónico (LI) (trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio - BMIM OTf). Al curarse a 220 °C la mezcla de polibenzoxazina y BMIM OTf al 20, 40, 60 y 80 % en peso se

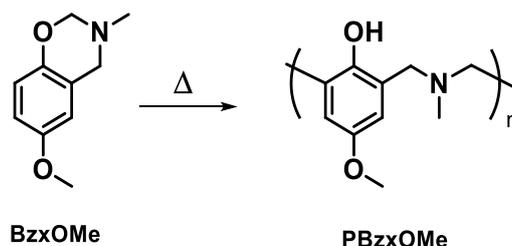
convirtió en un material flexible con gran estabilidad térmica y resistencia a la rotura y a la deformación.¹⁸⁵ Los líquidos iónicos que se pueden definir como sales orgánicas fundidas a temperatura ambiente y se presentan en este apartado como el material ideal ya que aportan plasticidad y conductividad al compuesto final y poseen una gran estabilidad térmica. Esta estabilidad térmica es un factor determinante por que la polimerización del híbrido benzoxazina-LI se produce *in situ* y es necesario que el líquido iónico no descomponga o cambie su estructura química y propiedades físicas al someterse a la temperatura de curado. En el mercado encontramos un gran número de líquidos iónicos debido a la variedad de combinaciones posible que existe entre los cationes orgánicos y los aniones que conforman el par iónico. La elección de los iones que componen el líquido iónico cambia de forma significativa sus propiedades.

Teniendo en cuenta el precedente de Takeichi,¹⁸⁵ se analizó el comportamiento de nuestras polibenzoxazinas electroactivas variando la cantidad de LI (**Esquema 57**). Esta primera aproximación permitiría la obtención de un material flexible y conductor capaz de entrecruzarse al aplicar estímulos eléctricos.



Esquema 57. Proceso de curado de benzoxazinas con líquido iónico derivado de imidazol para obtener un material flexible y conductor de polibenzoxazina.

Para ello, en primer lugar, se procedió a la optimización de las condiciones de curado de las benzoxazinas en un horno (capaz de alcanzar 100 mbar de presión y una temperatura máxima de 200 °C) utilizando una benzoxazina modelo (**BzxOMe**), (**Esquema 58**).



Esquema 58. Polimerización térmica de la benzoxazina **BzxOMe** para dar la estructura fenólica más probable de **PBzxOMe**.

Inicialmente, se estudió el efecto del vacío (100 mbar) en la polimerización de la benzoxazina. Estas condiciones de vacío se aplicaron para evitar burbujas en la polibenzoxazina que podrían formarse durante la polimerización y para favorecer un curado homogéneo del material.⁴⁰ Las benzoxazinas se introdujeron en un molde de silicona de 3.5 cm de largo por 1 cm de ancho y 0.5 cm de profundidad obtenidos a partir de una mezcla de Elastosil® 622 A y B con una ratio de 9:1 en peso. En dos de estos moldes preparados se añadieron las mismas cantidades de **BzxOMe** (sobre 0.23 g), pero uno de ellos se introdujo en el horno durante 1 hora mientras la temperatura subía de 20 a 180 °C, y luego manteniendo 3 horas a 180 °C en condiciones de vacío (100 mbar), y el otro se sometió a la misma secuencia de temperaturas, pero a presión atmosférica. La temperatura se eligió a partir de los resultados obtenidos en la DSC de **BzxOMe** (apartado 8), que mostraron una temperatura de polimerización (T_p) de 215 °C en su pico máximo. Normalmente, la temperatura empleada para la polimerización es menor que el máximo obtenido en el termograma para evitar posibles degradaciones que implicarían pérdidas de material o para facilitar una polimerización lenta que no genere matrices muy entrecruzadas que aumentarían la probabilidad de obtener materiales quebradizos. La **Figura 82** muestra que, a presión atmosférica (derecha), el material polimérico resultante presentaba unas franjas que indicaban poca homogenización en comparación con el material obtenido a 100 mbares de presión (izquierda) que mostraba una superficie uniforme sin cambios de coloración. Además, se comprobó que el material polimérico obtenido era resistente a fuerzas de tracción, pero no de flexión, rompiéndose al deformarlo. El análisis del material obtenido **PBzxOMe** por GPC no fue posible dada la baja solubilidad de una gran parte de éste en tetrahidrofurano (eluyente de nuestra GPC), posiblemente debido a la obtención de

cadena larga entrecruzadas. Por esto, en el **Esquema 58**, no se indica un valor de n definido.

A raíz de estos resultados, con la finalidad de obtener materiales más flexibles se decidió polimerizar la benzoxazina modelo (**BzxOMe**) incorporando líquido iónico en las condiciones experimentales descritas en la bibliografía.¹⁸⁵

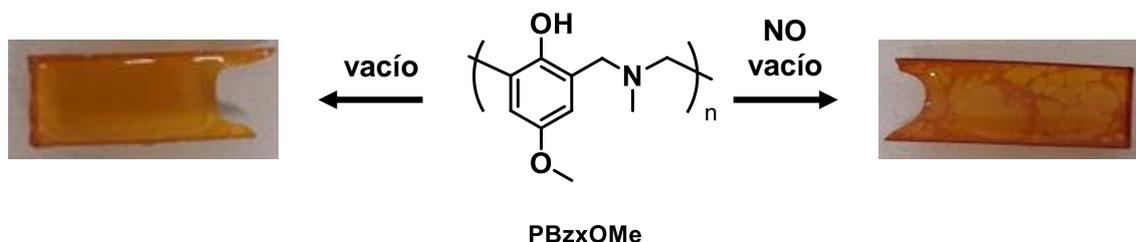


Figura 82. Imágenes del material resultante de polimerizar térmicamente **BzxOMe** a vacío (izquierda) y en ausencia de éste (derecha).

Se escogieron dos líquidos iónicos previamente utilizados en el grupo y que tenían las propiedades químico-físicas adecuadas. La hidrofobicidad, la cual viene dada por las características tanto del catión como del anión debe ser compatible con nuestras polibenzoxazinas electroactivas que presentan un carácter hidrofóbico. Por ello se eligieron dos líquidos iónicos basados en BMIM (1-butil-3-metilimidazolio) que aporta una alta hidrofobicidad debido a la cadena alifática de 4 carbonos que posee. En este catión, a medida que aumenta la longitud de la cadena incorporada en el imidazolio, también aumenta su hidrofobicidad.¹⁸⁶ Además de la hidrofobicidad, se escogieron LIs que presentaran otras ventajas para nuestro sistema, como buenas conductividades iónicas, estabilidad frente a la oxidación y permitir una amplia ventana electroquímica (de -3 a 3 V vs. SCE, aproximadamente, en condiciones anhidras).¹⁸⁷ Aparte de estas propiedades, se requería estabilidad a temperaturas cercanas a 200 °C, requisito indispensable, como ya se ha explicado con anterioridad, para ser compatible con el proceso de polimerización.^{185, 186b} Los líquidos iónicos seleccionados como elastómeros del material híbrido para nuestro estudio fueron **BMIM TFSI** (bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1-butil-3-metilimidazolio) y **BMIM OTf** (trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio) (**Figura 83**) ya que cumplen con todos los requisitos detallados. El BMIM TFSI se eligió por ser el que poseía mejores propiedades fisicoquímicas según

estudios realizados en el grupo de investigación¹⁸⁸ y el BMIM OTf por ser el que se usa en la bibliografía.¹⁸⁵

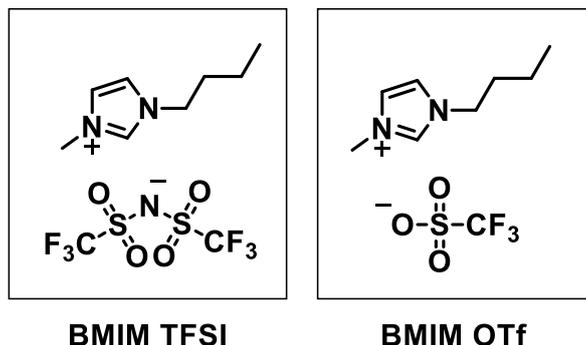
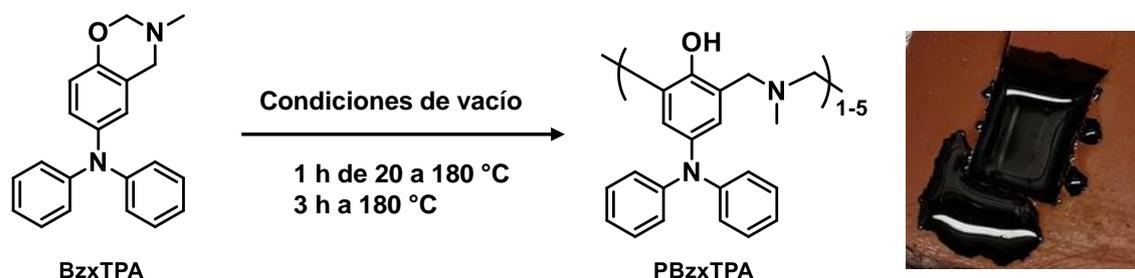


Figura 83. Estructura química del BMIM TFSI y el BMIM OTf.

Una vez establecidas las condiciones de polimerización térmica y seleccionados los líquidos iónicos se realizaron diferentes ensayos para preparar materiales híbridos de diferente composición polibenzoxazina-BMIM TFSI utilizando la benzoxazina modelo (**BzxOMe**) en condiciones de vacío (100 mbar) dentro del molde de silicona. Así, cantidades similares de **BzxOMe** fueron introducidas en 4 moldes en cada uno de los cuales se añadió un 20, 40, 60 y 80 % en peso de BMIM TFSI y unas gotas de acetona para una mejor integración de la benzoxazina y el líquido iónico, soluble en este disolvente. Las 4 mezclas se curaron a 180 °C en condiciones de vacío durante 2 horas. Los resultados mostraron que no existía cohesión entre el líquido iónico y el polímero de benzoxazina **PBzxOMe** el cual polimeriza térmicamente sin integrar el elastómero en su matriz. Así, en todos los casos, se obtenía material quebradizo procedente de la polibenzoxazina de color marrón y el líquido iónico viscoso y transparente intacto por separado.

A continuación, se llevaron a cabo ensayos con la benzoxazina electroactiva que mostraba mejores resultados de entrecruzamiento electroinducido, la **BzxTPA**. Primero se intentó polimerizar térmicamente la benzoxazina (**BzxTPA**), una masa viscosa amarilla, en ausencia de líquido iónico en el molde. La temperatura de polimerización aplicada fue de 180 °C que, de nuevo, se encontraba por debajo de la temperatura en el pico máximo de polimerización (230 °C) que muestra la DSC de la **BzxTPA** (apartado 8). La duración de la polimerización fue mayor que en caso anterior y consistía en 1 hora hasta alcanzar los 180 °C y 3 horas más

manteniéndola. Con estas condiciones se pretendía evitar degradaciones y favorecer una polimerización lenta y más controlada que evitara cadenas muy largas las cuales podría derivar en un material frágil. Aun así, se obtuvo un material quebradizo de color marrón (**Esquema 59**).



Esquema 59. Condiciones de la polimerización térmica de **BzxTPA** y aspecto del material polimérico obtenido **PBzxTPA**.

Posteriormente, la benzoxazina electroactiva (**BzxTPA**) se polimerizó con un 50 % en peso de BMIM TFSI. A la mezcla se añadió una cantidad mínima de acetona para mejorar su homogeneidad en el molde. Este montaje fue introducido directamente en el horno a 160 °C durante 2 horas, aplicando seguidamente condiciones de vacío (100 mbar). El proceso de polimerización se monitorizó mediante ^1H -RMN para asegurar que la disminución de tiempo y temperatura no afectaba al curado total de la polibenzoxazina. De nuevo, no se consiguió una mezcla homogénea entre el BMIM TFSI y la benzoxazina durante el curado obteniendo polibenzoxazina quebradiza por un lado y el líquido iónico en forma de gota sobre la superficie brillante. Los mismos resultados se obtuvieron para la polibenzoxazina **PBzxTPAOMe** en las mismas condiciones.

En vista de los resultados obtenidos con el BMIM TFSI se cambió el líquido iónico a BMIM OTf y se procedió a hacer un ensayo con éste ya que es el que utilizaban, con éxito, en la bibliografía escogiendo la benzoxazina electroactiva **BzxTPA**.¹⁸⁵ Se realizaron dos pruebas con un 20 y un 60 % en peso de BMIM OTf respecto la benzoxazina. Esta vez el molde con la mezcla BMIM OTf-**BzxTPA** y 40 μL de DMF (dimetilformamida), para facilitar la mezcla entre materiales, se calentó durante 2 horas a 180 °C a 100 mbar de presión. Para las dos composiciones de BMIM OTf utilizadas, después del proceso de curado de la benzoxazina, se obtuvo la

polibenzoxazina quebradiza por un lado y este líquido iónico nuevamente no se integró en la estructura polimérica.

Así pues, dado que los intentos por crear un material derivado de una polibenzoxazina electroactiva (**BzxTPA**) utilizando líquido iónico para conferirle flexibilidad y conductividad no proporcionaron buenos resultados, obteniendo dos fases: la polimérica quebradiza y el líquido iónico, se abandonó esta aproximación y se abordaron nuevas estrategias.

3.4.2. Síntesis y estudio de polibenzoxazinas electroactivas iónicas con cadenas alifáticas de 10 y 12 unidades de carbono.

Una vez descartada la opción de mejorar la baja resistencia a la flexión y la conductividad en un solo paso añadiendo líquido iónico en el proceso de curación, se decidió abordar los dos problemas por separado. Así, primeramente, se pretendía aumentar la flexibilidad, y por tanto la procesabilidad de la polibenzoxazina susceptible de electropolimerizar (**PBzxTPA**), modificando la estructura química de la benzoxazina electroactiva inicial (**BzxTPA**). Estudios previos realizados por Patton y colaboradores mostraron un aumento en la flexibilidad del material polimérico a medida que aumentaba el número de metilenos que formaban parte de la cadena alifática unida al grupo amino de las benzoxazinas (4, 6, 8, 10 unidades de carbono) para derivados del tipo bisbenzoxazina.¹⁸⁹ Teniendo en cuenta este precedente se diseñaron 4 benzoxazinas derivadas de **TPAOH** utilizando para la formación del anillo de oxazina formaldehído y 4 aminas primarias alifáticas lineales comerciales. Estas fueron, de menor a mayor longitud de cadena, la n-butilamina, la n-octilamina, la n-decilamina y la n-dodecilamina (**Figura 84**).

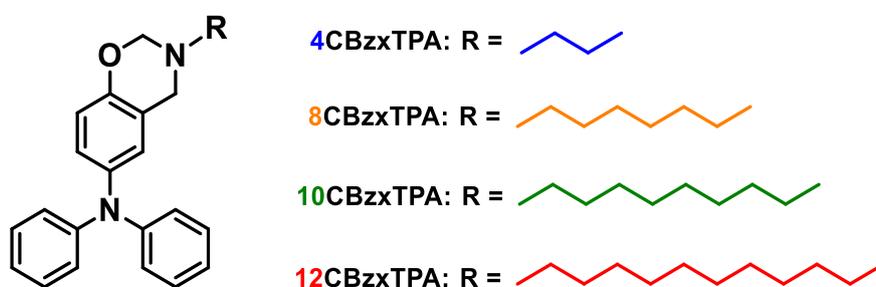
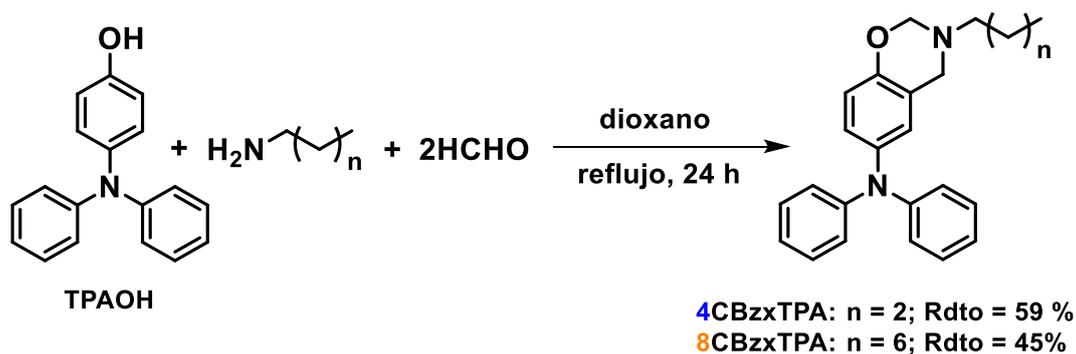
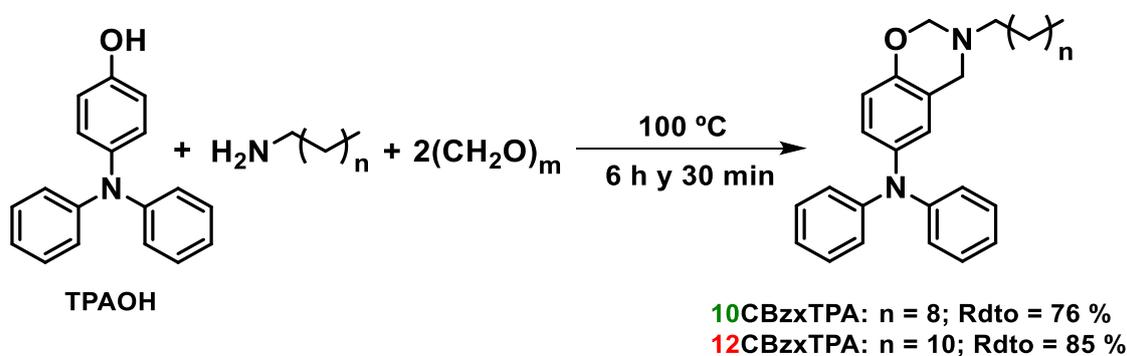


Figura 84. Estructuras de las 4 benzoxazinas derivadas de **TPAOH** con cadenas alifáticas de diferente longitud.

Estas 4 benzoxazinas nuevas se sintetizaron siguiendo el método más utilizado en este trabajo que consistía en una condensación tipo Mannich del anillo de oxazina entre formaldehído o paraformaldehído, la amina alifática primaria correspondiente y el fenol, que en este caso se trata del 4-(difenilamino)fenol (TPAOH). Las benzoxazinas **4CBzxTPA** y **8CBzxTPA** se sintetizaron a reflujo de dioxano durante 24 horas (**Esquema 60**) obteniendo líquidos viscosos de color amarillo oscuro (Rdto 59 % y 45 %). Por otro lado, para los derivados **10CBzxTPA** y **12CBzxTPA** las síntesis se realizaron en ausencia de disolvente fundiendo todos los componentes sólidos a 100 °C durante 6 h y media aislando benzoxazinas de aspecto amarillo-marrón viscoso con rendimientos mayores (Rdto 76 % y 85 %) (**Esquema 61**). La evolución de la reacción en cada uno de los casos se llevó a cabo por ¹H-RMN prestando atención a la aparición de los protones $-\text{CH}_2-$ del anillo de oxazina (entre 3 y 5 ppm). Cada una de las benzoxazinas fueron totalmente caracterizadas mediante ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, DSC y HR-ESI-MS (apartado 8).



Esquema 60. Síntesis de las benzoxazinas **4CBzxTPA** y **8CBzxTPA**.



Esquema 61. Síntesis de las benzoxazinas **10CBzxTPA** y **12CBzxTPA**.

El análisis por DSC de cada una de las benzoxazinas mostró sus temperaturas de polimerización (**Figura 85**). El máximo de los picos exotérmicos de las distintas benzoxazinas no presentaban variaciones significativas con la diferencia de longitud de la cadena alifática cuyos máximos recayeron entre 256 y 260°C.

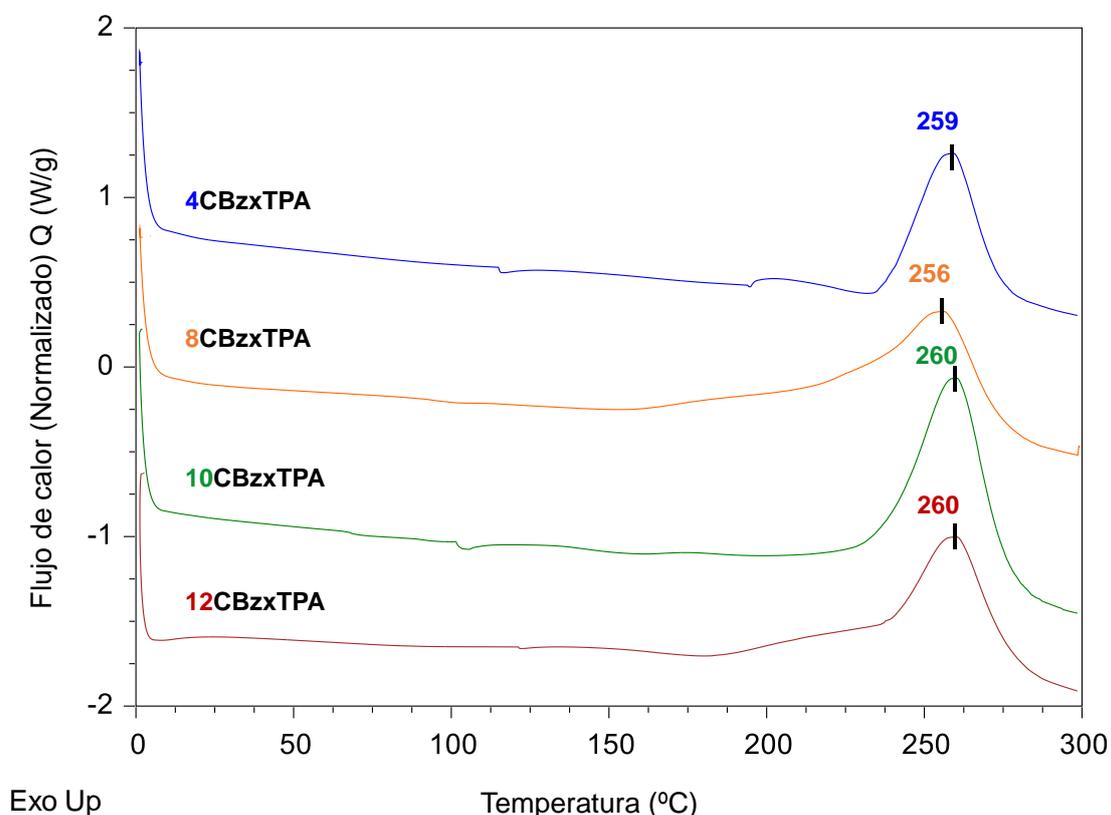
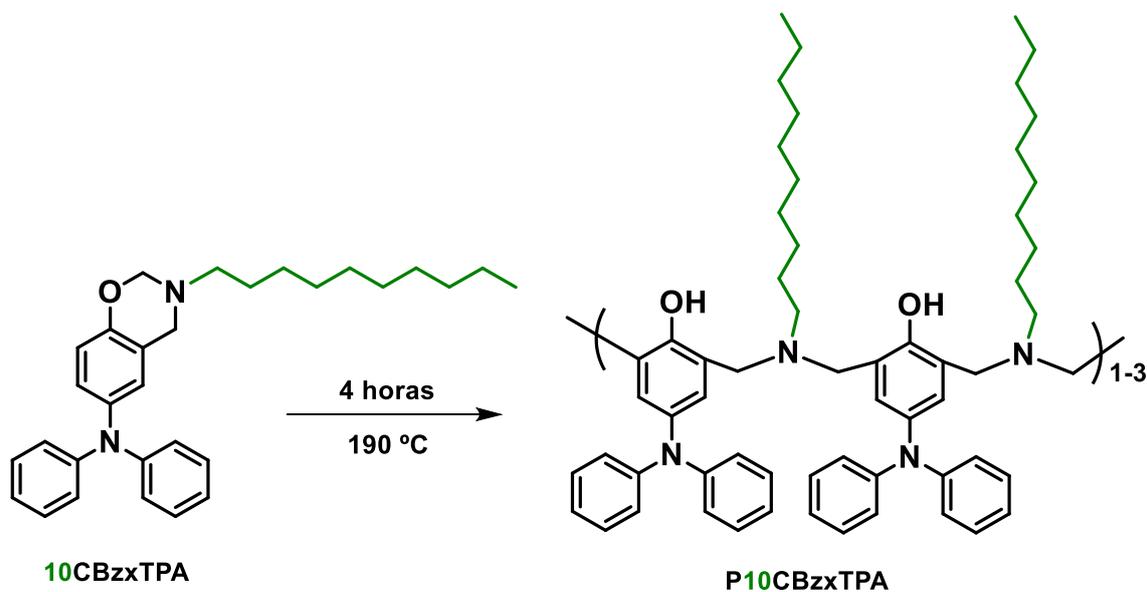


Figura 85. Representación apilada de los termogramas de la DSC de las benzoxazinas 4CBzxTPA, 8CBzxTPA, 10CBzxTPA y 12CBzxTPA.

Seguidamente se llevaron a cabo las polimerizaciones para verificar si un aumento de la longitud de la cadena conllevaba la obtención de polibenzoxazinas más flexibles y procesables. Para ello, se optimizó el tiempo y las condiciones térmicas para las 4 benzoxazinas asegurando la completa polimerización de éstas mediante la desaparición de los -CH₂- del anillo de oxazina (3.8 – 5.5 ppm) en el espectro de ¹H-RMN. Este proceso se realizó en condiciones de vacío (100 mbar) y a presión atmosférica demostrando mejores resultados en ausencia de vacío. Finalmente se determinó que la polimerización completa para cada una de las benzoxazinas se obtenía al someterlas a 190 °C durante 4 horas al horno en ausencia de vacío sobre un molde circular de silicona.

De estos ensayos, se pudo concluir que la polimerización de las benzoxazinas **4CBzxTPA** y **8CBzxTPA** derivaron en un material quebradizo, siendo las cadenas de 4 y 8 insuficientes para generar un material flexible de polibenzoxazina deseada. Por el contrario, la benzoxazina que integraba la cadena alifática de 10 unidades de carbono, tras ser polimerizada (4 h a 190 °C) (**Esquema 62**), dio lugar a una lámina manejable, flexible, de buena consistencia y que soportaba los cortes sin quebrarse (**Figura 86**).



Esquema 62. Proceso de polimerización de **10CBzxTPA** y la estructura polimérica resultante.

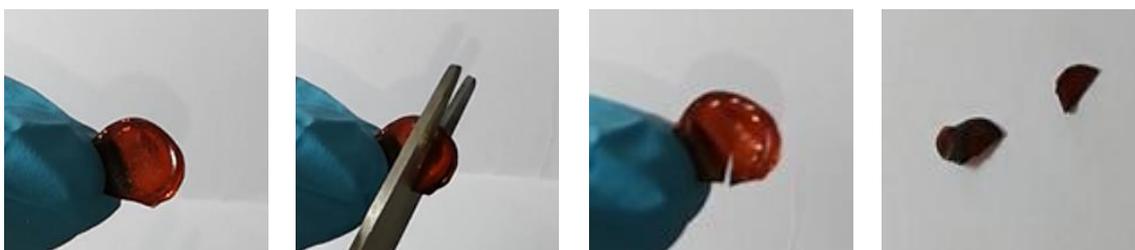


Figura 86. Secuencia de imágenes sucesivas del corte de material polimérico derivado de **10CBzxTPA**.

La polibenzoxazina funcionalizada con la cadena alifática de 10 unidades también soportaba fuerzas manuales de tracción, elongándose hasta 3 veces su longitud inicial antes de alcanzar su punto de rotura (**Figura 87**).

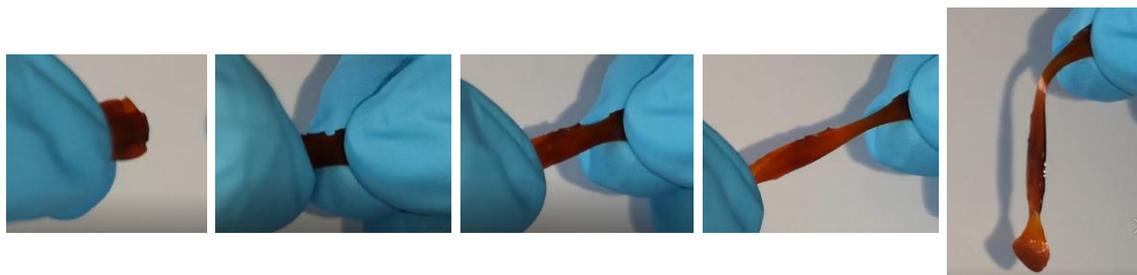


Figura 87. Secuencia de imágenes de la elongación manual de una porción de material derivado de la polimerización térmica de **10CBzxTPA**.

El curado térmico de la benzoxazina **12CBzxTPA**, mostró que el hecho de añadir dos metilenos más a la cadena alifática, respecto de la **10CBzxTPA**, hacía disminuir la consistencia, lo que se traduce en un estado entre sólido y líquido muy viscoso y difícil de manejar, como vemos en la **Figura 88**. Con los resultados obtenidos determinamos que la introducción de una cadena alifática de 10 o 12 unidades de carbono a través de la amina a la benzoxazina evitaba la formación de materiales quebradizos. Además, se comprobó que la cadena de 10 era la longitud óptima haciendo que el material obtenido a partir del curado térmico tuviera las mejores propiedades mecánicas en términos de flexibilidad en comparación con el resto de benzoxazinas sintetizadas en este estudio.

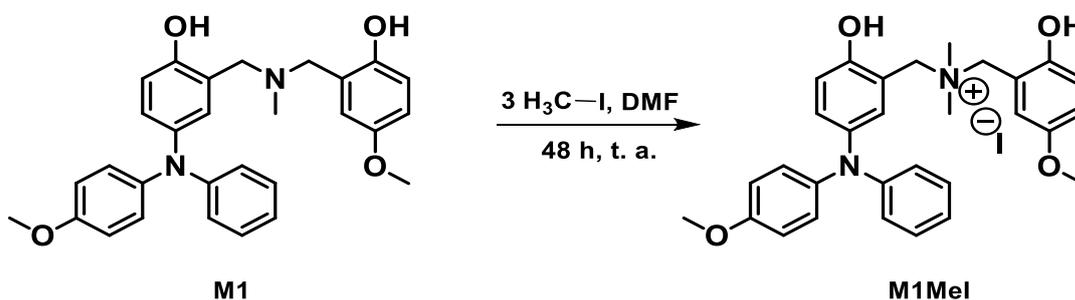


Figura 88. Material obtenido a partir del curado térmico de **12CBzxTPA**.

El siguiente paso fue estudiar la manera de mejorar la conductividad de los materiales de polibenzoxazinas electroactivas flexibles obtenidas. Uno de los factores que inducen a la conductividad es la movilidad de cargas entre electrodos a través de una matriz polimérica (conductividad iónica). Los precedentes en ionización de polímeros de polibenzoxazina introducen la carga positiva a partir de la cuaternización de la amina terciaria puente entre los fenoles sustituidos típicos de su estructura, con el correspondiente contra anión para mantener el balance de

cargas. Esta cuaternización se ha descrito en la bibliografía, por ejemplo, introduciendo un éster cíclico de sulfonato $((\text{CH}_2)_3\text{SO}_3)$ generando un grupo sulfobetaina zwitteriónico,¹⁹⁰ o metilando la amina utilizando yoduro de metilo.¹⁹¹ Debido a la simplicidad del segundo método se decidió transformar las polibenzoxazinas **P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA**, las que proporcionan materiales no quebradizos postcurado, en polímeros iónicos metilando las aminas terciarias con dicho haluro, generando yoduros como contra aniones que pueden proporcionar movilidad de carga.

Previamente a la metilación de las polibenzoxazinas se decidió comprobar si esta síntesis era factible empleando un modelo sencillo de polibenzoxazina cuyo seguimiento de reacción y detección del grupo $-\text{CH}_3$, responsable de la cuaternización, fuera más sencillo. Así, la molécula **M1** fue disuelta en la menor cantidad de dimetilformamida (DMF) y tratada con yoduro de metilo en exceso durante 48 horas en agitación constante para asegurar la completa metilación (**Esquema 63**). El seguimiento de reacción se llevó a cabo mediante ^1H -RMN.



Esquema 63. Condiciones de la síntesis de la molécula iónica derivada de metilar **M1** (**M1MeI**).

El cambio en el entorno químico que provocaba introducir un metilo en la amina puente se veía reflejado en el espectro de ^1H -RMN. En la **Figura 89** se muestran los metilenos unidos a la amina terciaria (1, **Figura 89**) cuyo desplazamiento químico se ve aumentado de 3.6 a 4.4 ppm entre la molécula inicial **M1** y su análoga ionizada **M1MeI**, respectivamente. El metilo (2, **Figura 89**) también sufre un pequeño desplazamiento como consecuencia de la cuaternización de la amina (3, **Figura 89**). Este último aparece a 2.9 ppm. No se muestran modificaciones en la región de alifáticos, lo que demostraba que la metilación no afecta a la trifenilamina.

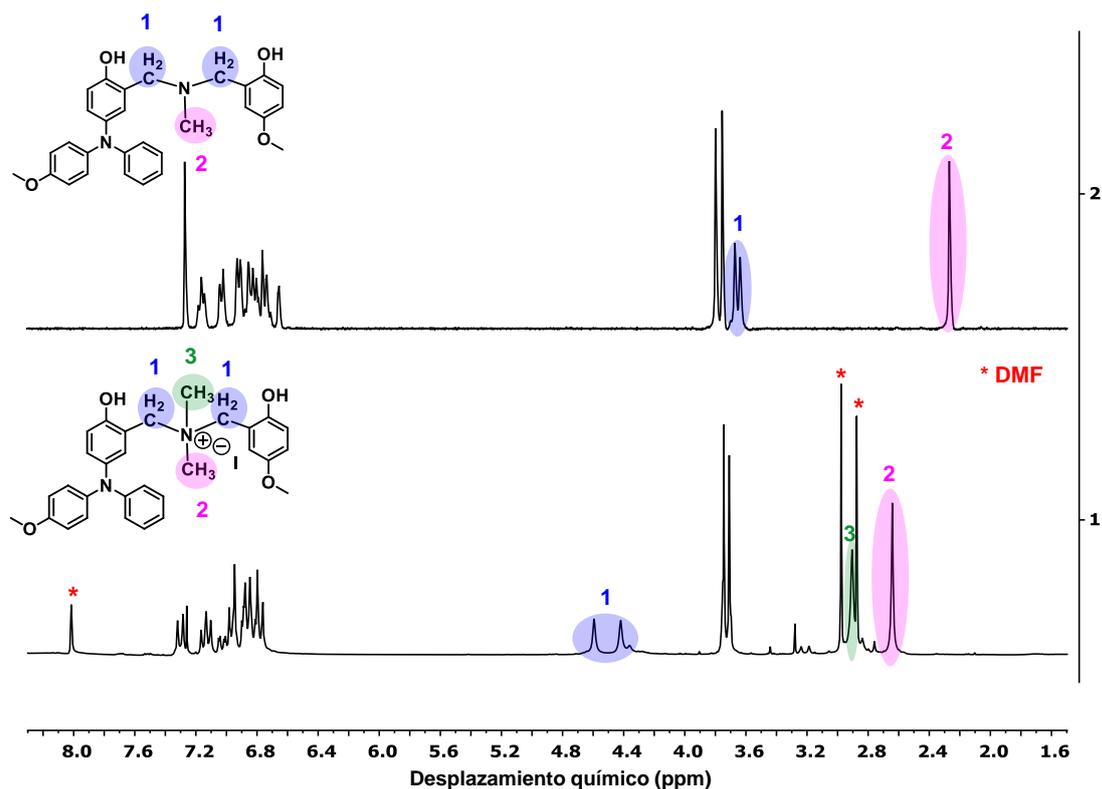
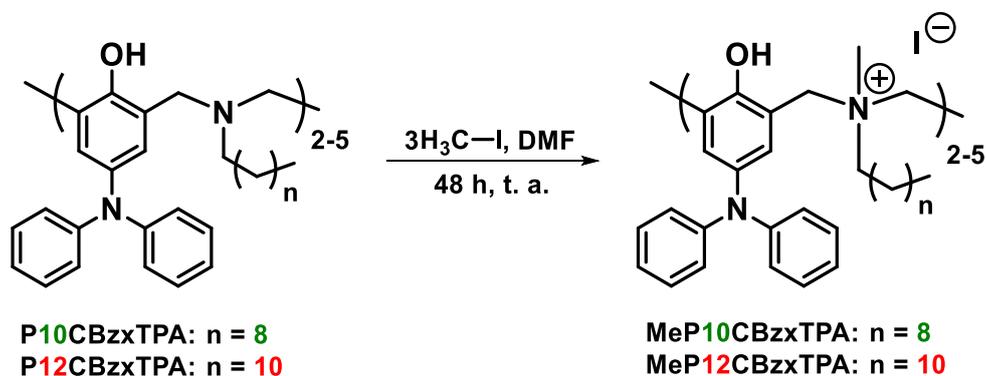


Figura 89. Comparativa entre espectros ^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz) de **M1** inicial y **M1MeI** (* DMF).

Una vez optimizadas las condiciones de reacción (DMF, 48 horas) y localizado el metilo introducido a partir del yodometano en el espectro ^1H -RMN (2.9 ppm, **Figura 89**), se prosiguió con la metilación de las polibenzoxazinas **P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA** ya preparadas para los estudios anteriores (**Esquema 64**).



Esquema 64. Proceso de metilación de las polibenzoxazinas **P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA**.

En la **Figura 90** se recoge, destacado en color a 2.7 ppm, la aparición del grupo metilo en la polibenzoxazina iónica **MeP12CBzxTPA** verificando la formación de sales de polibenzoxazina. Lo mismo ocurría para **MeP10CBzxTPA**. El espectro de MeI disuelto en cloroformo deuterado se realizó descartando que esta señal se tratara de un exceso de este reactivo la cual aparece a 2.3 ppm.

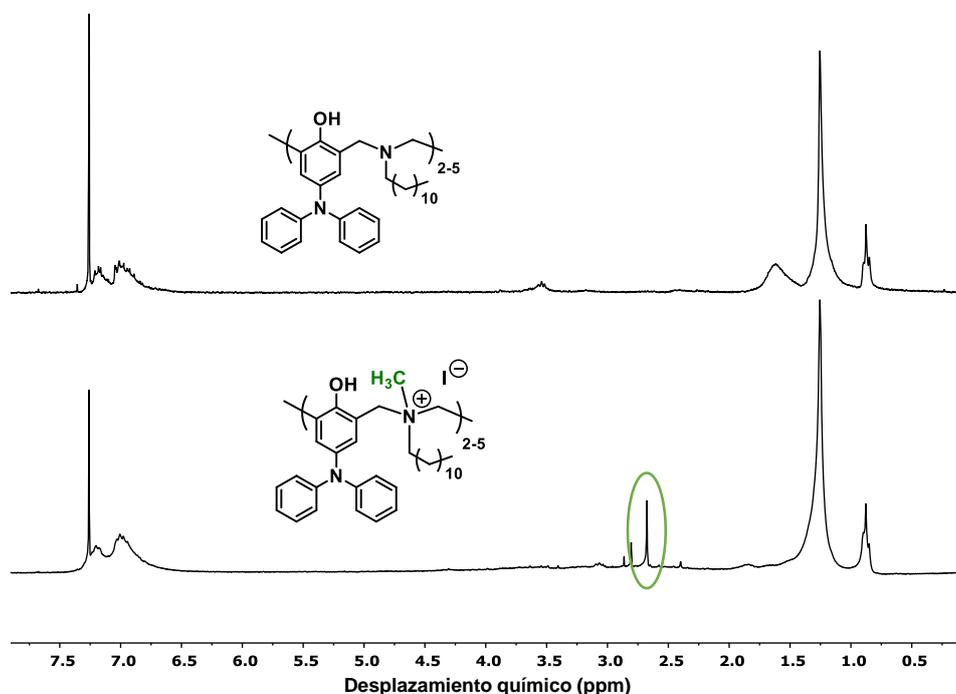


Figura 90. Comparativa de espectros ^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz) de **P12CBzxTPA** inicial y su análogo metilado **MeP12CBzxTPA**.

Una vez sintetizadas las polibenzoxazinas iónicas, se analizó el aspecto visual de ambas (**MeP10CBzxTPA** y **MeP12CBzxTPA**) ya que la modificación por metilación podría acarrear cambios físicos importantes derivados de distintas interacciones intra o intermoleculares. Una vez sometidas las polibenzoxazinas a la cuaternización (**Esquema 64**) del crudo de reacción resultante se eliminó la DMF utilizando una bomba de alto vacío hasta obtener una pasta que se introdujo en un molde de silicona que, posteriormente, se depositó en la estufa a 80 °C durante 16 horas para eliminar las trazas de disolvente. El resultado se muestra en la **Figura 91**. La polibenzoxazina **P10CBzxTPA** (**Figura 91** (a)) que inicialmente tenía un comportamiento flexible, al convertirla en iónica se transformaba en un material quebradizo. Sin embargo, la **P12CBzxTPA** (**Figura 91** (b)), al metilarse

(**MeP12CBzxTPA**), se convirtió en un material manejable que cumplía la finalidad de este estudio: obtener un material derivado de la polibenzoxazina electroactiva que poseyera cargas iónicas y que fuera flexible.

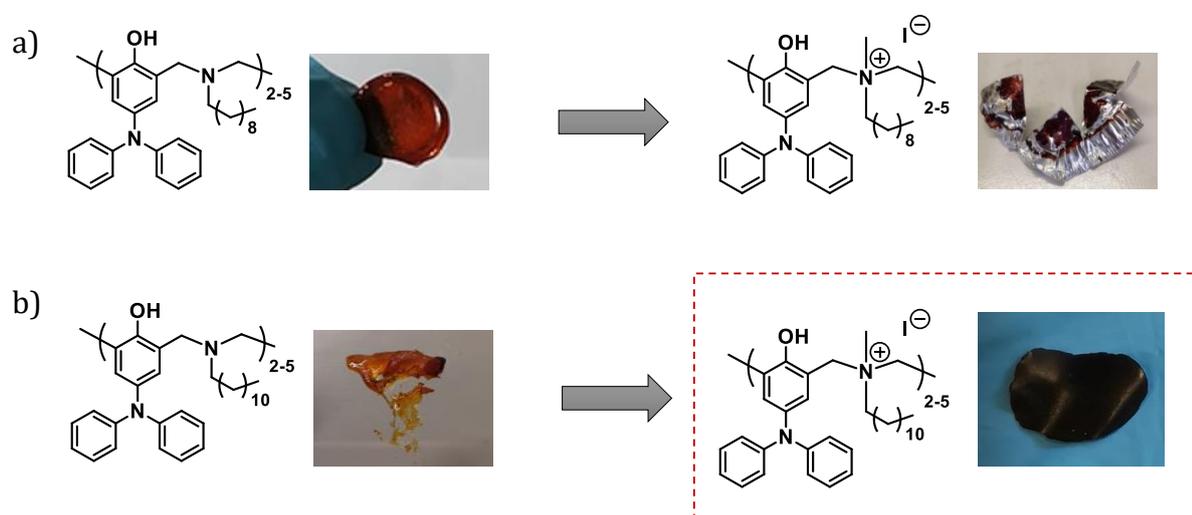


Figura 91. (a) Transición de comportamiento flexible de la **P10CBzxTPA** a su análogo metilado **MeP10CBzxTPA** quebradizo; (b) Transición de comportamiento viscoso de la **P12CBzxTPA** a su derivado metilado **MeP12CBzxTPA** flexible y manejable.

A continuación, se realizó un estudio del comportamiento térmico comparativo de las polibenzoxazinas iniciales respecto de las iónicas mediante DSC y TGA. El estudio mediante DSC se focalizó en buscar la temperatura de transición vítrea (T_g) esperando cambios de T_g entre las iniciales y las iónicas. En la **Figura 92** (a) y (b) comprobamos que tanto la polibenzoxazina iónica de cadena de 10 unidades de carbono como la de 12 presentan temperaturas de transición vítrea menores que sus análogos no iónicos. Éstas son de 101.4 °C y 117.7 °C para **P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA**, respectivamente, y de 92.9 °C y 79.3 °C para **MeP10CBzxTPA** y **MeP12CBzxTPA**, respectivamente.

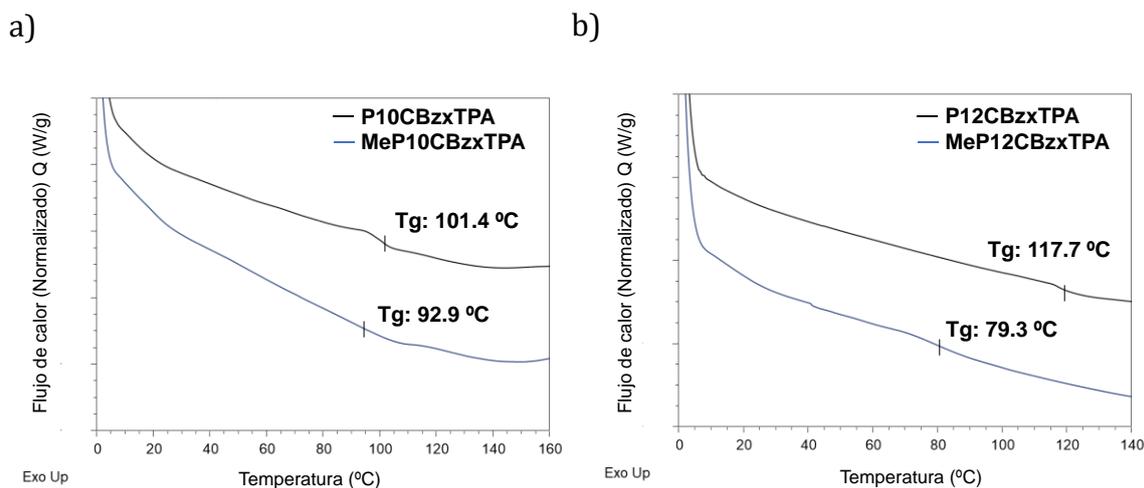


Figura 92. Solapamiento de los termogramas obtenidos a partir de la DSC (Exo up) de (a) **P10CBzxTPA** frente a su análogo metilado **MeP10CBzxTPA** y (b) **MeP12CBzxTPA** frente a **MeP12CBzxTPA**.

Este efecto puede ser debido a la pérdida de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre el fenol y las aminas terciarias por la cuaternización (**Figura 93**). La presencia de cargas en la estructura polimérica, en nuestro caso, no parece favorecer interacciones iónicas suficientemente fuertes que compensen la disminución de los enlaces de hidrógeno, provocando posiblemente la reducción en la Tg. Además, un aumento de volumen entorno a la amina y la presencia del anión yoduro podría ser otra de las causas de esa variación.

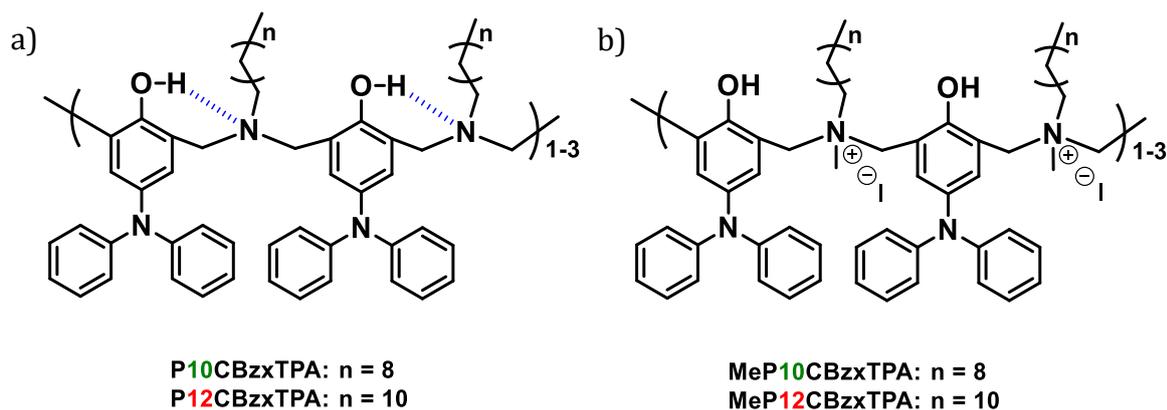


Figura 93. Representación de estructuras de **(Me)P10(12)CBzxTPA** con las interacciones (a) por enlaces de hidrógeno y (b) sin ellas.

Posteriormente, se realizaron análisis termogravimétricos para ver las diferencias en los patrones de degradación entre las polibenzoxazinas iniciales y las iónicas. La

Figura 94 (a) muestra el análisis termogravimétrico de **P10CBzxTPA** y **MeP10CBzxTPA** en atmósfera inerte de N_2 desde $0\text{ }^{\circ}C$ hasta $800\text{ }^{\circ}C$. Nótese que ambos perfiles de degradación son parecidos excepto por el *char yield* que es mayor en la polibenzoxazina en forma de sal de amonio (30 % vs. 0 %). Se obtiene el mismo resultado para la polibenzoxazina de cadena de 12 carbonos como se muestra en la **Figura 94** (b), pero con un impacto menor (17 % vs. 6 %). El aumento en el *char yield* de las polibenzoxazinas iónicas puede deberse a una demora en la degradación a causa de la coordinación de la amina cuaternizada y el yoduro.

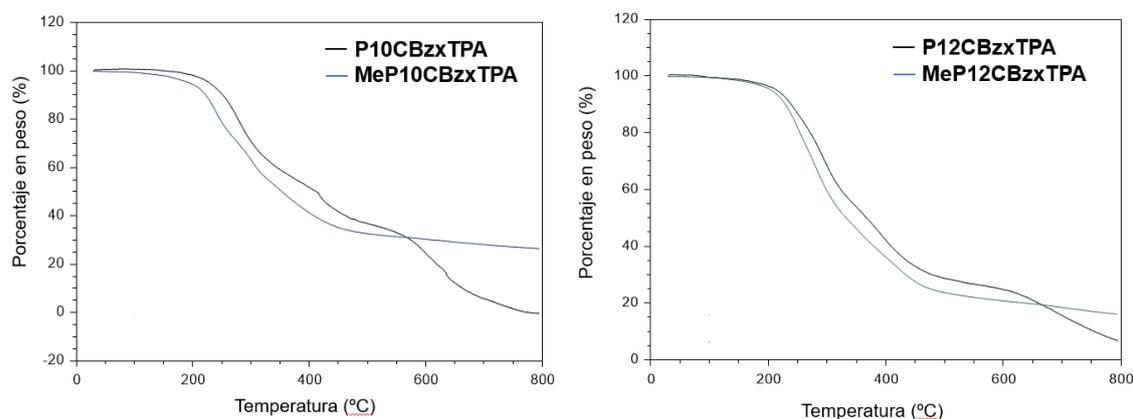


Figura 94. Solapamiento de la respuesta obtenida a partir de la TGA de (a) **P10CBzxTPA** frente a su análogo metilado **MeP10CBzxTPA** y de (b) **P12CBzxTPA** frente a **MeP12CBzxTPA**.

Del estudio realizado previamente se obtuvo que la polibenzoxazina iónica **MeP12CBzxTPA** era la única que presentaba la procesabilidad necesaria para hacer medidas de conductividad. La determinación de esta propiedad se realizó mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica tiene la capacidad de medir la resistencia que presenta un sistema al aplicarle corriente eléctrica alterna (AC). Un voltaje de 0 V, para mantener el material inalterado, se aplicó en un rango de frecuencias de 10^6 a 1 Hz utilizando un electrodo serigrafado. Para que la resistencia se asociara exclusivamente a la inherente al material, los electrodos se cubrieron completamente con la polibenzoxazina iónica de modo que al aplicarle la corriente alterna a frecuencia variable, la señal registrada hiciera referencia a la movilidad de los iones a través de la polibenzoxazina de estudio (**Figura 95**).

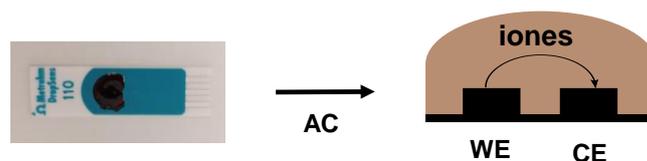
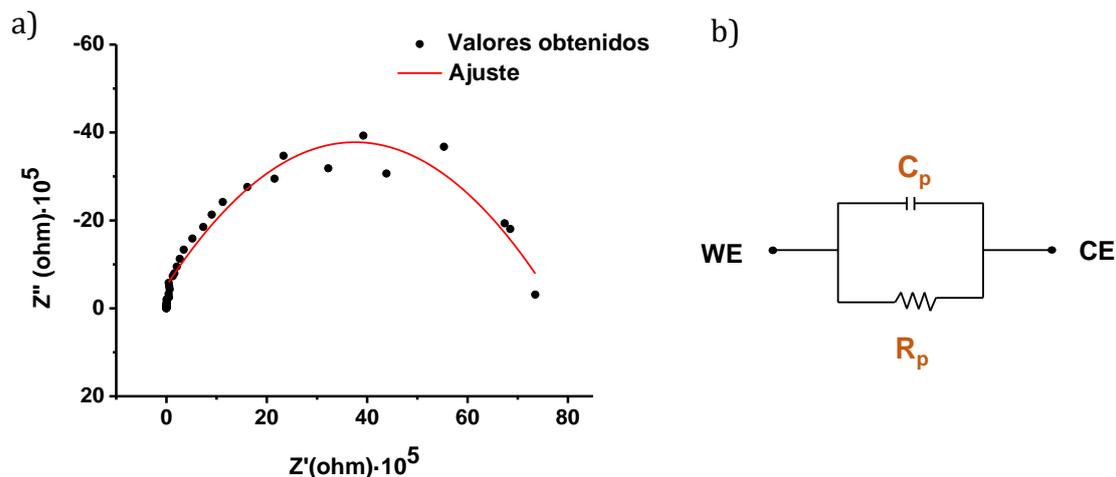


Figura 95. Montaje y esquema gráfico de la movilidad iónica entre el electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo (CE) durante las medidas de impedancia de **MeP12CBzxTPA** (en marrón a la izquierda).

En la **Figura 96** (a) se muestra el diagrama de Nyquist (la parte real referente a la resistencia en el eje de las x y la imaginaria en el de las y). La línea discontinua mostraba que los datos obtenidos se ajustaban a un semicírculo. El hecho de que la señal obtenida fuera un semicírculo evidencia que el sistema a estudiar describe un circuito electrónico en paralelo como el representado en la **Figura 96** (b). El tamaño del semicírculo define cuanta resistencia a la movilidad de cargas o resistencia electrónica ofrece el sistema. La intersección en el eje de las x del semicírculo revela la resistencia del material analizado. Por tanto, la resistencia obtenida para el material **MeP12CBzxTPA** mediante los datos experimentales fue de $7.35 \cdot 10^6$ ohm. Conocido el parámetro de celda (l/A) de los electrodos serigrafiados y la resistencia se calculó la conductividad cuyo valor fue, aproximadamente, $8.13 \cdot 10^{-8}$ S/cm (anexo 7.3). Este valor de conductividad indicó que el material diseñado se encuentra en el límite entre un material semiconductor y un aislante eléctrico.¹³⁸ Se concluye, por tanto, que la movilidad de cargas en el seno de la polibenzoxazina iónica es muy baja. Aun así, comparando la resistividad propia del material **MeP12CBzxTPA**, que tiene un valor de $1.23 \cdot 10^7$ Ω cm, con la de un copolímero basado en una de las benzoxazinas más utilizadas (benzoxazina derivada del bisfenol A) con una resistividad de $5 \cdot 10^{16}$ Ω cm,¹⁹² comprobamos que la cuaternización de las polibenzoxazinas hace disminuir la resistividad del material respecto a lo descrito en la bibliografía.



Debido a la baja conductividad que presentan las sales de polibenzoxazina se decidió utilizar una nueva estrategia para aumentar la conductividad mediante la inclusión de estos sistemas en matrices conductoras, sólidas y flexibles (ionogel).

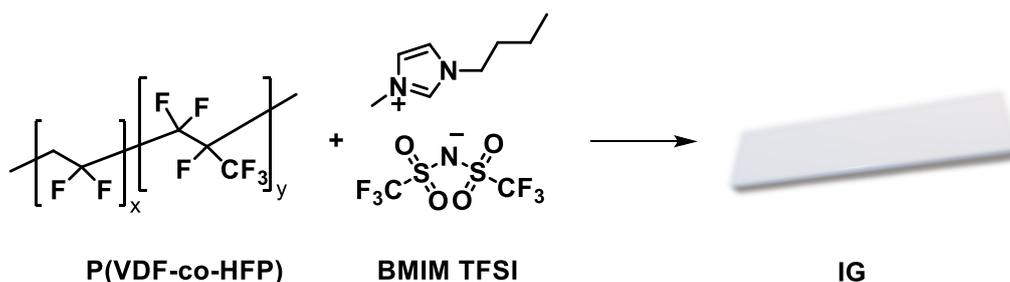
3.4.3. Estudio de las especies electroactivas en un medio flexible y conductor: IONOGEL

Los ionogel (IGs) son un material semisólido o tipo gel ampliamente utilizado como soporte para dispositivos electrónicos u optoelectrónicos.¹⁹³ Los IGs son el resultado de confinar un líquido iónico (IL) en una matriz polimérica. Las principales ventajas de estos materiales residen en sus propiedades mecánicas (durabilidad, flexibilidad, resistencia y elasticidad), su estabilidad térmica (no son volátiles, son resistentes a temperaturas superiores a 200 °C) y sus propiedades eléctricas (alta conductividad iónica y estabilidad electroquímica).^{194, 195}

Gran parte de las prometedoras características de los ionogel vienen dadas tanto por los líquidos iónicos como por los polímeros utilizados. La elección de la matriz polimérica es esencial en el desarrollo del ionogel.¹⁹⁶ En la actualidad se ha descrito el uso de muchos tipos de matrices poliméricas, como por ejemplo el óxido de polietileno (PEO), el polimetilmetacrilato (PMMA) o el fluoruro de polivinilideno

(PVDF). De entre ellos, los ionogeles basados en fluoruro de polivinilideno-co-hexafluoropropileno P(VDF-co-HFP) presentan una mayor estabilidad térmica y movilidad iónica debido a la combinación de fases amorfas y cristalinas de la matriz polimérica. La fase amorfa generada por las unidades de hexafluoropropileno (HFP) tiene la capacidad de atrapar los electrolitos y las unidades de fluoruro de polivinilideno (VDF) cristalinas mejoran la resistencia mecánica del material resultante.¹⁹⁷⁻¹⁹⁹

Estudios recientes realizados por nuestro grupo de investigación revelan que los IGs basados en P(VDF-co-HFP) con un 80% en peso de bis(trifluorometilsulfonilimida de 1-butil-3-metilimidazolio) (BMIM TFSI) presentan unas propiedades fisicoquímicas excelentes, tales como: estabilidad electroquímica, altas conductividades iónicas, buena consistencia, flexibilidad, elasticidad y transparencia (**Esquema 65**).¹⁸⁸



Esquema 65. Componentes para la formación del ionogel seleccionado para finalidades optoelectrónicas de este trabajo.

Conocidas las propiedades de estos materiales (conductores, flexibles y transparentes), se pensó en introducir las moléculas y polímeros electroactivos en la matriz del ionogel (BMIM TFSI-P(VDF-co-HFP)) para verificar si las reacciones de entrecruzamiento electroinducido se daban en este nuevo material híbrido. Para ello lo primero que se hizo fue preparar los ionogeles. Seguidamente, se estudió su comportamiento frente a estímulos eléctricos mediante voltamperometría cíclica y, por último, se describió la respuesta electroquímica. El seguimiento de las reacciones de electrodiminización o polimerización se realizó mediante la identificación de los intermedios redox usando la técnica electroquímica de la cual se obtuvieron las longitudes de onda máximas al aplicar los potenciales de

oxidación correspondientes. Las longitudes de onda máximas se compararon con las obtenidas en disolución en los apartados anteriores para verificar la existencia de enlaces covalentes diméricos, o entrecruzamientos, electroinducidos. Adicionalmente, se analizó la morfología de los sistemas IG-polibenzoxazina oxidados frente a los reducidos. Todos estos procesos se estudiaron de forma local mediante el uso de electrodos serigrafiados.

3.4.3.1. Preparación de ionogel con especies electroactivas

Los ionogel preparados para el estudio consistían en una mezcla física de todos los componentes (polímero, líquido iónico y especie electroactiva) cuyo ratio en peso era de 1:5:0.05-1 de P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:especie electroactiva (anexo 6.1.7). La preparación se basaba en una mezcla física donde primero se preparó el ionogel 1:5 de P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI disuelto en acetona y sobre esta disolución se añadió la cantidad necesaria de especie electroactiva para que los aparatos electroquímicos utilizados pudieran detectar los cambios en el sistema (sensibilidad en voltamperometría cíclica y absorbancia en la espectroelectroquímica). Esta mezcla se introdujo en un molde y la acetona se dejó evaporar 24 horas a temperatura ambiente obteniendo un material híbrido semisólido, resistente y apto para los análisis posteriores.

Los compuestos electroactivos (trifenilaminas, los modelos sencillos de polibenzoxazina y las polibenzoxazinas estudiadas previamente en disolución) con los que se han modificado los ionogel se representan en la **Figura 97**.

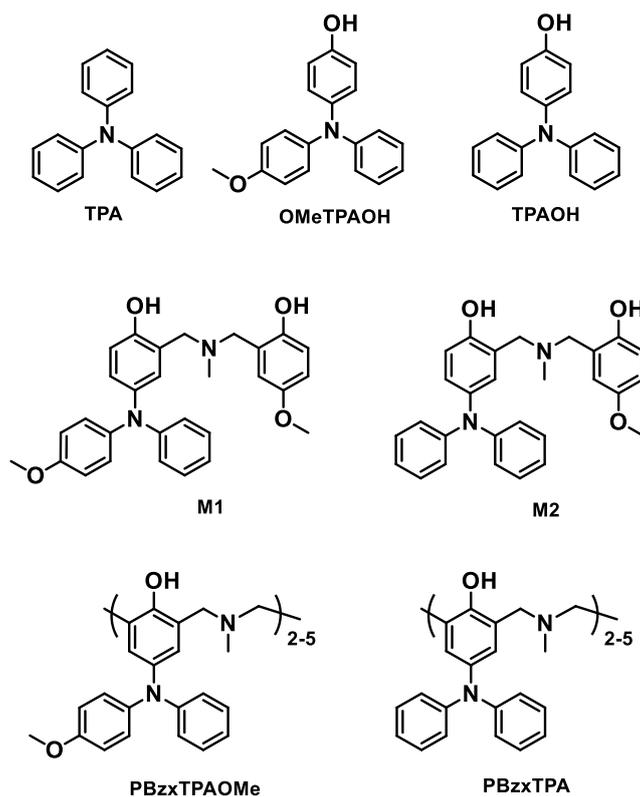


Figura 97. Especies electroactivas con las que se han preparado los ionogeles sometidos a estudio.

3.4.3.2. Caracterización mediante voltamperometría cíclica de los ionogeles modificados

Una vez preparados los ionogeles que contenían las sustancias electroactivas se estudió su comportamiento frente a estímulos eléctricos mediante voltamperometría cíclica. Para realizar estas medidas se utilizaron electrodos serigrafados (**Figura 98**). Éstos consisten en un soporte de plástico sobre el que se serigrafía, con el material que corresponda, el electrodo de trabajo (carbono grafito), el de referencia (Ag/AgCl) y el contraelectrodo (carbono grafito). Para el correcto funcionamiento del sistema el material a analizar, el ionogel modificado en este caso, debía estar en contacto con todos los electrodos. Estos electrodos a su vez se conectaban al potenciostato a través de un adaptador como se muestra en la **Figura 98**.

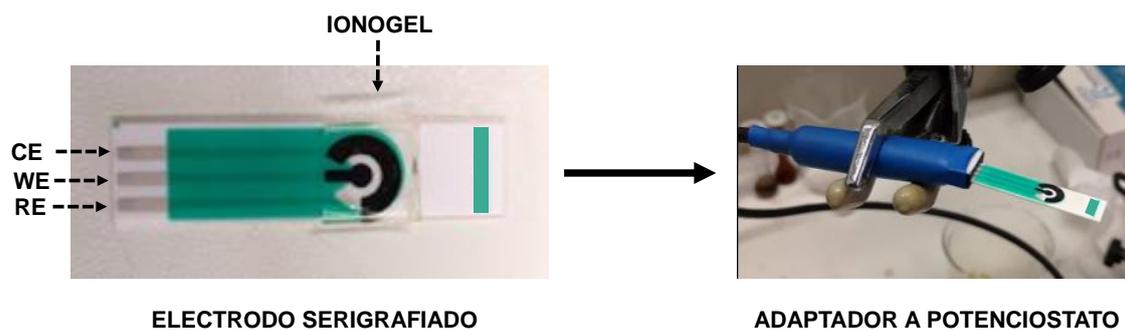
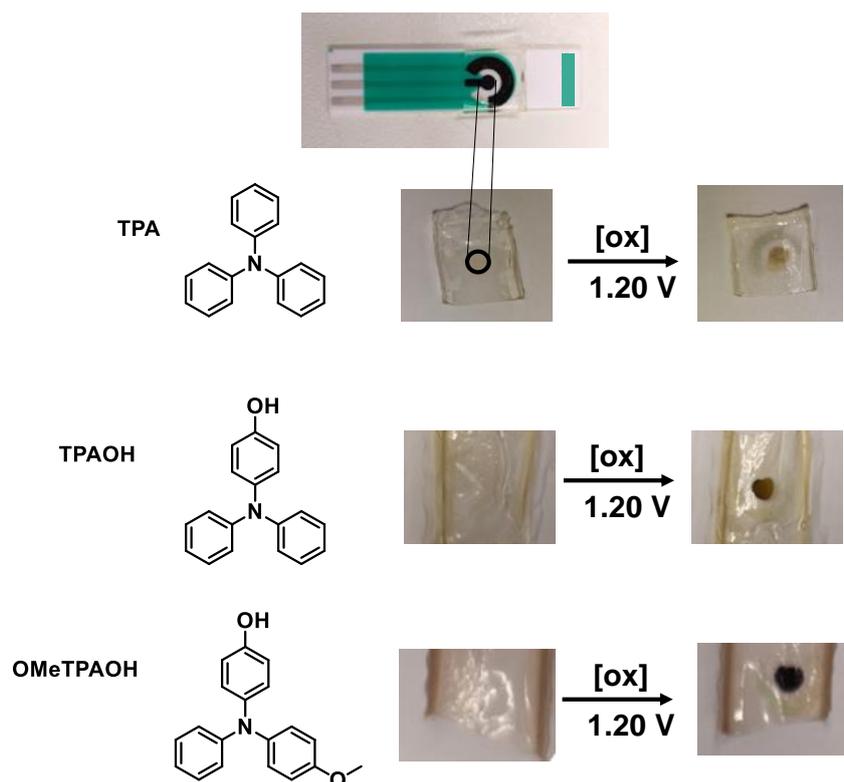


Figura 98. Izquierda electrodo serigrafiado utilizado para realizar los voltamperogramas cíclicos con un ionogel sobre los electrodos y a la derecha el adaptador necesario para conectarlo con el potenciostato.

Los voltamperogramas cíclicos de cada uno de los ionogeles modificados se realizaron a 20 mV/s siendo los barridos de potencial de 0 a 1.20 V. Éstos están recopilados en el anexo (7.4) y muestran una clara similitud con los VCs de las especies electroactivas obtenidos en medio acetonitrilo-tolueno (1:1) del apartado 3.1, 3.2 y 3.3 verificando así la buena formulación de los ionogeles preparados.

Los procesos de oxidación-reducción se pueden seguir de forma visual dada la transparencia de los ionogeles y el electrocromismo de las especies electroactivas utilizadas. Este fenómeno se observó claramente en las moléculas de **TPA**, **TPAOH** y **OMeTPAOH**, como evidencia el **Esquema 66**. Inicialmente, el ionogel modificado presentaba un aspecto uniforme y transparente. Al situarlo sobre el electrodo serigrafiado y aplicar un potencial constante de 1.20 V vs. Ag/AgCl cambiaba de color solo en la zona (circular) que estaba en contacto con el electrodo de trabajo. Los colores que aparecieron en cada caso fueron el amarillo para la **TPA**, verdoso para **TPAOH** y morado para **OMeTPAOH**. Estos colores se ajustaban también a los obtenidos en disolución (apartados 3.1.1.2, 3.1.2.4, 3.1.3.4). Este cambio de coloración también sucedió para las moléculas **M1** y **M2**, y para los polímeros **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**.



Esquema 66. Ionogel modificados con **TPA** (1:5:0.04 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:TPA), **TPAOH** (1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:TPAOH), y **OMeTPAOH** (1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:OMeTPAOH), sometidos a oxidación a 1.20 V utilizando electrodos serigrafiados. En la derecha se muestra claramente el cambio de color en la zona que se encuentra en contacto con el electrodo de trabajo, de forma circular tras la oxidación.

3.4.3.3. Caracterización espectroelectroquímica de los ionogel modificados

El objetivo de este apartado se centró en identificar las longitudes de onda máximas obtenidas cuando el ionogel modificado se sometía a una reacción de oxidación y/o reducción y compararlas con las obtenidas en disolución para la misma especie electroactiva (apartados 3.1, 3.2 y 3.3). De este modo la detección de los máximos de absorbancia relativos a productos de dimerización verificaría que, en el medio conductor y flexible en el que se habían inmovilizado los compuestos electroactivos, se habían producido entrecruzamientos a partir de enlaces tipo C-C. El registro de los espectros de los ionogel modificados se realizó utilizando una celda de espectroelectroquímica en forma de T (**Figura 99**) donde los ionogel quedan situados entre dos soportes transparentes. Uno de estos soportes contenía impreso

el contraelectrodo y el electrodo de referencia dejando una parte circular transparente por donde pasaba el haz de luz y, el otro, tenía una malla de platino impresa que actuaba como electrodo de trabajo. Este montaje tipo sándwich se introdujo entre dos soportes cerrados a presión para fijar la celda de espectroelectroquímica.

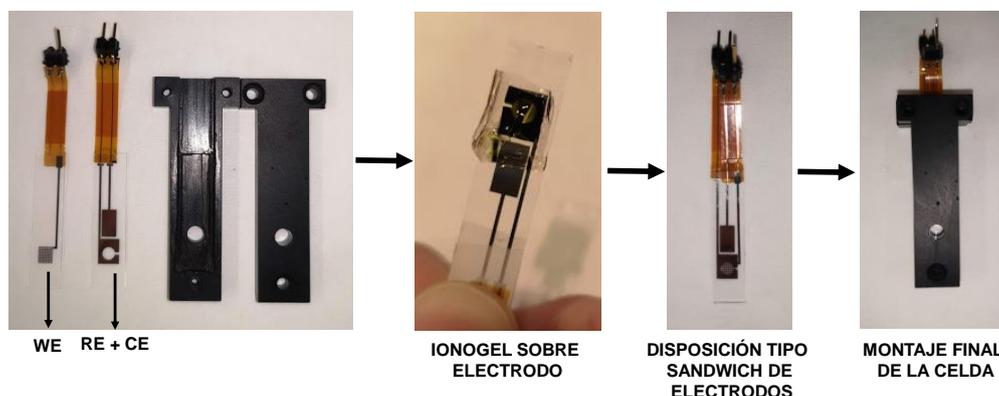


Figura 99. Celda de espectroelectroquímica para el registro de los espectros en los ionogeles.

En primer lugar, se analizó la molécula de **TPA** confinada en el seno del ionogel (IG) (**TPA@IG**) para determinar su respuesta electroquímica, así como comparar las propiedades electroópticas de los intermedios de oxidación formados en disolución y en ionogel. En la **Figura 100** (a) se representa el espectro UV-visible del **TPA@IG** al oxidarse a 1.20 V (línea azul), reducirse a 0 V (línea gris) y volver a oxidarse a 1.20 V (línea verde). Nótese que, en el segundo proceso de oxidación, después de oxidar y reducir la muestra, la banda de absorción a 693 nm obtenida en el primer proceso de oxidación no se volvió a obtener. Por tanto, el catión radical **TPA^{•+}** ($\lambda_{\text{max}} = 693$ nm) que se producía durante el primer proceso de oxidación dimerizaba en el ionogel consumiendo totalmente la **TPA** libre de la matriz. Las bandas de absorción obtenidas durante el segundo proceso oxidativo correspondían a la oxidación de los dímeros formados durante el primer ciclo de oxidación-reducción (**TPB^{•+}**). La tabla de la **Figura 100** (b) compara las longitudes de onda máximas asociadas a cada intermedio en el medio sólido iónico del ionogel y en disolución observándose un ligero desplazamiento de los máximos de absorción.

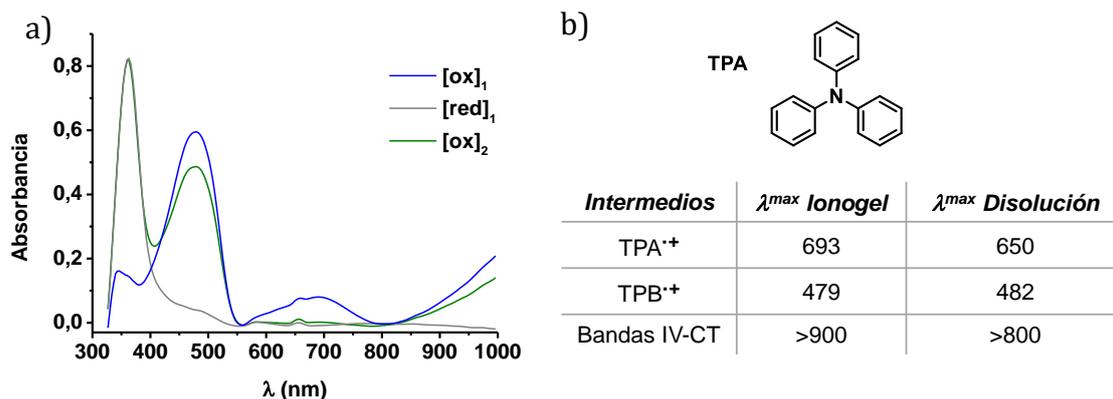


Figura 100. (a) Espectro de UV-vis del ionogel preparado con **TPA** (1:5:0.04 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:TPA) tras 180 segundos de: una oxidación a 1.20 V (línea azul), una reducción a 0 V (línea gris) y una segunda oxidación a 1.20 V (línea verde). La línea negra es el espectro inicial; (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox generados.

Seguidamente se registraron los espectros de las trifenilaminas sustituidas **OMeTPAOH** (Figura 101) y **TPAOH** (Figura 102) en el ionogel durante la oxidación a 1.20 V (voltaje asociado a reacciones de dimerización). La Figura 101 muestra la respuesta electroquímica de **OMeTPAOH@IG**. En este caso la aplicación de un potencial de 1.20 V fue suficientemente elevado, no sólo para generar el correspondiente catión radical ($\lambda^{max} = 565$ nm), sino también, para generar reacciones de ciclación intramolecular que condujeran a la formación de carbazol ($\lambda^{max} = 515$ y 739 nm) (Figura 101 (b)). Concretamente se observó un máximo de absorción relativo a 515 nm correspondiente al catión radical del carbazol mientras que el de 736 nm correspondía a la formación del dímero de éste. Esta interpretación de los resultados se basa nuevamente en los estudios previos de este sistema en disolución, ver tabla Figura 101 (b). La preparación y análisis del dímero en ionogel **OMeTPBOH@IG** mostraba un máximo a $\lambda^{max} = 475$ nm relativo al catión radical del dímero derivado de la trifenilamina (ver anexo 7.4, Figura 150). Por tanto, deducimos que en este medio conductor resultó estar muy favorecida la reacción de formación de carbazol, ya que la señal de 475 nm no aparece en espectro UV-visible de oxidación del **OMeTPAOH@IG**.

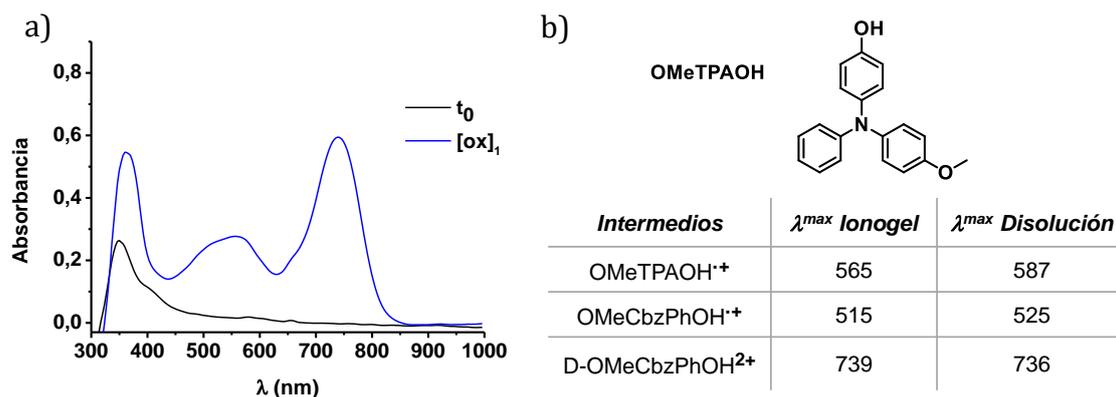


Figura 101. (a) Espectro de UV-visible obtenido al oxidar un ionogel preparado con **OMeTPAOH** (1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:**OMeTPAOH**) a 1.20 V (línea azul) durante 200 segundos. La línea negra es el espectro inicial; (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox generados.

Para el sistema **TPAOH@IG**, en el espectro UV-visible registrado durante el proceso de oxidación apareció la señal relativa al catión radical del dímero (**TPBOH⁺**, $\lambda^{\max} = 472$ nm), así como su forma dicatiónica (**TPBOH²⁺**, $\lambda^{\max} = 696$ nm) coincidente con lo previamente obtenido en disolución (**Figura 102 (b)**). En este caso, también se preparó y analizó por electroquímica el ionogel preparado con **TPBOH (TPBOH@IG)** que en las mismas condiciones de oxidación (1.20 V) (ver anexo 7.4, **Figura 151**) presenta dos máximos de absorción a $\lambda^{\max} = 470$ y $\lambda^{\max} = 696$ nm confirmando la generación de productos de dimerización (**Figura 102 (a)**).

Como conclusión de estos experimentos, la formación e identificación de estos intermedios de oxidación para las trifenilaminas sustituidas sometidas a procesos de oxidación en los IGs comparativamente con los que aparecían en disolución evidencian formación de enlaces covalentes C-C intermoleculares y, por tanto, la formación de productos de dimerización.

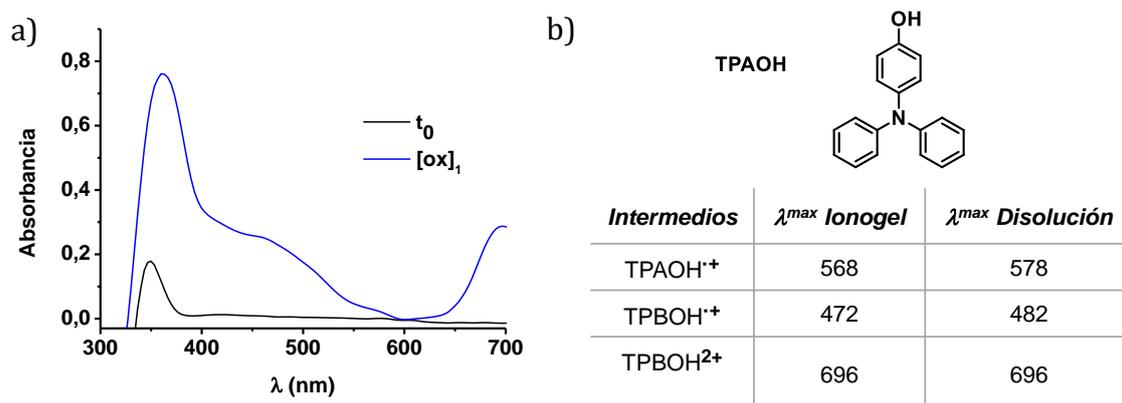


Figura 102. (a) Espectro de UV-visible obtenido al oxidar un ionogel preparado con **TPAOH** (1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:TPAOH) a 1.20 V (línea azul) durante 200 segundos; La línea negra es el espectro inicial (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox generados.

El análisis por técnicas electroquímicas de los ionogeles que contienen las moléculas **M1 (M1@IG)** y **M2 (M2@IG)** que presentan los grupos electroactivos **OMeTPAOH** y **TPAOH**, respectivamente en su estructura se recoge en la **Figura 103** y **Figura 104**. En ambos casos se pudo identificar la presencia de intermedios redox relacionados con procesos de dimerización. En el caso del **M1@IG**, la respuesta óptica obtenida al aplicar 1.20 V (**Figura 103 (a)**) presentó una banda a $\lambda^{max} = 736$ nm asociada al dímero del *N*-fenilcarbazol **D-Cbz-M1²⁺** formado durante el proceso de oxidación tal y como se obtuvo en disolución para la molécula libre (**Figura 103 (b)**). Por tanto, en IG también ocurrían reacciones de dimerización electroinducida posteriores al proceso de ciclación. Para el sistema **M2@IG**, el espectro mostró un máximo de absorbancia durante la oxidación a $\lambda^{max} = 696$ nm (**Figura 104 (a)**). Esta longitud de onda se ajusta a la que se observó durante la oxidación de una disolución de **M2 (Figura 104 (b))** a 693 nm y que correspondía al intermedio dicatiónico del dímero de **M2 (D-M2²⁺)**. Por tanto, podemos concluir que en el medio iónico semisólido que proporciona el ionogel las reacciones de dimerización electroquímica se llevaban a cabo de igual manera tanto para **M1** como para **M2**.

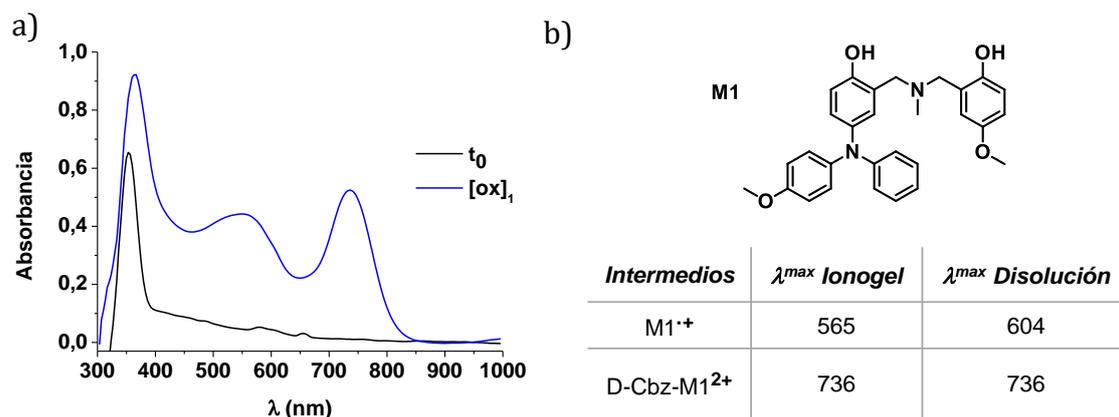


Figura 103. (a) Espectro de UV-visible obtenido al oxidar un ionogel preparado con **M1** (1:5:0.08 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:**M1**) a 1.20 V (línea azul) durante 200 segundos. La línea negra es el espectro inicial; (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox asignados.

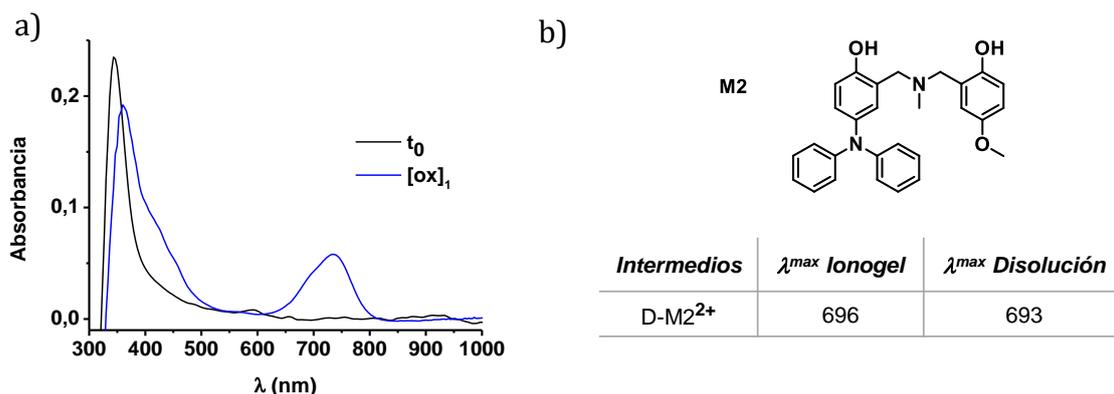


Figura 104. (a) Espectro de UV-visible obtenido al oxidar un ionogel preparado con **M2** (1:5:0.08 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:**M2**) a 1.20 V (línea azul) durante 200 segundos. La línea negra es el espectro inicial; (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox generados.

Una vez comprobada la idoneidad del ionogel como soporte para las moléculas discretas, el siguiente paso fue estudiar mediante la misma metodología si los polímeros electroactivos **PBzxTPAOMe** y **PBzxTPA** también tenían la capacidad de entrecruzarse en este medio. Para la formación de los ionogeles, en este caso, debido a la baja solubilidad de los polímeros de benzoxazina en acetona, se añadió una pequeña cantidad de tolueno a la disolución del ionogel para homogeneizar la

muestra. Así, para el sistema **PBzxTPAOMe@IG** el espectro de absorción UV-visible obtenido al oxidar el material generaba un máximo a 749 nm (**Figura 105 (a)**). Esta longitud de onda correspondería al intermedio dicatiónico del derivado de carbazol **D-PBzxCbzOMe²⁺** (**Figura 105 (b)**).

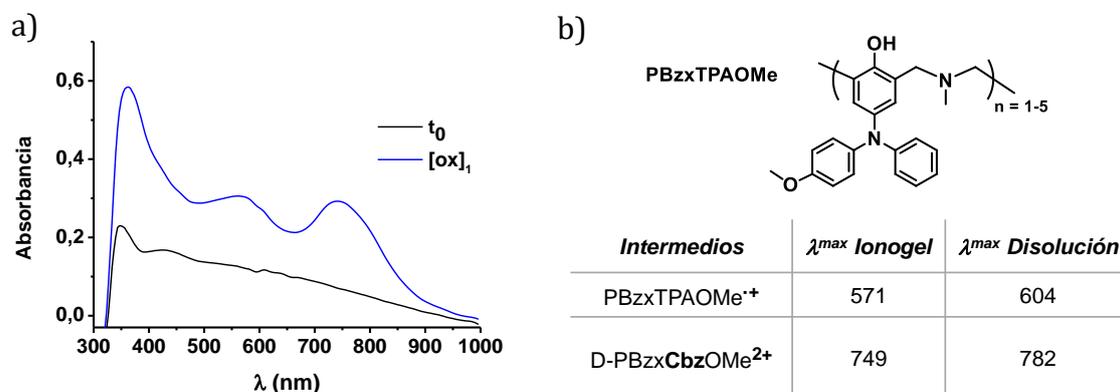


Figura 105. (a) Espectro UV-visible obtenido al oxidar un ionogel preparado con **PBzxTPAOMe** (1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:**PBzxTPAOMe**) a 1.20 V (línea azul) durante 250 segundos. La línea negra es el espectro inicial; (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox a los que corresponden.

Para el sistema **PBzxTPA@IG**, el espectro UV-visible registrado durante el proceso de oxidación mostró dos señales a $\lambda^{max} = 472$ y 696 nm (**Figura 106 (a)**). Estos valores estaban en consonancia con los obtenidos previamente en disolución (**Figura 106 (b)**), y que fueron asignados a los intermedios catión radical (**D-PBzxTPA⁺**) y dicatión del dímero (**D-PBzxTPA²⁺**) de la **PBzxTPA**. A partir de estos resultados experimentales se pudo concluir que el entrecruzamiento de cadenas poliméricas mediante la aplicación de estímulos eléctricos también se produce en las matrices de IG.

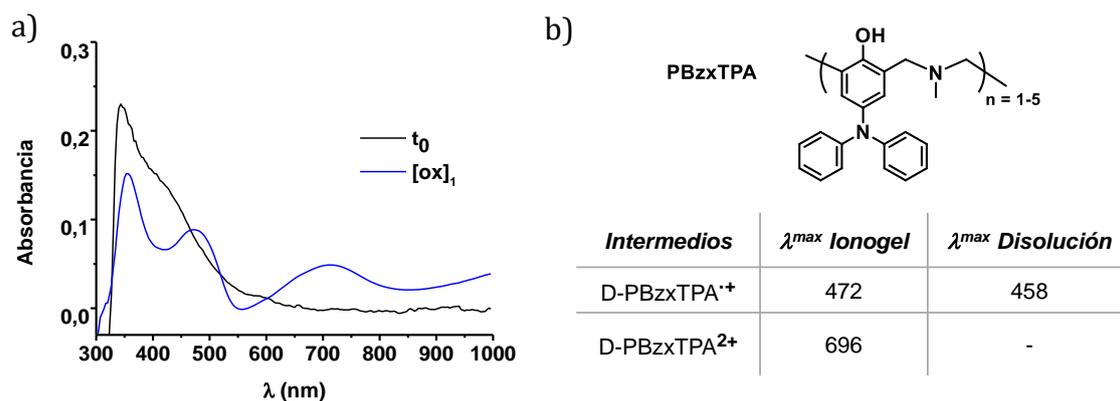


Figura 106. (a) Espectro UV-visible obtenido al oxidar un ionogel modificado con **PBzxTPA** (1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:**PBzxTPA**) a 1.20 V (línea azul) durante 250 segundos. La línea negra es el espectro inicial; (b) Tabla donde se comparan las longitudes de onda máximas (nm) obtenidas al oxidar por encima de la primera onda de oxidación (dimerización) en ionogel y en disolución y los intermedios redox generados.

Los datos recabados hasta este punto establecen que el uso de IGs como un soporte o medio semisólido, flexible, procesable y conductor es apto para que las polibenzoxazinas derivadas de trifenilaminas sustituidas puedan generar entrecruzamientos de cadenas mediante enlaces C-C covalentes en *para* entre fenilos libres impulsados por estímulos eléctricos a potenciales bajos.

3.4.3.4. Estudio morfológico mediante SEM de los ionogeles con las polibenzoxazinas pre y post oxidación.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto que los sistemas **PBzxTPA@IG** y **PBzxTPAOMe@IG** sufren entrecruzamiento de cadenas cuando son sometidos a potenciales de oxidación. Con esta información, se procedió a estudiar si estos procesos de entrecruzamiento provocaban cambios a nivel morfológico en el material. Para ello, en primer lugar, con el objetivo de aumentar la probabilidad de encuentros entre cadenas y que los cambios, en caso de haberlos, pudieran detectarse más claramente se prepararon ionogeles con ratios de polibenzoxazina más elevados. Las formulaciones fueron 1:5:1 de P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:**PBzxTPAOMe** o **PBzxTPA**. Estos ionogeles modificados (**Esquema 67**) se sometieron a potenciales de oxidación de 1.50 V sobre un electrodo serigrafado hasta que la zona que estaba en contacto con el electrodo de trabajo cambiaba su

color completamente (zona circular en color negro **Esquema 67**). De este modo se obtuvo un ionogel con una parte oxidada (color negro debido a los intermedios redox formados) y una parte no oxidada o intacta (color marrón).



Esquema 67. Proceso de oxidación de los ionogeles 1:5:1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:PBzxTPAOMe y 1:5:1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:PBzxTPA.

Una vez oxidados los ionogeles las zonas oxidadas e intactas fueron separadas y analizada su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Aparte de estos análisis se realizaron medidas del ionogel sin polibenzoxazina (1:5 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI) antes y después de someterlo a un potencial igual al de las muestras de interés (1.50 V). En la **Figura 107** (a) se muestran dos imágenes de SEM del ionogel sin modificar a dos amplitudes distintas (2 y 10 μm) donde aparece una masa continua la cual podría estar formada por el líquido iónico (componente mayoritario) entre la que destaca un patrón de fibras que podrían pertenecer al polímero fluorado P(VDF-co-HFP). La **Figura 107** (b) presenta las imágenes del ionogel oxidado a 1.50 V donde, a priori, parece que la superficie se alisaba un poco respecto a las de la **Figura 107** (a). Estos cambios no eran muy significativos por lo que asumimos la invariabilidad del soporte ionogel al aplicar estímulos eléctricos a potenciales bajos.

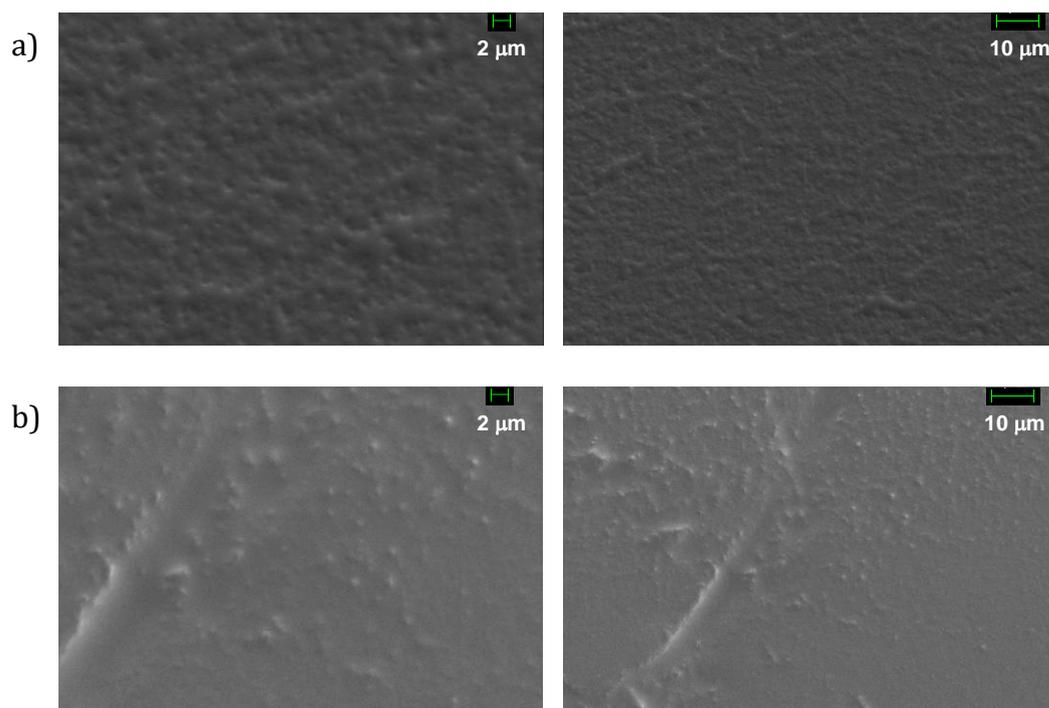


Figura 107. Imágenes de SEM a escala de 2 y 10 μm de: (a) ionogel cuya composición corresponde a 1:5 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI y (b) ionogel cuya composición corresponde a 1:5 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI oxidado a un potencial de 1.50 V.

Posteriormente, se procedió con el análisis morfológico del ionogel modificado con **PBzxTPAOMe** (1:5:1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI: **PBzxTPAOMe**) al aplicar un potencial de 1.50 V. La **Figura 108** (a) muestra el material inicial donde destacaban unas formas esféricas sobre la superficie. Estas estructuras circulares presentaban un diámetro menor a 5 μm las cuales podrían corresponder a la polibenzoxazina. Al someter el ionogel modificado a un potencial de 1.50 V (**Figura 108** (b)) aparecían cambios en las dimensiones y el aspecto visual de las estructuras circulares cuyo diámetro superaba los 5 μm y parecía que existían conexiones entre el patrón circular descrito. Esta unión se aprecia mejor en la imagen a 10 μm . Así, aparentemente, de las imágenes se podrían extraer indicios de entrecruzamiento entre las estructuras poliméricas incorporadas en el ionogel.

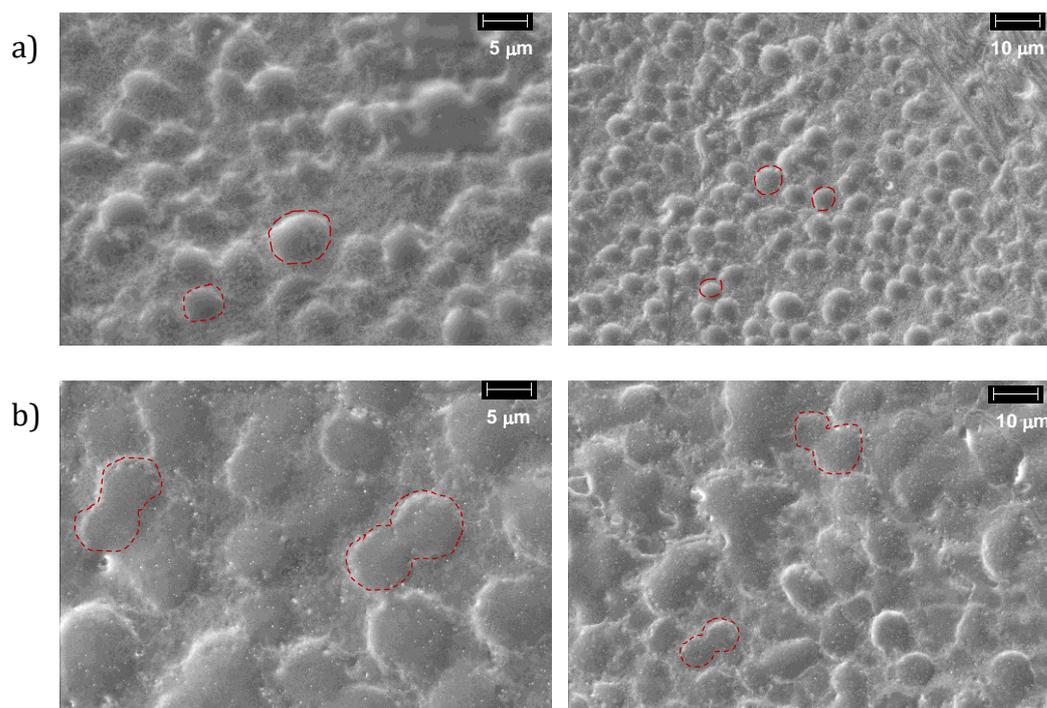


Figura 108. (a) Imágenes de SEM a escala de 5 y 10 μm del ionogel de **PBzxTPAOMe** cuya composición corresponde a 1:5:1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI: **PBzxTPAOMe**; (b) Imágenes de SEM a escala de 5 y 10 μm del ionogel anterior oxidado a un potencial de 1.50 V.

La **Figura 109** (a) corresponde al sistema **PBzxTPA@IG**. En este caso las esferas no estaban tan definidas como en el caso anterior pero su diámetro también era menor a 5 μm . Sin embargo, en la **Figura 109** (b) se obtuvieron más claramente uniones entre las esferas modificando su morfología respecto a la imagen de la **Figura 109** (a). Este resultado estaría de acuerdo con el posible entrecruzamiento entre de las cadenas a partir del estímulo eléctrico aplicado, reafirmando así la hipótesis de un proceso de reticulación por formación de enlaces C-C intermolecular entre las cadenas de polibenzoxazina en el seno de una matriz semisólida de ionogel.

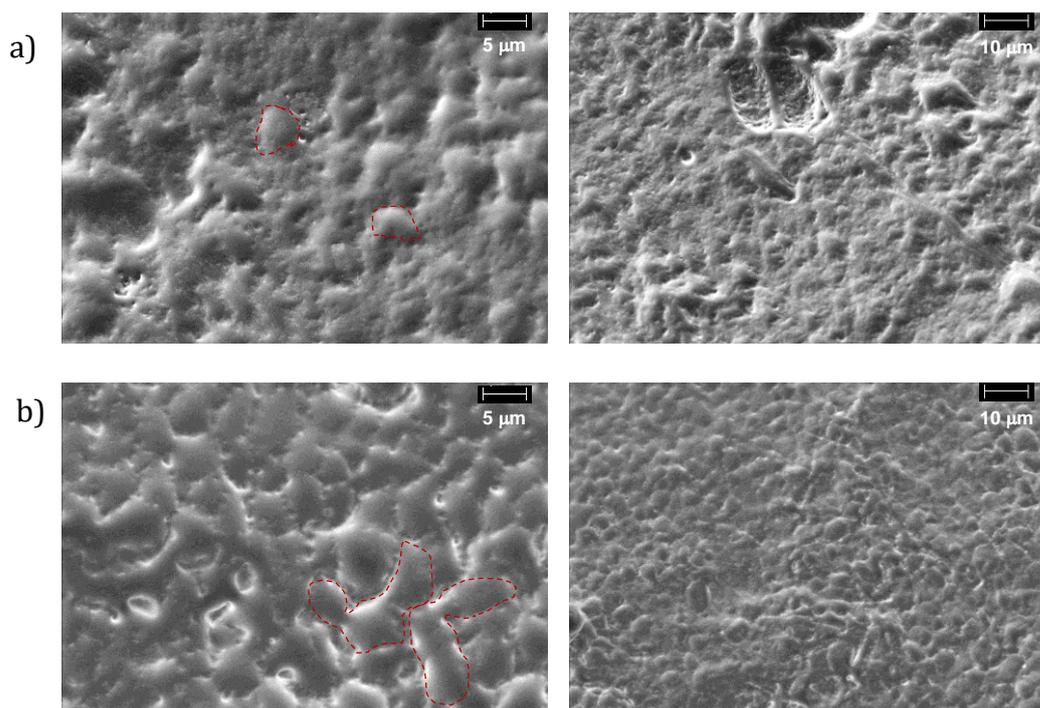


Figura 109. (a) Imágenes de SEM a escala de 5 y 10 μm del ionogel de **PBzxTPA** cuya composición corresponde a 1:5:1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI: PBzxTPA; (b) Imágenes de SEM a escala de 5 y 10 μm del ionogel anterior oxidado a un potencial de 1.50 V.

A partir de este estudio se pudo demostrar que las polibenzoxazinas conteniendo grupos electroactivos podían entrecruzarse mediadas por estímulos eléctricos en estado sólido.

También se pensó otra estrategia para la obtención de materiales sólidos más robustos conductores y flexibles capaces de aumentar su entrecruzamiento mediante estímulos eléctricos llevada a cabo en un grupo experto en este campo. Estos ensayos consistirían, primero, en dopar las polibenzoxazinas sintetizadas que no presentan aspecto quebradizo (**P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA**) con un porcentaje optimizado de nanotubos de carbono que podrían añadir conductividad al sistema. Una vez formado el híbrido, este se sometería a un barrido de potencial durante un ensayo de reología para seguir la evolución del sistema y comprobar si, debido al entrecruzamiento, aumentaría la resistencia del material o se producirían cambios en la viscosidad.

CAPÍTULO 5

**Electrocromismo de polímeros conjugados y no
conjugados basados en derivados de *N*-fenilcarbazol**

3.5. Estudio electrocrómico de sistemas poliméricos conjugados basados en derivados de *N*-fenilcarbazol (**CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH**)

En este apartado se estudian las propiedades electrocrómicas de los compuestos derivados de *N*-fenilcarbazol **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH** (Figura 110). Para ello, se depositaron películas electrocrómicas de los *N*-fenilcarbazoles sintetizados sobre varios soportes que actuaron como electrodo de trabajo (carbono, ITO-PET y electrodos serigrafiados de carbono grafito) en el sistema electroquímico. Una vez incorporadas las películas electrocrómicas a la superficie de los electrodos de trabajo, que en este caso actuaron como ánodos, se analizaron sus respuestas ópticas a estímulos eléctricos en el rango de absorción que abarca desde el ultravioleta-visible al infrarrojo cercano. Posteriormente, se establecieron sus propiedades electrocrómicas en términos de ciclo de vida o resistencia a la fatiga, estabilidad óptica o de coloración, contraste óptico, eficiencia de coloración y tiempos de respuesta (apartado 1.6).

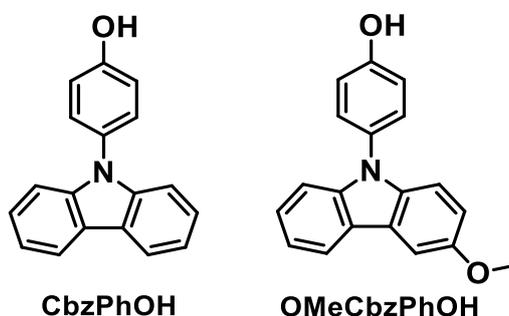


Figura 110. Estructura de los *N*-fenilcarbazoles estudiados: **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH**.

El comportamiento electroquímico de los compuestos **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH** ya ha sido previamente establecido en los apartados 3.1.5 y 3.1.6. Los voltamperogramas cíclicos registrados (Figura 111 (a) y (b)) mostraron, en ambos casos, un primer pico de oxidación de $E_{pa,1} = 1.18$ V y $E_{pa,1} = 1.03$ V vs. SCE en el barrido anódico inicial para **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH**, respetivamente. Este primer pico de oxidación se asoció en ambos casos a la formación del catión radical de los *N*-fenilcarbazoles. Al realizar barridos anódicos alcanzando potenciales más positivos (hasta 2.0 vs. SCE) se observó la presencia de nuevas ondas de oxidación.

Los procesos electroquímicos asociados a estas ondas podrían estar relacionados con la oxidación de los productos de polimerización que tienen lugar a potenciales superiores a 1.18 V vs. SCE para **CbzPhOH** (Figura 111 (a)) y 1.12 V vs. SCE para **OMeCbzPhOH** (Figura 111 (b)). Esta hipótesis es compatible con los resultados de espectroelectroquímica obtenidos y que se muestran en la Figura 111 (c) y (d) donde se observó que al aplicar 1.50 V vs. SCE a una disolución electrolítica de acetonitrilo para cada compuesto aparecía una banda de absorción ancha en la zona del espectro correspondiente al infrarrojo cercano (800 - 1100 nm). Cabe destacar el hecho de que al finalizar los experimentos de espectroelectroquímica, donde se utilizó una malla de platino como electrodo de trabajo, se observó la formación de una película de material orgánico sobre la misma. Este resultado podría indicar la electrodeposición de polímero de **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH**. La creación de una red polimérica donde los estructuras electroactivas fueran oxidados en forma de catión radical permitiría el flujo de cargas a través de la matriz polimérica conjugada registrando señal en el infrarrojo cercano relativo a la transferencia de cargas de intervalencia. Con el fin de comprobar si es posible obtener polímeros derivados de **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH** mediante procesos de electrodeposición se realizaron estudios electroquímicos de voltamperométrica cíclica y espectroelectroquímica utilizando electrodos de trabajo de distinta área superficial y naturaleza.

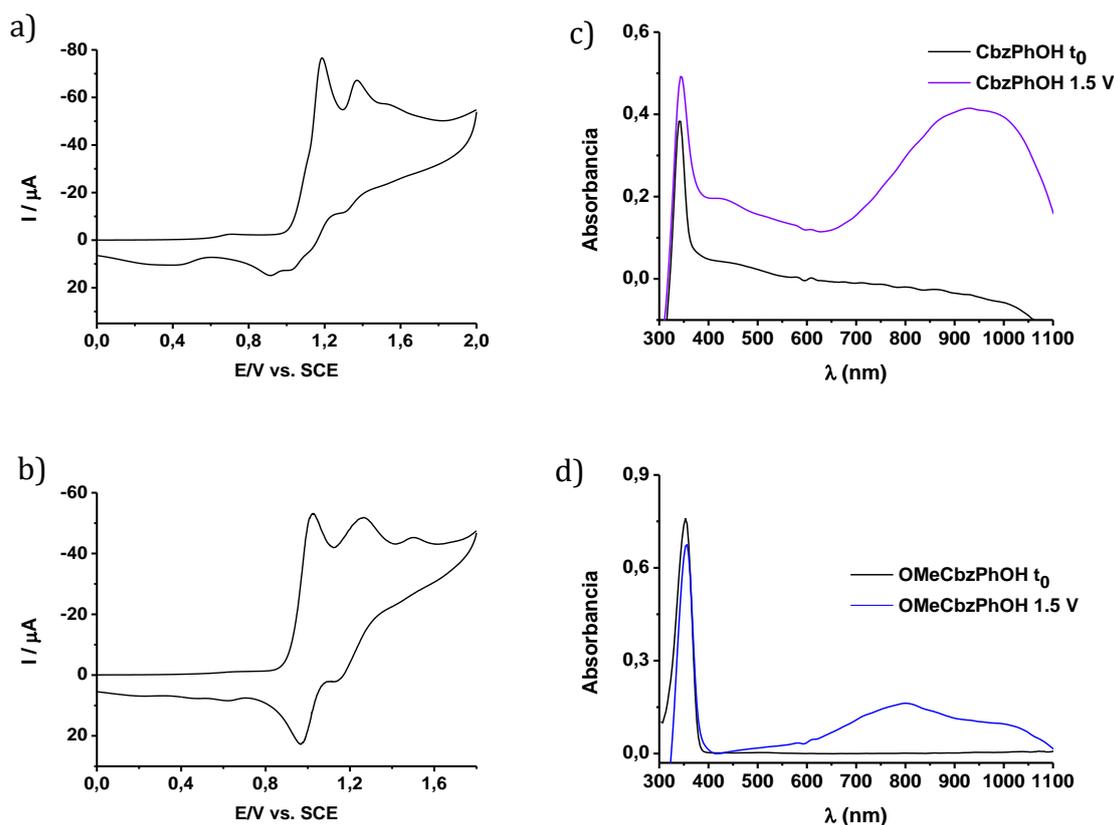
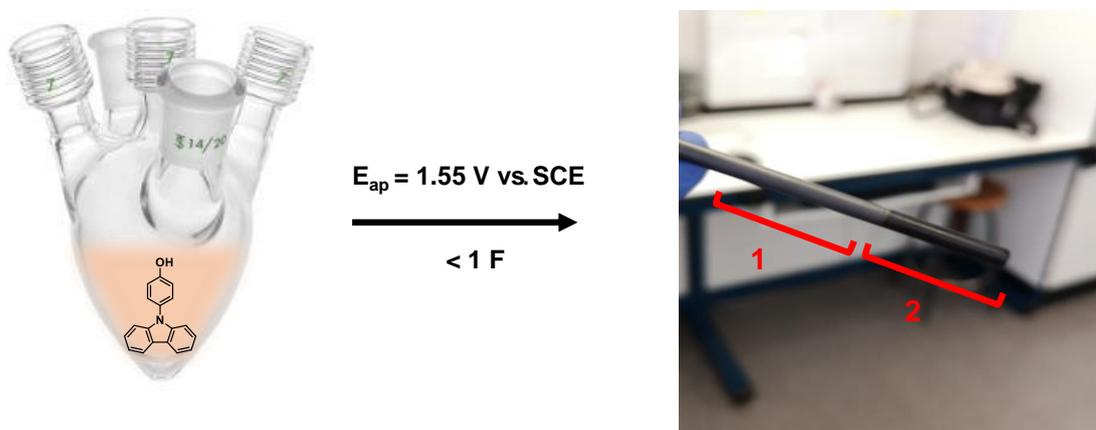


Figura 111. Voltamperograma cíclico de (a) **CbzPhOH** y (b) **OMeCbzPhOH** a una concentración de 6.5 mM en acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆ (V/s =0.5); Espectro UV-visible de (c) **CbzPhOH** y (d) **OMeCbzPhOH** a una concentración de 3 mM en acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆, antes y después de aplicar un potencial de oxidación de 1.5 V vs. SCE durante 60 s (Electrodos: WE: malla de platino, CE: hilo de platino, RE: SCE).

3.5.1. Electrodeposición de CbzPhOH en acetonitrilo sobre ánodo de carbono y de ITO-PET

Inicialmente se estudió el comportamiento del compuesto **CbzPhOH** en disoluciones electrolíticas de acetonitrilo tanto con un electrodo de trabajo de carbono vítreo como en ITO-PET. Se iniciaron los estudios con este compuesto porque tiene más puntos reactivos y esto podría favorecer la electropolimerización. El proceso de electrodeposición de **CbzPhOH** se realizó en condiciones de presión y temperatura ambiente, utilizando una celda electroquímica de 5 bocas. El sistema se basó en una barra de carbono grafito como electrodo de trabajo, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia saturado de calomelanos. La disolución de trabajo consistió en una concentración de 19.6 mM de **CbzPhOH** en

acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte (burbujeo suave y constante de N₂). Durante el proceso de electrólisis realizado a un potencial constante de 1.55 V, como se puede ver en el **Esquema 68**, se obtuvo la deposición de un sólido sobre la superficie del electrodo de trabajo (2 en comparación a 1 en el **Esquema 68**, imagen de la derecha), provocando la pasivación de este y la caída de la intensidad de corriente. Estas observaciones experimentales podrían atribuirse a un posible proceso de electropolimerización de **CbzPhOH** sobre el electrodo de trabajo y por tanto se continuó con el estudio.

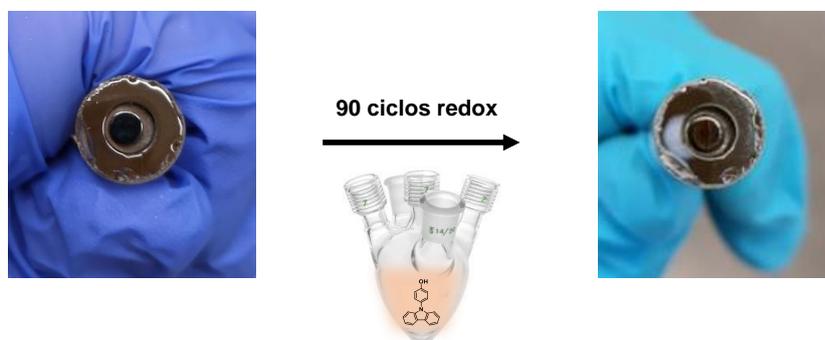


Esquema 68. Electrólisis de **CbzPhOH** (19.6 mM) con una concentración de electrolito soporte de 0.1 M (TBAPF₆) en acetonitrilo (WE: barra carbono grafito, CE: barra de platino, RE: SCE).

3.5.1.1. Estudio mediante voltamperometría cíclica del sólido electrodepositado derivado de CbzPhOH en acetonitrilo sobre ánodo de carbono vítreo

Para determinar el comportamiento electroquímico del sólido depositado en el apartado anterior y conocer su naturaleza, se procedió a realizar la electrodeposición sobre un electrodo de carbono vítreo de diámetro conocido (3 mm). Las condiciones experimentales en las que se realizó el proceso de electrólisis fueron las mismas que se han descrito en el apartado anterior (19.6 mM **CbzPhOH**, 0.1 M de TBAPF₆, suave y constante burbujeo de N₂) pero la electrodeposición sobre el electrodo de trabajo se obtuvo mediante la aplicación de voltamperometrías

cíclicas consecutivas. Se realizaron 90 ciclos voltamperométricos a una velocidad de barrido 0.5 V/s utilizando un barrido de potencial de 0.00/1.55 V/0.00 V generando, así, un sólido derivado de **CbzPhOH** sobre la superficie del electrodo (**ECbzPhOH**) (**Esquema 69**).



Esquema 69. Deposición electroquímica del sólido de **CbzPhOH** (19.6 mM, TBAPF₆ 0.1 M) sobre electrodo de carbono vítreo de 3 mm (CE: barra platino, RE: SCE).

El voltamperograma cíclico de la **Figura 112** muestra la respuesta electroquímica del sólido depositado sobre el electrodo de 3 mm de carbono vítreo. Para obtener este voltamperograma cíclico el electrodo modificado se introdujo en una disolución electrolítica de acetonitrilo y TBAPF₆ a una concentración de 0.1 M. El barrido anódico aplicado mostró un pico de oxidación a 1.70 V vs. SCE que podría asociarse a la respuesta del polímero generado al estímulo eléctrico.

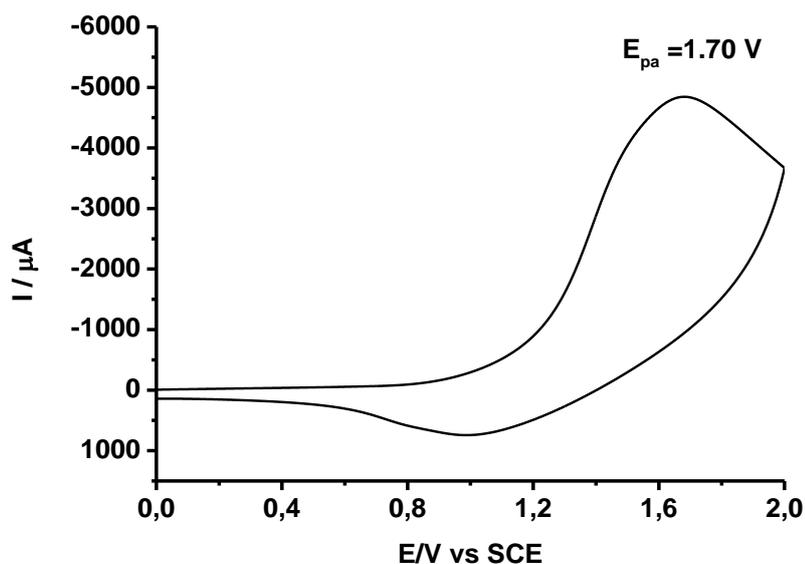


Figura 112. Voltamperograma cíclico del sólido de **CbzPhOH** depositado sobre 3 mm de carbono vítreo en acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆ (V/s =0.5) (WE: carbono vítreo modificado, CE: barra de platino, RE: SCE).

3.5.1.2. Determinación del recubrimiento del sólido electrodepositado de CbzPhOH en acetonitrilo sobre ánodo de carbono vítreo

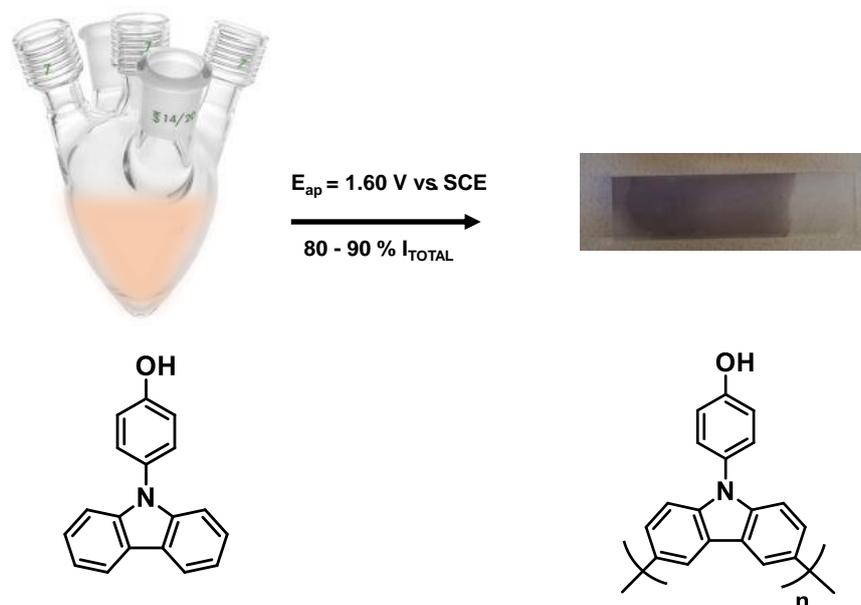
Para determinar de forma semicuantitativa la cantidad de sólido depositado sobre la superficie del electrodo de trabajo se registraron diferentes voltamperogramas cíclicos del electrodo depositado sumergido en una disolución de acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆ a distintas velocidades (0.3, 0.5, 0.7, 1.0 V/s). El pico de oxidación a medida que el valor de la velocidad era más grande presentaba una intensidad más baja hasta estabilizarse en 1.0 V/s. Esto podría deberse a un desprendimiento de material hasta llegar a una capa adherida estable. Conocido este comportamiento el recubrimiento de la superficie del electrodo (Γ) se obtuvo a partir del voltamperograma cíclico a una velocidad de 1 V/s como se muestra en el anexo 7.5. El valor de recubrimiento obtenido es de $6.09 \cdot 10^{-8}$ mol/cm², superior al de 10^{-10} mol/cm² que corresponde al valor aproximado de una monocapa de polímero.²⁰⁰ Por tanto, se determinó la deposición de más de una capa de un posible polímero

sobre el electrodo de trabajo. La cantidad de material depositado sobre el electrodo de carbono vítreo no fue suficiente para analizarlo por otras técnicas analíticas.

Dado que las aplicaciones relacionadas con polímeros electrocromicos se centran, principalmente, en dispositivos portátiles (células solares, paneles táctiles), estos requieren que los electrodos de trabajo donde se deposita el material electrocromico presenten unas características concretas. Entre ellas hay que destacar la transparencia en el rango del visible, la flexibilidad y la estabilidad tanto física como química sin olvidar una alta conductividad.²⁰¹ Los electrodos de carbono vítreo no cumplen muchas de estas características, por esto, para este tipo de aplicaciones, se sustituyen por electrodos de óxido de indio y estaño (ITO). Estos electrodos son muy utilizados gracias a su procesabilidad y durabilidad tanto química como física entre otras ventajas destacables como su alta conductividad eléctrica ($<1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) y transparencia óptica ($>90\%$ a 550 nm).²⁰¹ El compuesto de óxido de indio y estaño puede soportarse sobre sustratos como el tereftalato de polietileno (PET) (ITO-PET) aumentando así su flexibilidad pero disminuyendo su uniformidad. A continuación, se estudia la posibilidad de electrodepositar polímeros basados en **CbzPhOH** mediante procesos de electrólisis a potencial controlado sobre electrodos de ITO-PET en disolución electrolítica de acetonitrilo.

3.5.1.3. Electrodeposición de **ECbzPhOH** en acetonitrilo sobre ITO-PET

La electrodeposición del derivado de **CbzPhOH** disuelto en acetonitrilo (17.6 mM, 0.1 M de TBAPF₆) sobre el ITO-PET se llevó a cabo sumergiendo el electrodo en la disolución y realizando una electrólisis a potencial controlado de 1.60 V vs. SCE hasta que el valor de la intensidad decreciera entre un 80 y un 90 %. Una vez alcanzados estos valores de intensidad, una película de un color violeta derivada de **CbzPhOH** (**ECbzPhOH**) se depositó sobre el ITO-PET (**Esquema 70**).



Esquema 70. Electrodeposición de **ECbzPhOH** a partir de una disolución 17.6 mM de **CbzPhOH** en acetonitrilo con $TBAPF_6$ al 0.1 M sobre ITO-PET (WE: ITO-PET, CE: barra platino, RE: SCE).

Posteriormente, en este caso, el material depositado pudo delaminarse de la superficie del ITO-PET obteniendo cantidad suficiente como para ser analizado. La insolubilidad del compuesto electrogenerado en disolventes diferentes (tetrahidrofurano, acetona o cloroformo) imposibilitó su caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón o técnicas cromatográficas. Sin embargo, sí se pudo analizar por FT-IR y DSC. En la **Figura 113** vemos la comparativa del monómero **CbzPhOH** y el material electrogenerado **ECbzPhOH** usando la técnica de FT-IR. En el espectro se destacan señales comunes en ambos compuestos como son las bandas a 1512 y 1450 cm^{-1} asociadas a modos vibracionales de C=C de los bencenos y una banda a 1228 cm^{-1} relativa al enlace C-N. Sin embargo, se encuentran diferencias en la zona entre 900 y 690 cm^{-1} donde se identifican los patrones de bandas de los bencenos di- y trisustituidos. En este caso la banda que podría justificar la polimerización, y, por tanto, la generación de bencenos trisustituidos es la desaparición de la banda a 831 cm^{-1} del monómero y la aparición en el polímero de una banda a 810 cm^{-1} . Esto podría indicar la desaparición de disustituciones de los anillos aromáticos y por tanto la formación de polímero. Valores y cambios

parecidos aparecen en la bibliografía con polimerizaciones electroquímicas de otros *N*-fenilcarbazoles.²⁰²

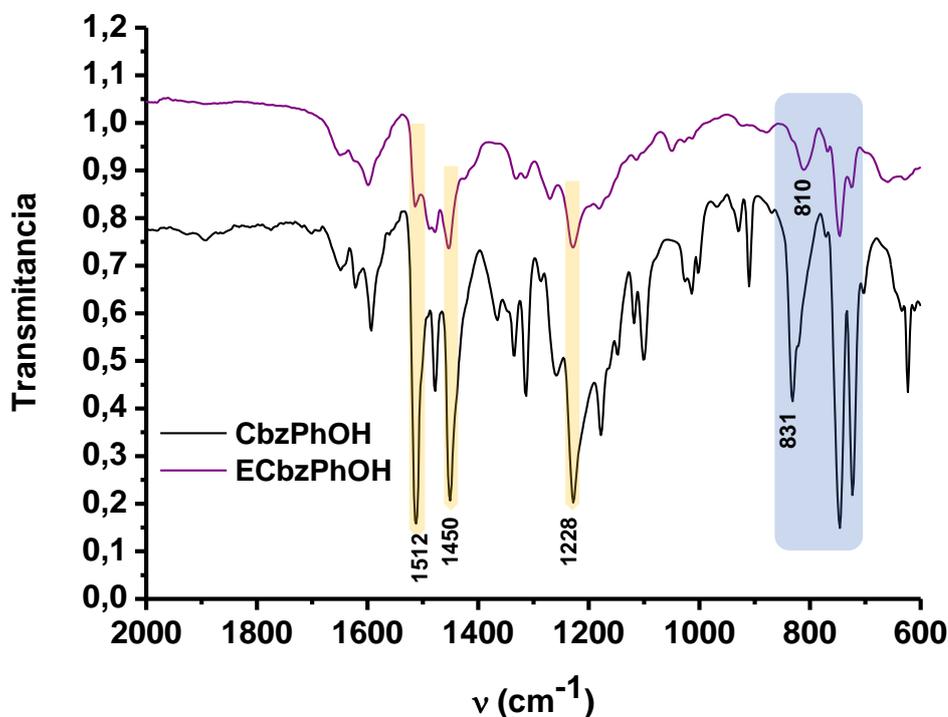


Figura 113. Espectro de infrarrojo donde se solapa la respuesta del monómero y del material electrogenerado de **CbzPhOH**.

El análisis del material depositado por DSC, en la **Figura 114**, mostró una temperatura de transición vítrea a 91.2 °C que estaría de acuerdo con la formación de una película polimérica de **CbzPhOH** (**ECbzPhOH**) a la que el aumento del flujo de calor produce un cambio en su estructura. Hay que puntualizar que esta Tg no es la asociada al tereftalato de polietileno del soporte del ITO, ya que a este le corresponde una Tg de 70 °C.²⁰³

Los análisis realizados describían una estructura polimérica del material depositado sobre el ITO-PET. Conocido esto, el siguiente paso fue establecer su comportamiento redox.

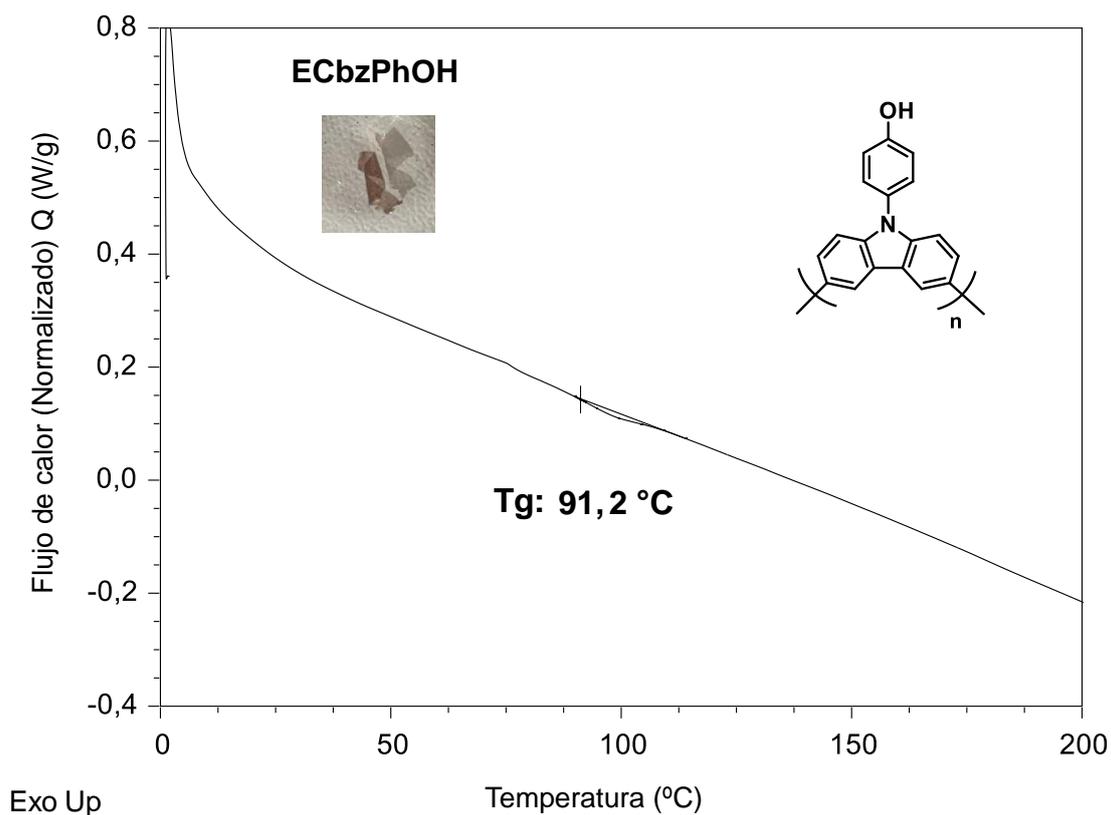


Figura 114. Cromatograma de DSC de la película electrodepositada **ECbzPhOH** (15 $^{\circ}C/min$).

3.5.1.4. Estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de ECbzPhOH depositado sobre ITO-PET

Una vez obtenida la película polimérica depositada sobre el ITO-PET se analizó también su respuesta y estabilidad electroquímica. Para ello se introdujo el ITO-PET modificado (**Figura 115**, imagen derecha) en una disolución electrolítica de acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆ (SCE como electrodo de referencia y barra de platino como contraelectrodo) y se aplicó un barrido de 0.0 a 3.0 V a una velocidad de 0.5 V/s. La respuesta inicial representada en la **Figura 115** mostró que la intensidad del voltamperograma empezó a crecer a partir de 1.50 V mostrando un potencial anódico máximo sobre 2.25 V vs. SCE.

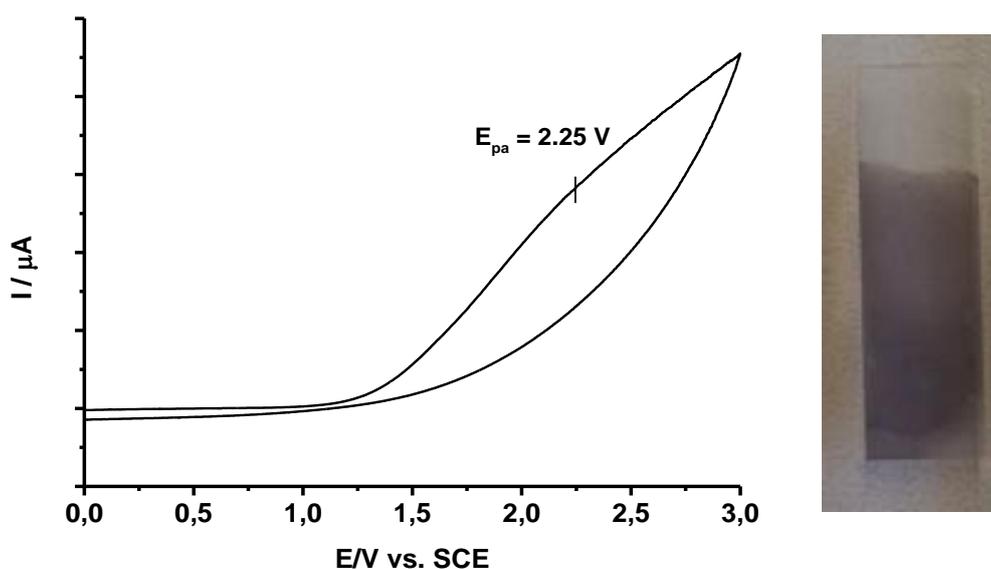
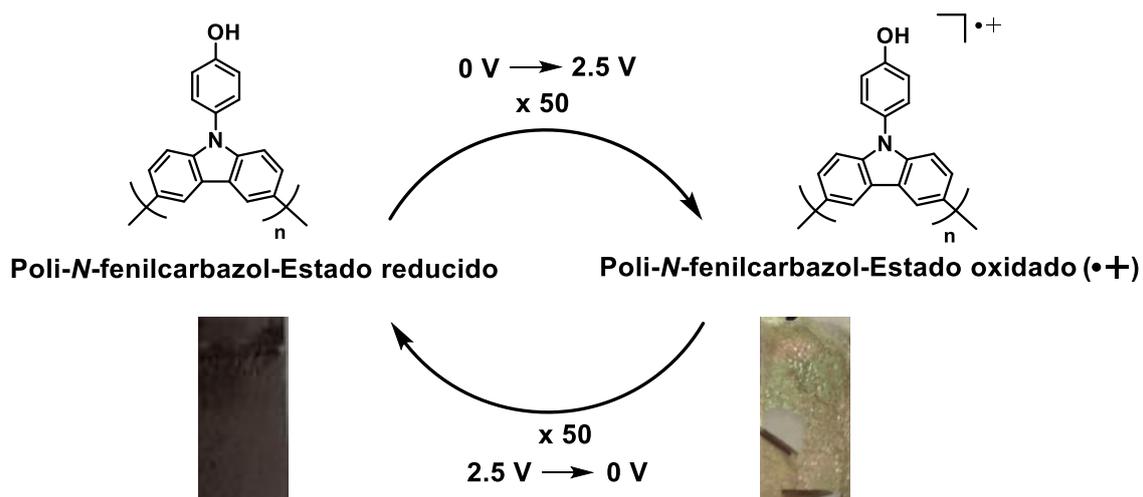


Figura 115. Voltamperograma cíclico del ITO-PET modificado con **ECbzPhOH** (imagen derecha) realizado en una disolución de acetonitrilo TBAPF₆ 0.1 M a una velocidad de barrido de 0.5 V/s (WE: ITO-PET modificado, CE: barra de platino, Ref: SCE).

Conocida la respuesta voltamperométrica de la película depositada sobre el ITO-PET se estudió la estabilidad electroquímica de **ECbzPhOH** mediante la aplicación continuada de ciclos de oxidación-reducción. Con este fin, el ITO-PET con **ECbzPhOH** se introdujo, de nuevo, en una disolución de TBAPF₆ (0.1 M) en acetonitrilo y se estudió sometiénola a 50 ciclos de oxidación (potencial aplicado 2.5 V)- reducción (potencial aplicado de 0.0 V) durante 30 segundos en ambos procesos (**Esquema 71**). El sistema no presentó variaciones en su respuesta electroquímica lo que indica su estabilidad frente a la aplicación de estímulos redox sucesivos (**Figura 116**). La **Figura 117** muestra el voltamperograma cíclico del polímero electrodepositado (ACN, 0.1 M de TBAPF₆) después de los 50 ciclos redox anteriormente descritos, verificándose que el polímero de *N*-fenilcarbazol permanece intacto sobre la superficie del electrodo ITO-PET y mantiene un potencial anódico de 2.25 V vs. SCE igual al obtenido inicialmente (**Figura 115**). En el **Esquema 71** se puede comprobar el cambio de coloración al pasar del estado reducido (color morado oscuro (imagen izquierda)) al estado oxidado ((color iridiscente (imagen derecha)). Este cambio de coloración reversible es compatible con los descritos en la bibliografía para este tipo de sistemas.¹¹⁷



Esquema 71. Esquematización de los ciclos redox aplicados sobre la película de **CbzPhOH** electrodepositada en ITO-PET y acetonitrilo con TBAPF₆ a 0.1 M.

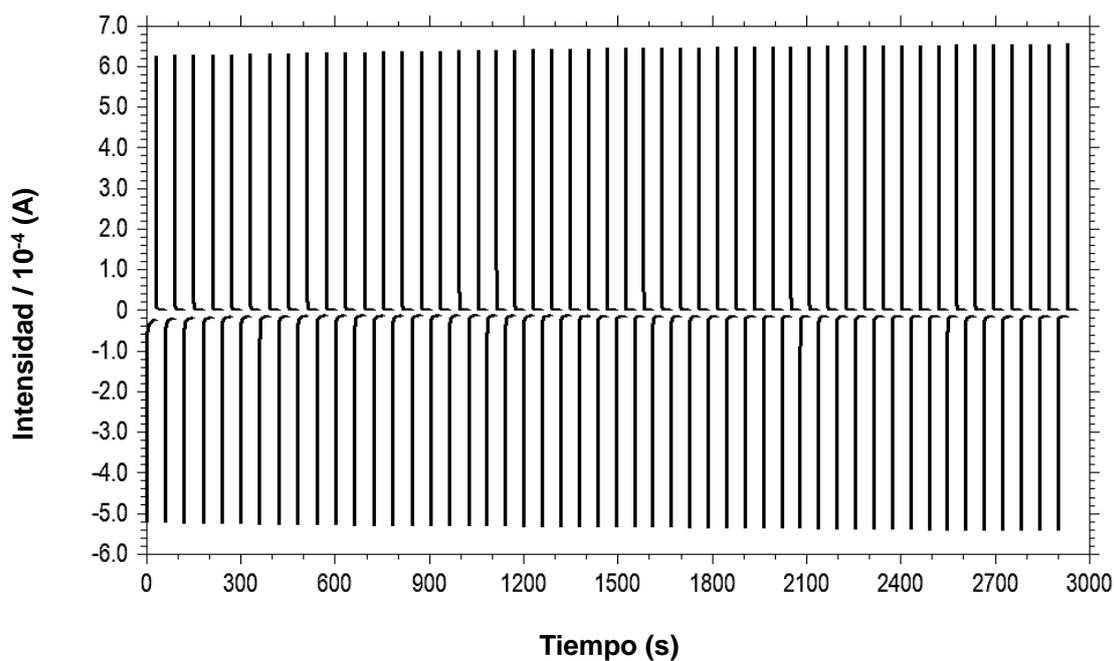


Figura 116. Ciclos de oxidación-reducción del **EcbzPhOH** sobre ITO-PET sumergido en una disolución de acetonitrilo con TBAPF₆ a 0.1 M s (WE: ITO-PET modificado, CE: barra de platino, RE: SCE).

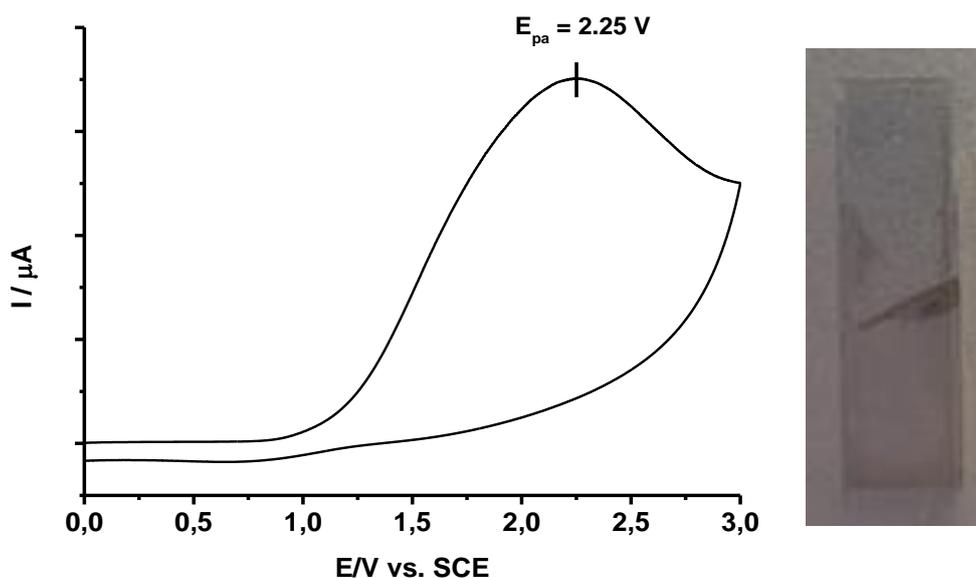


Figura 117 Voltamperograma cíclico del ITO-PET modificado con **EcbzPhOH** (imagen derecha) en una disolución de acetonitrilo con TBAPF₆ a 0.1 M a una velocidad de barrido de 0.5 V/s, después de aplicar 50 ciclos redox sobre este (WE: ITO-PET modificado, CE: barra de platino, RE: SCE).

Una vez puesto de manifiesto tanto la capacidad de electropolimerizar de los sistemas que contienen derivados de *N*-fenilcarbazol (**CbzPhOH**) como la estabilidad de los sistemas sobre ITO-PET se procedió a determinar sus propiedades electrocrómicas ya que la deposición de estos polímeros en este tipo de sustratos puede permitir a posteriori el diseño y fabricación de dispositivos o pantallas electrocrómicas flexibles.

3.5.2. Estudio electrocrómico de EcbzPhOH en acetonitrilo sobre ITO-PET

Las propiedades electrocrómicas del polímero electrodepositado sobre ITO-PET en disolución electrolítica de acetonitrilo se determinaron utilizando dos aproximaciones distintas y complementarias. La primera de ellas consistía en determinar la respuesta óptica (registro a tiempo real del espectro de UV-visible-IR cercano) durante el proceso de electrodeposición sobre ITO-PET. La segunda se centraba en el registro de las propiedades electroópticas de la película previamente

depositada sobre el sustrato de ITO-PET. A partir de estos experimentos se determinaron los parámetros electrocromáticos de interés.

En primer lugar, al igual que ocurría cuando se utilizó la malla de platino como electrodo de trabajo, se aplicó un potencial constante (1.60 V, 120 segundos) sobre un electrodo de trabajo de ITO-PET a una disolución de **CbzPhOH** (3 mM) en acetonitrilo que contiene una concentración 0.1 M de TBAPF₆ monitorizando el proceso ópticamente. Los experimentos de espectroelectroquímica realizados permitieron el registro de la respuesta óptica del sistema en el rango UV-visible-IR cercano al aplicar el estímulo eléctrico simultáneamente. Así, en la **Figura 118** (a) se puede comprobar el aumento de la absorción de bandas entre 700 y 1000 nm relativas a la formación de la película polimérica del *N*-fenilcarbazol a tiempos inferiores a 20 segundos. Al final del proceso, una vez retirado el electrodo de trabajo de la celda de espectroelectroquímica, se pudo comprobar la formación de la película polimérica sobre el ITO-PET. La oxidación del monómero de *N*-fenilcarbazol sobre el ITO-PET conducía a reacciones de acoplamiento C-C por ambos fenilos del carbazol generando la matriz polimérica cuyo entramado oxidado producía máximos de absorbancia entre 700 y 1100 nm. El proceso químico que podría tener lugar se esquematiza en la **Figura 118** (b)

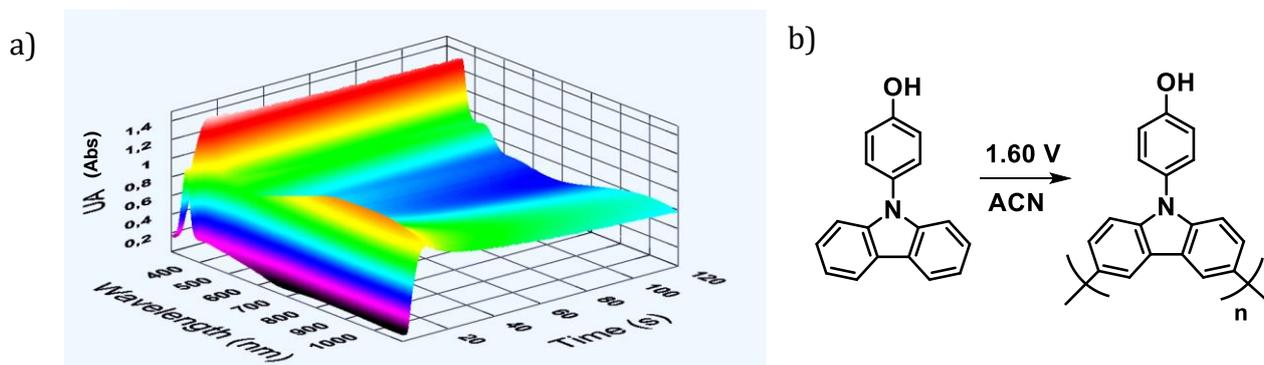


Figura 118. (a) Espectro 3D (absorbancia-longitud de onda-tiempo) registrado durante la electropolimerización y deposición del polímero de **CbzPhOH** (3 mM) en acetonitrilo con TBAPF₆ al 0.1 M aplicando 1.60 V vs. SCE; (b) Proceso que, presumiblemente, se lleva a cabo durante la oxidación de la disolución sobre el ITO-PET (WE: ITO-PET, CE: hilo de platino, RE: SCE).

A. Estabilidad óptica de **ECbzPhOH** en acetonitrilo sobre ITO-PET

Demostrada la electropolimerización sobre el ITO-PET de **CbzPhOH**, aprovechando la información espectroscópica que ofrece la técnica electroquímica, el siguiente paso fue estudiar la estabilidad óptica del sistema **ECbzPhOH**-ITO-PET. Para ello se electrodepositó el **ECbzPhOH** sobre el ITO-PET aplicando un potencial de 1.60 V vs. SCE como se describe en el **Esquema 70**. Éste ITO-PET modificado, en el estudio de la estabilidad óptica, actúa como electrodo de trabajo en la celda de electroquímica que contiene una disolución electrolítica de acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆ (**Figura 119** (a)). Utilizando el montaje descrito en la **Figura 119** (a) se registró un espectro inicial (**Figura 119** (b), línea negra) y, seguidamente, se aplicaron ciclos redox (oxidación-reducción) durante 2 minutos a potenciales de oxidación de 1.50, 1.80, 2.00, 2.20 y 2.50 V y reducción de 0 V vs. SCE, respectivamente. La aparición de máximos de absorbancia entre 800 y 1100 nm sólo ocurrió al aplicar voltajes de 2.50 V vs. SCE (**Figura 119** (b), línea púrpura). De este primer proceso redox se calculó un recubrimiento aproximado de $4.23 \cdot 10^{-8}$ mol/cm² a partir de la ecuación (3) del anexo 7.5 utilizando la carga (Q) necesaria para la oxidación completa del material y el área (A) depositada. La aplicación de potencial en un segundo ciclo sobre el mismo ITO-PET modificado mostró una disminución de la absorbancia en el rango 800-1100 nm al aplicar 2.50 V. Esta pérdida de las propiedades electroópticas puede atribuirse a la gran resistencia eléctrica que ofrece el sistema debido a la degradación del electrolito (TBAPF₆) y su posterior precipitación en forma de sal blanca al fondo de la celda. Éste proceso de degradación probablemente se debe a la aplicación de un valor de potencial tan elevado en el ciclo 1. Por tanto, el presente sistema electrocrómico posee una limitación práctica a altos potenciales de oxidación permitiendo únicamente la aplicación de un único ciclo redox.

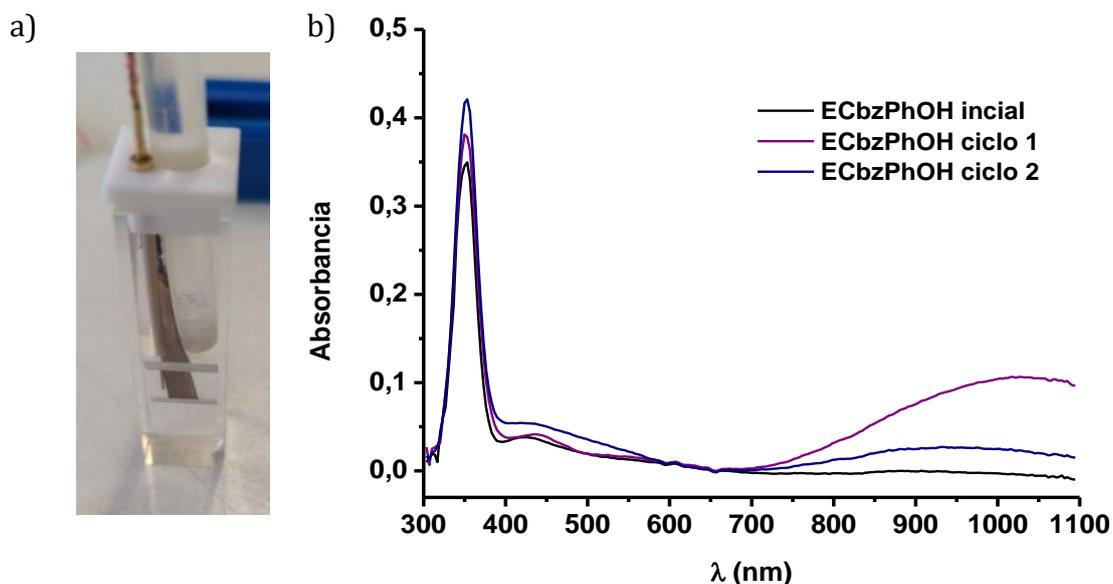


Figura 119. (a) Montaje de la celda de espectroelectroquímica de 1 mm con electrodo de referencia de calomelanos, contra-electrodo de platino y electrodo de trabajo ITO-PET modificado con polímero **ECbzPhOH**, todo sobre una disolución de acetonitrilo (TBAPF₆, 0.1 M); (b) Espectros UV-visible-IR cercano inicial del ITO-PET modificado con polímero **ECbzPhOH**, al aplicar un potencial de 2.50 V en un primer ciclo redox de oxidación-reducción (ciclo 1), y un segundo sobre el mismo electrodo de ITO-PET (ciclo 2).

B. Contraste óptico de **ECbzPhOH** en acetonitrilo sobre ITO-PET

A partir del ciclo 1 de la **Figura 119** (b) se obtuvo el valor del contraste óptico de la película de *N*-fenilcarbazol a una longitud de onda máxima de 1000 nm siendo este del 15 % ($\Delta T\% = 15\%$).

C. Tiempo de respuesta de **ECbzPhOH** en acetonitrilo sobre ITO-PET

El tiempo de respuesta del polímero electrocrómico, definido como el tiempo necesario para realizar un cambio en la transmitancia de un 90 % a una longitud de onda determinada (longitud de onda máxima = 1000 nm), se calcula mediante los datos obtenidos en el primer ciclo de oxidación (2.50 V vs. SCE)-reducción (0 V vs. SCE), **Figura 120**. El tiempo de respuesta del estado neutro al oxidado de la película electropolimerizada sobre el ITO-PET fue de 6 segundos. Es decir, que tardó 6 segundos en cambiar el 90 % de su valor de transmitancia al pasar de decolorado a coloreado. La **Figura 120** también indica que se tarda 185 segundos desde el estado

inicial al estado decolorado posterior, o 65 s desde que se inició la reducción a partir del estado oxidado.

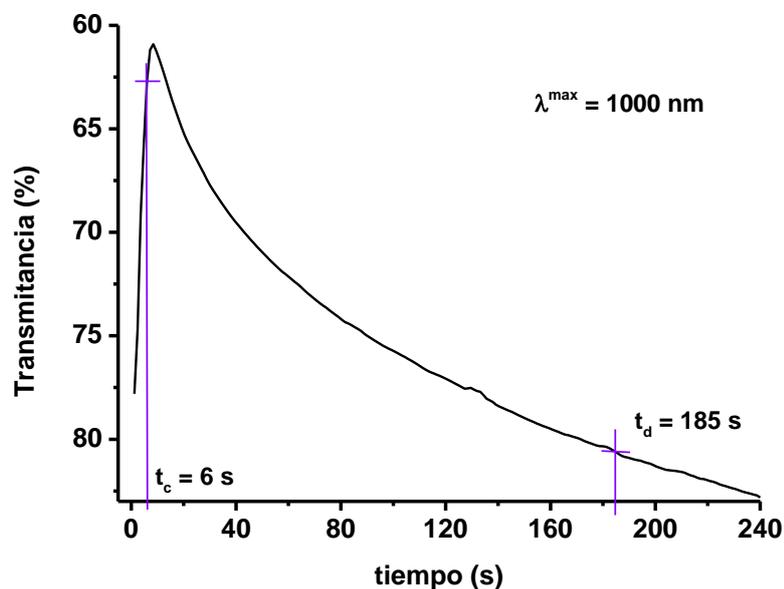


Figura 120. Representación del porcentaje de transmitancia respecto del tiempo de la respuesta obtenida de oxidar el polímero de **ECbzPhOH** sobre ITO-PET en una disolución electrolítica de acetonitrilo, a una longitud de onda máxima de 1000 nm.

D. Eficiencia de coloración (η) de **ECbzPhOH** en acetonitrilo sobre ITO-PET

A partir de la aplicación de la ecuación (1) (apartado 1.6, D) al proceso de coloración del material debido a la oxidación del mismo, conocida el área ($A = 0.945\text{ cm}^2$) y la carga ($Q = 3.88\text{ mC}$) resultante de integrar el área bajo la curva (I en mA vs. t en s) del proceso anódico, se calculó la eficiencia de coloración obteniendo un valor $22\text{ cm}^2/\text{C}$.

Si se comparan los parámetros electrocromáticos obtenidos para **ECbzPhOH** sobre ITO-PET en una disolución electrolítica de acetonitrilo con los descritos en la bibliografía para sistemas similares (electropolimerización del dímero de *N*-fenilcarbazol sin sustituyentes en *para*), se observa una buena correspondencia entre los valores de contraste óptico.^{145b} Los valores del tiempo de respuesta también son adecuados para la aplicación de estos sistemas en ventanas o paneles

inteligentes ya que estas permiten un tiempo de respuesta de minutos.^{145c} La eficiencia de coloración, sin embargo, es menor que la descrita en la bibliografía fijada en $48 \text{ cm}^2/\text{C}$.^{145c} Todo y conseguir una película electrocrómica con valores similares a los publicados con materiales parecidos, la aplicación práctica del sistema quedaría limitada a dispositivos electrocrómicos con memoria permanente debido a la poca resistencia a la fatiga en las condiciones descritas. La aplicación de potenciales de oxidación cercanos a la degradación del electrolito no hace posible que el sistema funcione en más de un ciclo redox y, por tanto, no se realizaron estos experimentos para el compuesto **OMeCbzPhOH**. Para evitar este inconveniente (poca resistencia a la fatiga) se procedió a substituir la disolución electrolítica utilizada (acetonitrilo con 0.1 M de TBAPF₆) por un líquido iónico. En concreto se escogió el BMIM TFSI por su conductividad, estabilidad frente a potenciales de oxidación elevados, y compatibilidad con la fabricación de dispositivos electrocrómicos basados en electrodos de trabajo de tipo ITO-PET.

3.5.3. Electrodeposición de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** en **BMIM-TFSI** sobre **ITO-PET**

Las electropolimerizaciones de las películas derivadas de **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH** se obtuvieron disolviendo cada uno de los compuestos en el líquido iónico, eliminando así electrolitos orgánicos del proceso (acetonitrilo, 0.1 M en TBAPF₆) y utilizando ITO-PET como electrodo de trabajo. Para ambos compuestos se realizó una electrólisis a potencial controlado de 1.60 V vs. SCE deteniendo el proceso cuando se observaba la formación de una capa de polímero delgada que evidenciaba el proceso de electrodeposición en el electrodo. En el caso del compuesto **CbzPhOH**, la electrólisis de una disolución 18.2 mM en BMIM TFSI requirió una disminución de la intensidad total de un 80 % para obtener una película color verde que corresponde al polímero **ECbzPhOH** (**Figura 121**). La electrodeposición del polímero **EOMeCbzPhOH** mediante electrólisis de una disolución 10 mM en BMIM TFSI se obtuvo aplicando el potencial constante hasta que la intensidad disminuyera en un 50 %, adquiriendo una película sobre el ITO-PET de color marrón claro (**Figura 122**). El montaje para las electrólisis consistió, en ambos casos, en una celda electroquímica estándar de 5 bocas acompañada de un sistema de 3 electrodos donde el electrodo de trabajo era ITO-PET, el de

referencia un electrodo saturado de calomelanos y como contraelectrodo una barra de platino.

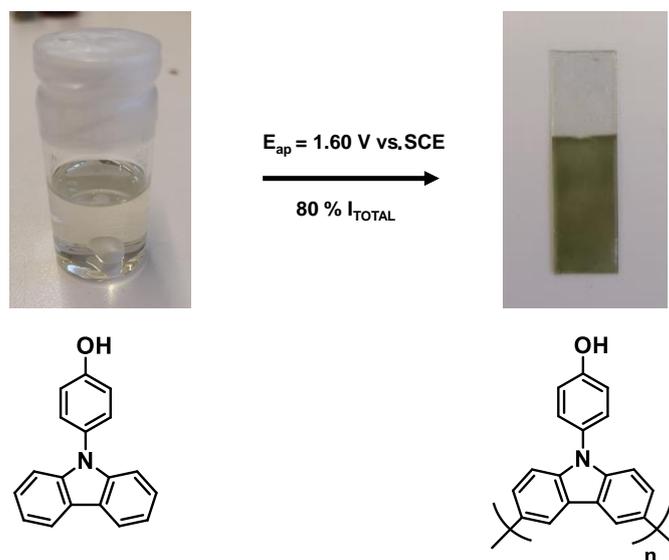


Figura 121. Proceso de electrodeposición a partir de una disolución de monómero **CbzPhOH** (18.2 mM) en BMIM TFSI (izquierda), a potencial constante (1.60 V vs. SCE), sobre el electrodo de ITO-PET durante 360 segundos (derecha) (WE: ITO-PET, CE: barra platino, RE: SCE).

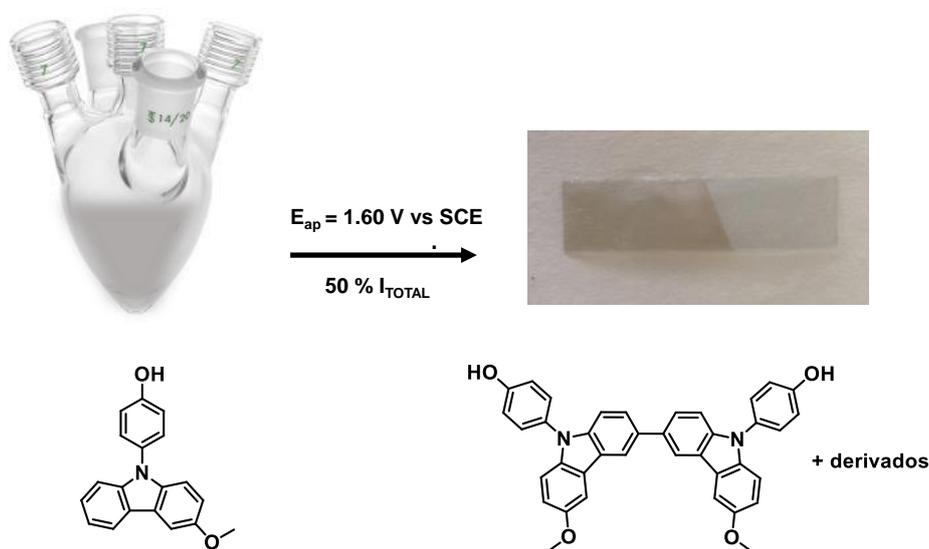


Figura 122. Proceso de electrodeposición partiendo de una disolución de monómero **OMeCbzPhOH** (10 mM) en BMIM TFSI (izquierda) a potencial constante (1.60 V vs. SCE) sobre el electrodo de ITO-PET durante 400 segundos (derecha) (WE: ITO-PET, CE: barra platino, RE: SCE).

A diferencia del **CbzPhOH**, el **OMeCbzPhOH** sólo contiene un fenilo reactivo, por lo que, en principio, las reacciones derivadas de oxidar el monómero deberían formar dímeros aislados. Sin embargo, algunos intermedios generados al oxidarse podrían ser capaces de formar enlaces C-C entre posiciones *orto* y *para*, o en posiciones *para* sustituidas como ocurre en algunos casos descritos en la bibliografía.¹⁰³ Este proceso podría dar lugar a sistemas similares al propuesto en la **Figura 123**.

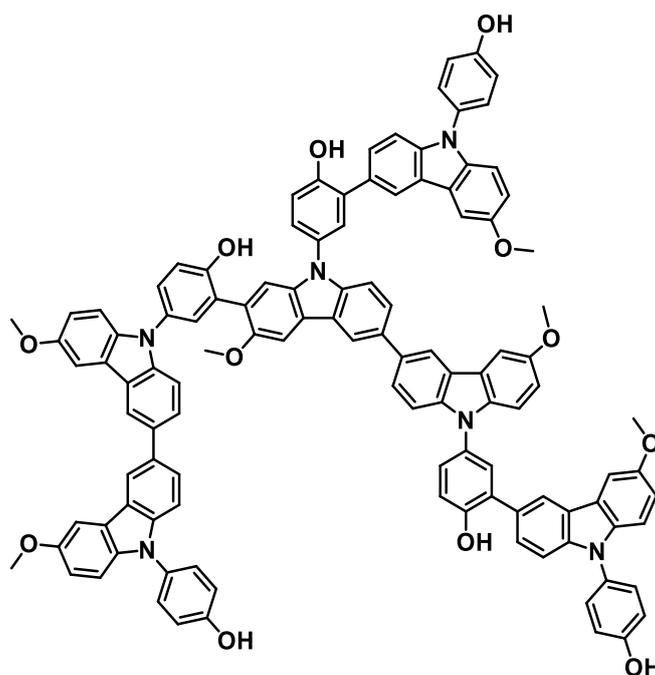


Figura 123. Propuesta de polímero electrogenerado al aplicar potenciales de oxidación elevados a una disolución de **OMeCbzPhOH**.

3.5.3.1. Estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** sobre ITO-PET en BMIM TFSI

La respuesta voltamperométrica de los electrodos ITO-PET modificados con las películas de **CbzPhOH** y **OMeCbzPhOH** sumergidos en BMIM TFSI puro (**Figura 124** (a) y (b), respectivamente) mostraron respuestas a potenciales de pico anódico cercanos a 1.77 V vs. SCE para **ECbzPhOH** y 2.18 V vs. SCE para **EOMeCbzPhOH**. Los voltamperogramas cíclicos también mostraron picos catódicos menores de 0.50 V vs. SCE en el barrido de vuelta que podrían estar asociados a la reducción de los estructuras electroactivas de cada compuesto previamente oxidadas en el barrido

anódico inicial que forman parte del polímero conjugado adherido a la superficie del ITO-PET.

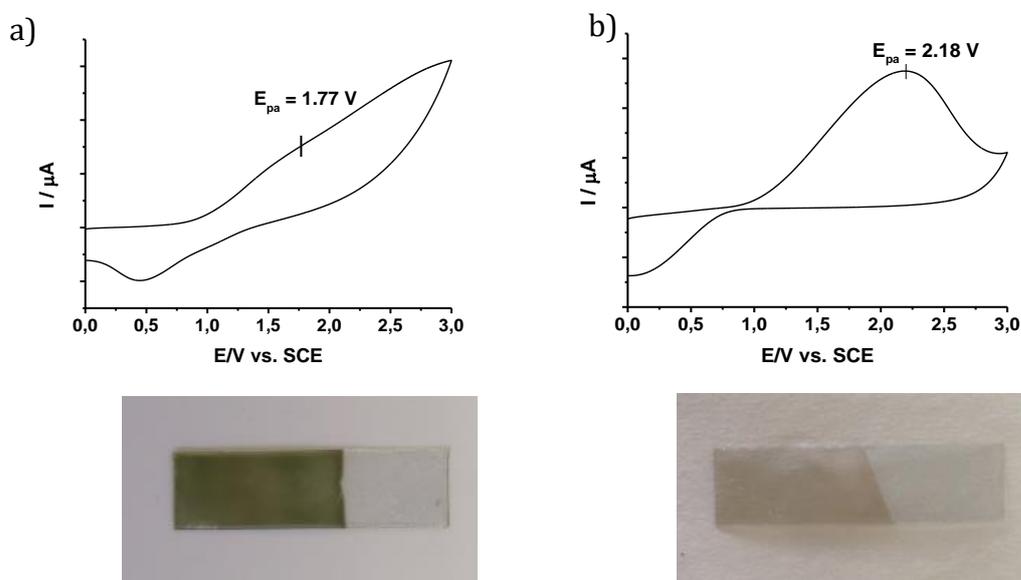


Figura 124. Voltamperograma cíclico del ITO-PET modificado con (a) **ECbzPhOH** (imagen abajo) y (b) **EOMeCbzPhOH** (imagen abajo) sumergidos en BMIM TFSI a una velocidad de barrido de 0.5 V/s (WE: ITO-PET modificado, CE: barra platino, RE: SCE).

También se estudió la estabilidad de las películas frente a la aplicación de 50 ciclos redox (oxidación a 2.5 V / reducción a 0 V) de 30 segundos de duración siguiendo el proceso descrito en el **Esquema 71** utilizando BMIM TFSI como electrolito. En la **Figura 125** se comprueba la estabilidad electroquímica de las dos películas electrodepositadas ya que no hay variaciones significativas de corriente a lo largo de los procesos redox simultaneos.

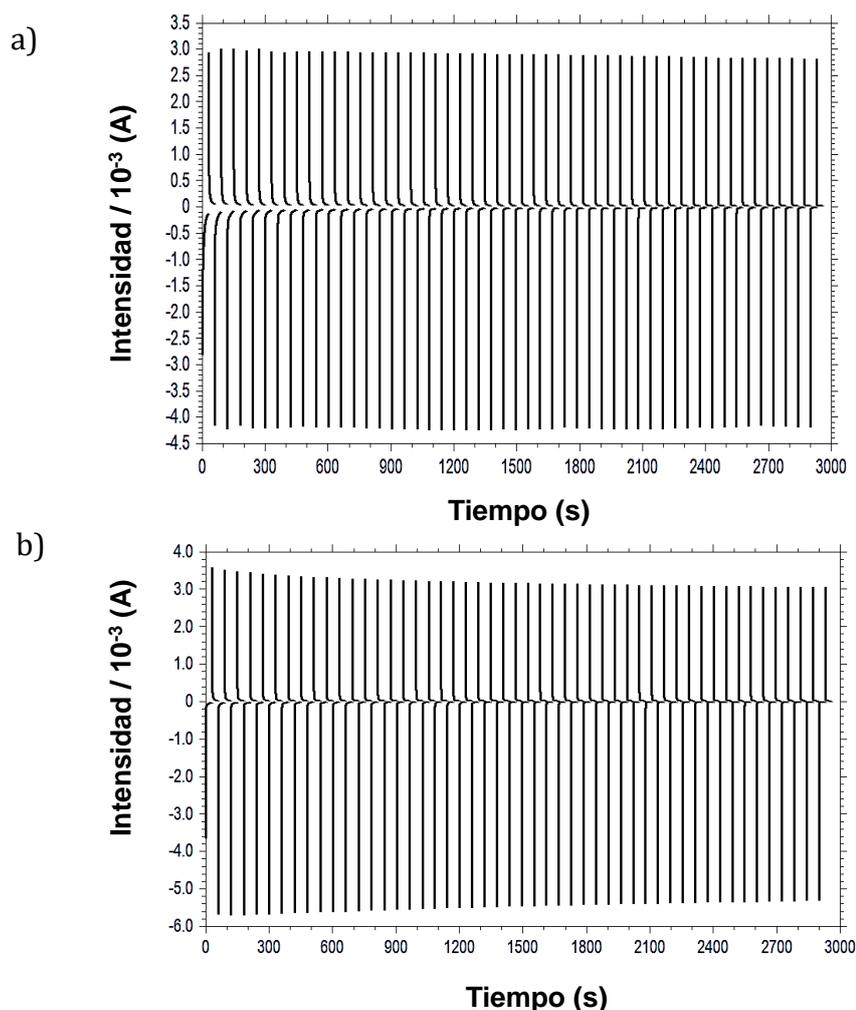


Figura 125. Ciclos de oxidación-reducción (intensidad (10^{-3} A) vs. tiempo (s)) del (a) **ECbzPhOH** y (b) **EOMeCbzPhOH** sobre ITO-PET sumergido en BMIM TFSI (WE: ITO-PET modificado, CE: barra platino, RE: SCE).

Posteriormente, se estudió la respuesta voltamperométrica en BMIM TFSI de los ITO-PET modificados después de los 50 ciclos redox. La **Figura 126** indica que el material depositado continuaba mostrando actividad a potenciales de oxidación similares a los inicialmente obtenidos (**Figura 124**) con un pico anódico a 1.76 V vs. SCE para la película de **CbzPhOH** y de 2.12 V vs. SCE para la de **OMeCbzPhOH**. Las imágenes de cada ITO-PET modificado después de aplicar los ciclos redox mostraban una morfología y color similar a los iniciales (no sometidos a ningún potencial eléctrico), demostrando la estabilidad electroquímica de los polímeros electrogenerados (**Figura 124**).

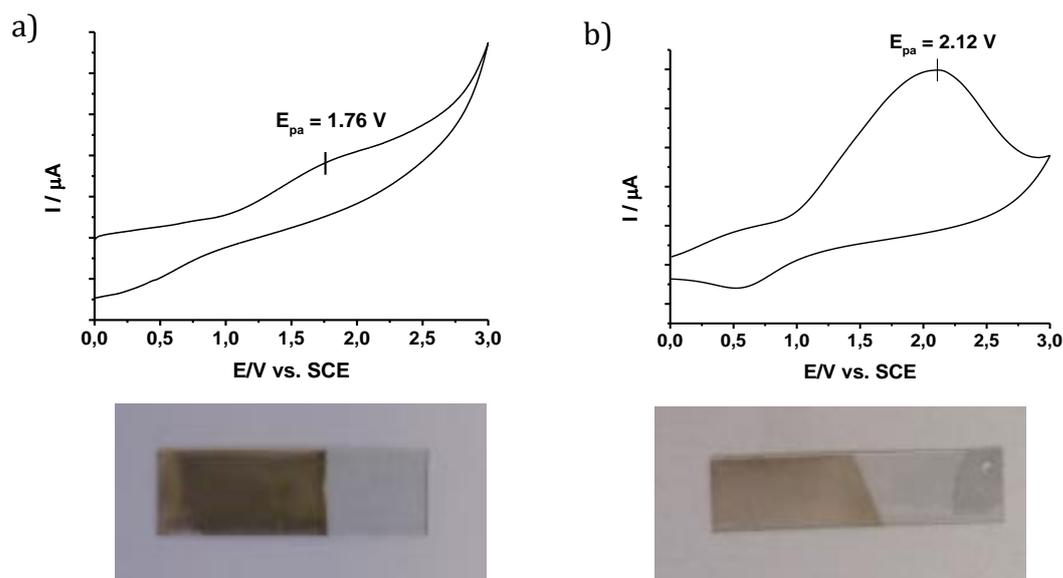


Figura 126. Voltamperograma cíclico del ITO-PET modificado con (imagen abajo) (a) **ECbzPhOH** y (b) **EOMeCbzPhOH** sumergidos en BMIM TFSI a una velocidad de barrido de 0.5 V/s, después de aplicar 50 ciclos redox sobre este (WE: ITO-PET modificado, CE: barra platino, RE: SCE).

3.5.3.2. Propiedades electrocrómicas de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** sobre ITO-PET en BMIM TFSI

El primer paso para obtener los parámetros electrocrómicos de las películas poliméricas **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** sobre ITO-PET en BMIM TFSI fue analizar a qué potenciales respondían dichos polímeros y la respuesta óptica asociada. Para ello, teniendo en cuenta una clara preferencia por sistemas inicialmente transparentes, se electrodepositaron las películas aplicando potencial hasta consumir un 20 % de la intensidad en el caso de **CbzPhOH** y un 50 % para **OMeCbzPhOH**. Cada uno de los dos ITO-PET modificados respondieron de manera distinta al aplicar distintos potenciales de oxidación siguiendo el montaje descrito en la **Figura 119** (a) en BMIM TFSI y la celda de 1 cm de camino óptico. Para la película de **ECbzPhOH** fue necesario aplicar un potencial de 2.50 V vs. SCE para observar cambios en el espectro 3D de absorción donde aparecieron longitudes de onda máximas entre 800 y 1100 nm, es decir, en el infrarrojo cercano. Esto implica una absorción del IR cercano por parte del polímero formado que se traduce en una superficie con mayor absorción coloreada en rojo en el espectro 3D de la **Figura 127**.

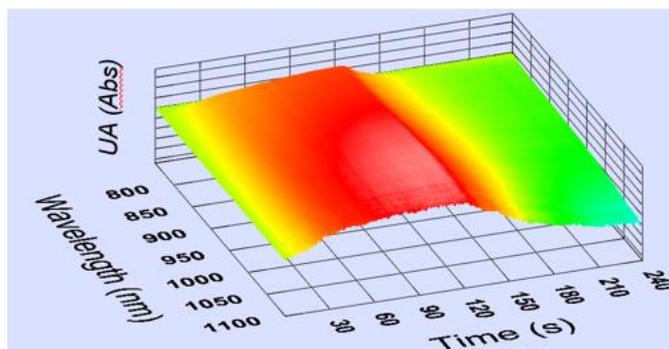


Figura 127. Espectro 3D (absorbancia-longitud de onda-tiempo) registrado durante la oxidación del ITO-PET modificado con **ECbzPhOH** en BMIM TFSI aplicando 2.50 V vs. SCE en el rango de longitudes referente al infrarrojo cercano, utilizando una cubeta de 1 cm de camino óptico (WE: ITO-PET modificado, CE: hilo de platino, RE: SCE).

Respecto al sistema **EOMeCbzPhOH**, el espectro en 3D obtenido para el electrodo ITO-PET modificado (**Figura 128 (a)**) se obtuvo mediante experimentos de espectroelectroquímica en los cuales el electrodo de trabajo fue sometido a un potencial de oxidación constante de 1.80 V vs. SCE durante 60 segundos. Posteriormente, el sistema fue reducido a 0 V vs. SCE durante otros 60 segundos. Los resultados muestran una disminución del potencial requerido para oxidar las estructuras electroactivas de **EOMeCbzPhOH** frente a **ECbzPhOH** que podría deberse al sustituyente electrón dador de más que posee el primero.

La **Figura 128 (b)** muestra el espectro 3D resultante de haber eliminado el primer espectro registrado a tiempo 1.2 s para **EOMeCbzPhOH** (Absorbancia vs. longitud de onda a tiempo 1.2 segundos). De este modo, se observó con mayor claridad los cambios en la respuesta óptica obtenidos a partir de la aplicación del potencial de oxidación presentando dos máximos de absorción a 578 y 782 nm. Estos máximos coincidían con los intermedios de oxidación ya descritos (apartado 3.1.5.3) indicando que los productos que electropolimerizan en el ITO-PET corresponden a sistemas de acoplamiento C-C entre moléculas de **OMeCbzPhOH**.

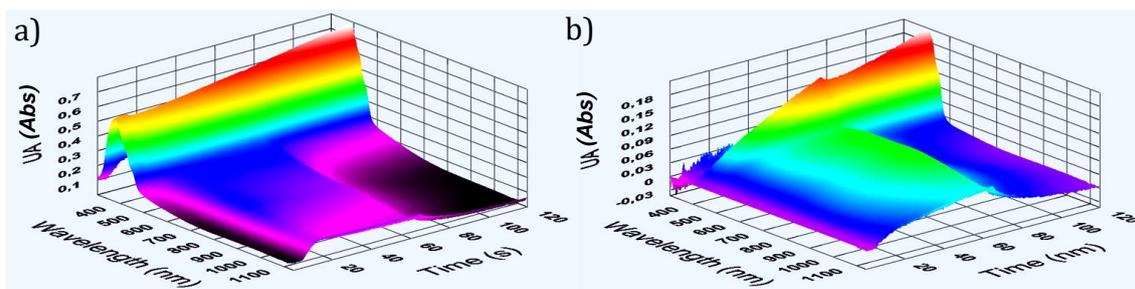


Figura 128. (a) Espectro completo en 3D (absorbancia-longitud de onda-tiempo) registrado durante la oxidación del ITO-PET modificado con **EOMeCbzPhOH** en BMIM TFSI aplicando 1.80 V vs. SCE, utilizando una cubeta de 1 cm de camino óptico; (b) Espectro 3D resultado de la extracción del espectro inicial (WE: ITO-PET modificado, CE: hilo de platino, RE: SCE).

A continuación, se estudiaron los parámetros electrocrómicos (estabilidad óptica, el contraste óptico, el tiempo de respuesta y la eficiencia de coloración al máximo de absorbancia) para los sistemas **ECbzPhOH** (1000 nm) y **EOMeCbzPhOH** (578 y 782 nm).

A. Estabilidad óptica de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** en BMIM TFSI sobre ITO-PET

El uso de BMIM TFSI, en comparación con la disolución electrolítica de acetonitrilo (TBAPF₆), sí que permitió el registro de varios ciclos redox (oxidación a 2.50 V /reducción a 0 V vs. SCE para **ECbzPhOH** y oxidación a 1.80 V /reducción a 0 V vs. SCE para **EOMeCbzPhOH**). Dado que el líquido iónico no se veía afectado por el potencial necesario para oxidar la muestra la estabilidad óptica del sistema pudo registrarse obteniendo que **ECbzPhOH** es estable como mínimo a 10 ciclos redox. Durante este proceso la muestra pasa del estado reducido (neutro, prácticamente incoloro) a un estado oxidado coloreado durante los primeros 120 segundos de oxidación, repitiéndose en 10 ocasiones como se muestra en la **Figura 129**. En esta figura se representa la absorbancia a $\lambda^{\max} = 1000$ nm pasados 120 segundos de cada estímulo redox donde la absorbancia es máxima a potenciales de oxidación (coloración) y mínima a potenciales de reducción (decoloración). A partir de la carga implicada en la oxidación del primer ciclo ($Q = 0.32$ mA·s) y el área depositada ($A = 1.48$ cm²) utilizando la ecuación (3) del anexo 7.5 se puede obtener el recubrimiento aproximado del ITO-PET con **ECbzPhOH** cuyo valor es de $2.24 \cdot 10^{-9}$ mol/cm².

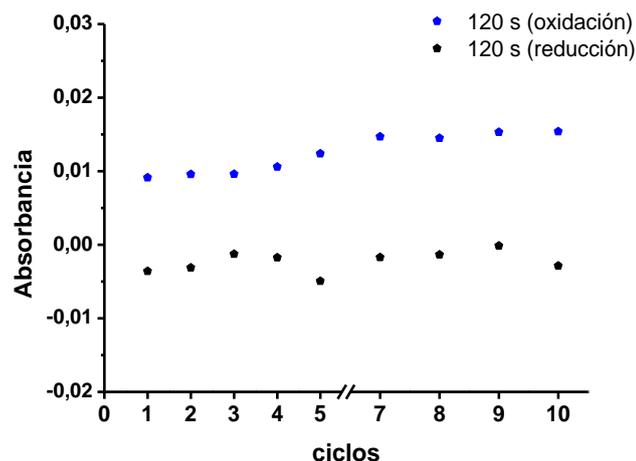


Figura 129. Representación de la absorbancia para 10 ciclos redox (oxidación de 0 a 120 s y reducción de 120 a 240 segundos) a 120 s de proceso oxidativo y 120 s sucesivos de proceso de reducción a 1000 nm **ECbzPhOH** sobre ITO-PET en BMIM TFSI (WE: ITO-PET modificado, CE: hilo de platino, RE: SCE).

El análisis de la estabilidad óptica del **EOMeCbzPhOH** se llevó a cabo a los dos máximos de absorbancia 578 nm (**Figura 130 (a)**) y 782 nm (**Figura 130 (b)**) manteniendo 60 segundos la oxidación y 60 segundos la reducción. Los resultados obtenidos en la **Figura 130** mostraron que para ambas λ^{\max} , a medida que se acumulan los ciclos redox, la estabilidad óptica disminuye. Esta disminución podría explicarse por la pérdida durante los 4 primeros ciclos de un exceso de material no depositado o adsorbido en el entramado polimérico estabilizándose en el ciclo 5 (zona remarcada en azul **Figura 130**). El valor del recubrimiento (Γ) del ITO-PET con **EOMeCbzPhOH** se calculó en este caso para el ciclo 1 y el ciclo 5 con la finalidad de comprobar si éste presentaba modificaciones debido a la pérdida de material. Los resultados mostraron que en el ciclo 1 el recubrimiento era de $7.92 \cdot 10^{-8}$ mol/cm², en cambio para el ciclo 5 el recubrimiento descendía a un valor de $2.55 \cdot 10^{-8}$ mol/cm² soportando la idea anterior. Debido a este desprendimiento todos los parámetros electrocromáticos relativos a este material se calcularon a partir de los datos obtenidos en el ciclo 5.

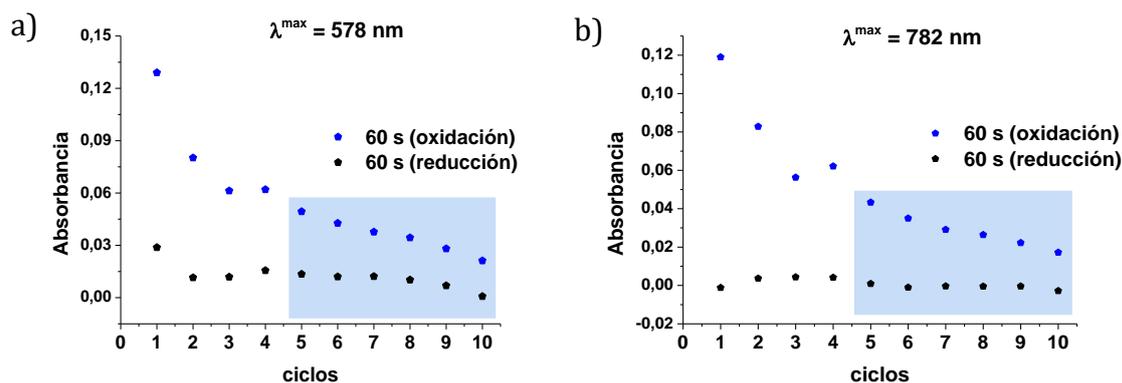


Figura 130. Representación de la absorbancia para 10 ciclos redox (oxidación de 0 a 60 s y reducción de 60 a 120 s) a 60 s de proceso oxidativo a 1.80 V vs. SCE y 60 s de proceso de reducción a un potencial continuo de 1.80 V vs. SCE y 0 V vs. SCE, sucesivamente, a λ^{\max} de absorción de (a) 578 nm y (b) 782 nm-ITO-PET modificado con **EOMeCbzPhOH** en BMIM TFSI (WE: ITO-PET modificado, CE: hilo de platino, RE: SCE).

B. Contraste óptico de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** en BMIM TFSI sobre ITO-PET

El contraste óptico para el sistema **ECbzPhOH**-ITO-PET se obtuvo a partir de la diferencia del porcentaje de transmitancia del estado reducido y del estado oxidado o coloreado en el primer ciclo redox (**Figura 129**). Esta diferencia fue de $\Delta T\% = 3$. Del mismo modo, el contraste óptico del producto **EOMeCbzPhOH** electrodepositado sobre el ITO-PET para los dos máximos de absorbancia se obtuvo a partir del ciclo 5 del estudio electroquímico (**Figura 130**) siendo estos de $\Delta T\%_{578} = 8$ y $\Delta T\%_{782} = 9$. Si bien estos valores son bajos, esto puede deberse al recubrimiento de la capa polimérica depositado sobre el ITO-PET las cuales eran muy finas para cumplir los requerimientos de semitransparencia de los materiales electrocrómicos con aplicaciones en el infrarrojo cercano.²⁰⁴ La obtención de películas tan delgadas se hizo pensando en el uso de estos sistemas para la fabricación de ventanas inteligentes.

C. Tiempo de respuesta de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** en BMIM TFSI sobre ITO-PET

En la **Figura 131** se representa el perfil del porcentaje de la transmitancia respecto del tiempo durante el primer ciclo redox a una longitud de onda fijada (1000 nm)

para **ECbzPhOH**. El tiempo necesario para que esta película electrocrómica sufra un cambio en la transmitancia del 90 % durante la oxidación fue de 75 segundos, como se indica en morado en la **Figura 131**. Una vez la película estaba oxidada, y, por tanto, coloreada tardó 82 segundos en llegar al 90 % de la decoloración de la misma siendo la duración del proceso electrocrómico completo de coloración-decoloración de 202 segundos (**Figura 131**).

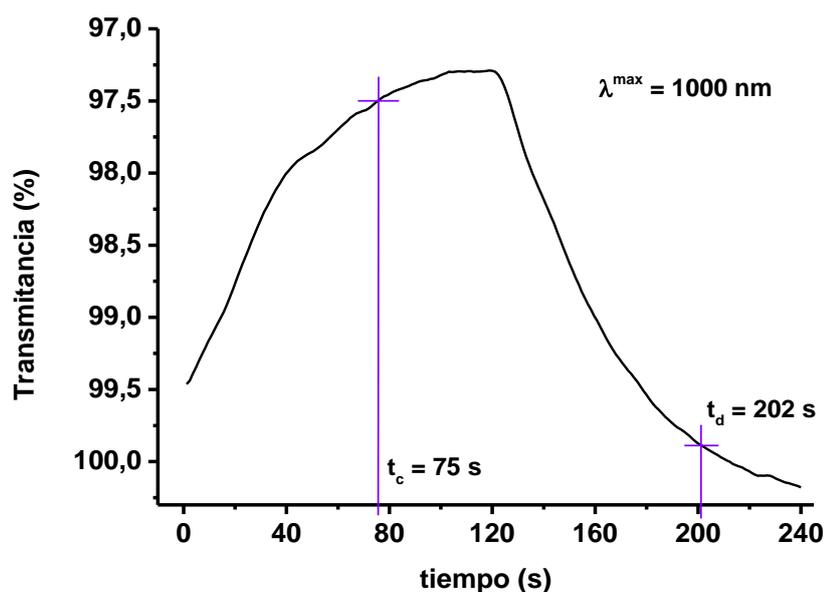


Figura 131. Representación del porcentaje de transmitancia respecto del tiempo de la respuesta obtenida al oxidar el polímero **ECbzPhOH** a 2.50 V vs. SCE sobre ITO-PET en BMIM TFSI a una longitud de onda máxima de 1000 nm, cubeta 1 cm.

Los tiempos de respuesta para los dos máximos de absorbanza (578 y 782 nm) de **EOMeCbzPhOH**, se muestran en la **Figura 132**. De la **Figura 132** (a) se determinó que para $\lambda^{\max} = 578$ nm son necesarios 52 s para alcanzar el 90 % de transmitancia del estado coloreado y a partir de este estado se tardan en alcanzar el 90 % de la decoloración unos 45 s, 105 s si se tiene en cuenta el proceso redox global. Para el máximo de $\lambda^{\max} = 782$ nm, **Figura 132** (b), se obtuvieron tiempos similares requiriendo 57 s para el 90 % de la coloración (oxidación), 46 s para la decoloración (reducción) y 106 s para la etapa redox entera.

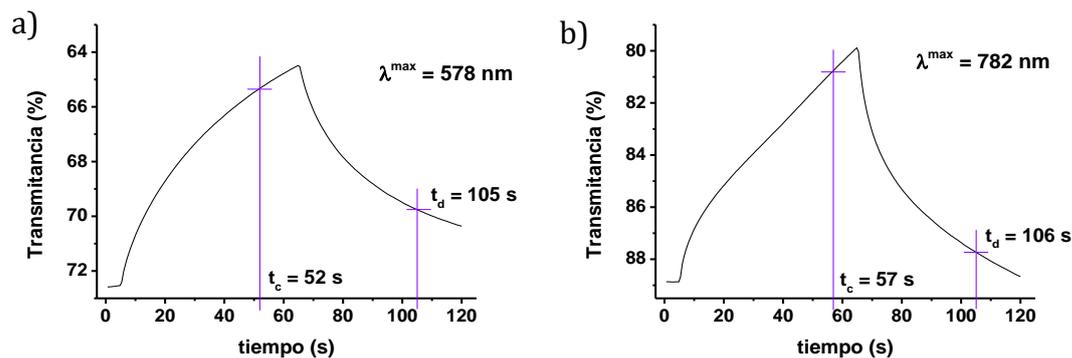


Figura 132. Representación del porcentaje de transmitancia respecto del tiempo de la respuesta obtenida al oxidar la película **EOMeCbzPhOH** sobre ITO-PET a un potencial de 1,80 V vs. SCE en BMIM TFSI a longitudes de onda máximas de (a) 578 nm y (b) 782 nm, cubeta 1 cm.

Los tiempos de coloración-decoloración de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** pueden compararse dado que la variación del grosor no modifica el tiempo de respuesta.²⁰⁵ Así pues, aunque la diferencia entre el grosor del recubrimiento de uno respecto del otro sea de una orden de magnitud, los tiempos no varían demasiado tardando alrededor de 1 minuto para alcanzar el 90 % de la coloración o decoloración en ambos sistemas.

D. Eficiencia de coloración (η) de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** en BMIM TFSI sobre ITO-PET

La eficiencia de coloración (η) en este sistema para **ECbzPhOH** calculada en el primer ciclo presentó un valor de $\eta = 31 \text{ cm}^2/\text{C}$ a 1000 nm. En el caso de **EOMeCbzPhOH**, la eficiencia de coloración para ambos máximos de absorbancia a partir del ciclo 5 (punto en el que el recubrimiento es electroquímicamente estable, **Figura 130**) resultó de $\eta_{578} = 15 \text{ cm}^2/\text{C}$ y $\eta_{782} = 17 \text{ cm}^2/\text{C}$.

En el sistema **ECbzPhOH** la eficiencia de coloración obtenida se acerca al valor obtenido en la bibliografía para un derivado de *N*-fenilcarbazole sustituido con una amina en la posición *para* de un fenilo ($48 \text{ cm}^2/\text{C}$).^{145c} Por tanto, éste sistema podría ser, tras una optimización, un posible candidato para dispositivos electrocrómicos.

Los datos obtenidos en el estudio de los polímeros conjugados indicaron que todos los sistemas podrían ser potencialmente utilizados para la fabricación de

dispositivos electrocrómicos. La **Tabla 2** resume los parámetros obtenidos para cada uno de los sistemas estudiados. Teniendo en cuenta las diferentes condiciones experimentales aplicadas para **ECbzPhOH** sobre ITO-PET obtenemos una mejora en la estabilidad óptica utilizando BMIM TFSI frente a la disolución electrolítica en acetonitrilo. Esto se debe a que el líquido iónico no sufre degradaciones durante las transferencias electrónicas a diferencia del TBAPF₆ que contiene la disolución de acetonitrilo. Otra ventaja del sistema **ECbzPhOH** en BMIM TFSI frente a **ECbzPhOH** en disolución electrolítica de acetonitrilo es la mejora de la eficiencia de coloración del primero respecto del segundo. Además, aunque en el sistema con BMIM TFSI el recubrimiento del electrodo de trabajo presentara una orden de magnitud menor que en acetonitrilo éste mostró una eficiencia de coloración superior (31 vs. 22 cm²/C).

Comparando el sistema **EOMeCbzPhOH** con **ECbzPhOH** en BMIM TFSI no hubo mucha diferencia entre el contraste óptico ($\Delta T\%$) en ambos sistemas y la eficiencia es mejor en **ECbzPhOH** todo y poseer un recubrimiento de una orden de magnitud menor que en el caso de **EOMeCbzPhOH**. Estos valores indican que el **ECbzPhOH**-ITO-PET en BMIM TFSI es el mejor candidato ya que algunos parámetros electrocrómicos como el contraste óptico podrían mejorar aumentando el recubrimiento del ITO-PET. Esta optimización no podría llevarse a cabo con el **EOMeCbzPhOH** debido a que no admite más material electrodepositado como ya se ha visto anteriormente. Esto podría ser el resultado de un grado de polimerización menor en **OMeCbzPhOH** por poseer un solo fenilo libre reactivo.

Tabla 2. Parámetros electrocrómicos de **ECbzPhOH** y **EOMeCbzPhOH** sobre ITO-PET en disolventes diferentes.

Compuesto-disolvente	λ_{\max} (nm)	$\Delta T\%$ ^a	t_c (s)	t_d (s)	ΔOD	Q (mC)	A (cm ²)	η (cm ² /C) ^b	Γ (mol/cm ²) ^d
ECbzPhOH-ACN	1000	15	6	65	0.090	3.88	0.95	22	$4.23 \cdot 10^{-8}$
ECbzPhOH-BMIM TFSI	1000	3	75	82	0.007	0.32	1.48	31	$2.24 \cdot 10^{-9}$
EOMeCbzPhOH^c-BMIM TFSI	578	8	52	45	0.036	3.35	1.36	15	$2.55 \cdot 10^{-8}$
EOMeCbzPhOH^c-BMIM TFSI	782	9	57	46	0.042	3.35	1.36	17	$2.55 \cdot 10^{-8}$

^a polímeros similares presentan valores de 17-43% a longitudes de onda análogas. Referencia 145b

^b polímeros similares presentan valores de 48 cm²/C a longitudes de onda análogas. Referencia 145c

^c datos obtenidos a partir del ciclo 5 de oxidación-reducción

^d calculado a utilizando la ecuación (3) del anexo 7.5

El siguiente paso consistió en construir un dispositivo electrocrómico basado en electrodos serigrafiados de ITO para estudiar la funcionalidad del **ECbzPhOH** tanto en acetonitrilo (0.1 M de TBAPF₆) como en BMIM TFSI.

3.5.4. Electrodeposición de ECbzPhOH en acetonitrilo sobre dispositivo simple basado en un electrodo serigrafiado

La capacidad del *N*-fenilcarbazol **CbzPhOH** para electropolimerizar y depositarse se analizó utilizando el dispositivo más simple basado en sustituir la celda electroquímica tradicional (gran volumen y montaje) por un electrodo serigrafiado. Este electrodo consiste en un soporte de plástico donde se serigrafian los 3 electrodos: el contraelectrodo de carbono grafito, el electrodo de referencia de Ag/AgCl y el de trabajo que consiste en una superficie circular transparente donde se deposita óxido de indio y estaño (ITO) (**Figura 133**). Para la electropolimerización y posterior deposición sobre el electrodo de trabajo, una gota de **CbzPhOH** disuelto en acetonitrilo (17.6 mM, 0.1 M de TBAPF₆) se depositó sobre el electrodo serigrafiado de manera que cubriera todos los electrodos. Entonces se aplicó un potencial constante (cronoamperometría) de 1.60 V vs. SCE. A medida que pasaba el tiempo a la vez que se aplicaba el potencial, como muestra la **Figura 133**,

apreció un cambio de color similar al que mostró el procedimiento con la celda electroquímica tradicional en ITO-PET (**Esquema 70**). Los resultados indicaron que sobre estos dispositivos simples el **CbzPhOH** tiene la capacidad de electropolimerizar y retenerse pudiendo ser, por tanto, un potencial dispositivo electrocrómico.

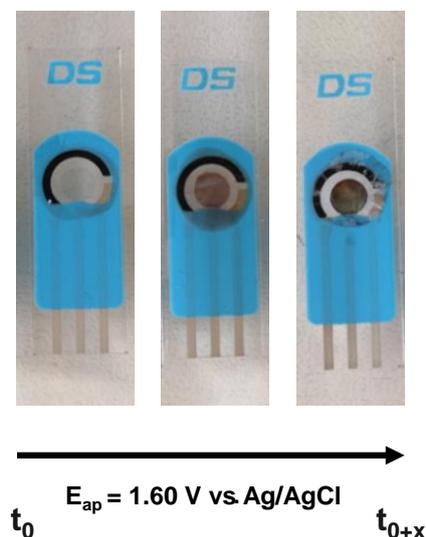


Figura 133. Evolución de color sobre dispositivo simple basado en un electrodo serigrafiado a medida que se electropolimeriza y deposita **ECbzPhOH** en acetonitrilo a un potencial de 1.60 V vs. Ag/AgCl.

3.5.5. Electrodeposición de ECbzPhOH en BMIM TFSI sobre dispositivo simple basado en un electrodo serigrafiado

En este caso, se estudió la respuesta visual y, además, espectroelectroquímica del monómero **CbzPhOH** en una disolución 18.2 mM en BMIM TFSI sobre el electrodo serigrafiado a potenciales asociados a la polimerización del derivado de *N*-fenilcarbazol. Para ello, sobre el electrodo serigrafiado se colocó una gota de la disolución de monómero en BMIM TFSI y se aplicó un potencial constante de 1.60 V vs. Ag/AgCl. En la **Figura 134** (a) se aprecia a simple vista que a medida que pasa el tiempo al potencial de oxidación constante aplicado el material, que se encuentra sobre el electrodo de trabajo de ITO, se vuelve de color verde. Esta tonalidad coincide con la obtenida en el ITO-PET en la celda tradicional que se muestra previamente (**Figura 121**). Este proceso de electropolimerización y deposición del polímero **ECbzPhOH** sobre la superficie de ITO del electrodo serigrafiado se

monitorizó mediante espectroelectroquímica. El espectro en 3D (Absorbancia-longitud de onda (nm)-tiempo (s)) resultante mostró un aumento de la absorbancia a longitudes máximas de entre 800 y 1000 nm como muestra la **Figura 134** (b). Esta respuesta verifica la posibilidad de fabricar dispositivos simples partiendo de la polimerización del monómero **CbzPhOH** *in situ* con BMIM TFSI ya que las bandas en el infrarrojo cercano, como ya se ha comprobado, indican la movilidad de carga a través de la matriz polimérica generando las bandas de transferencia de carga de intervalencia.

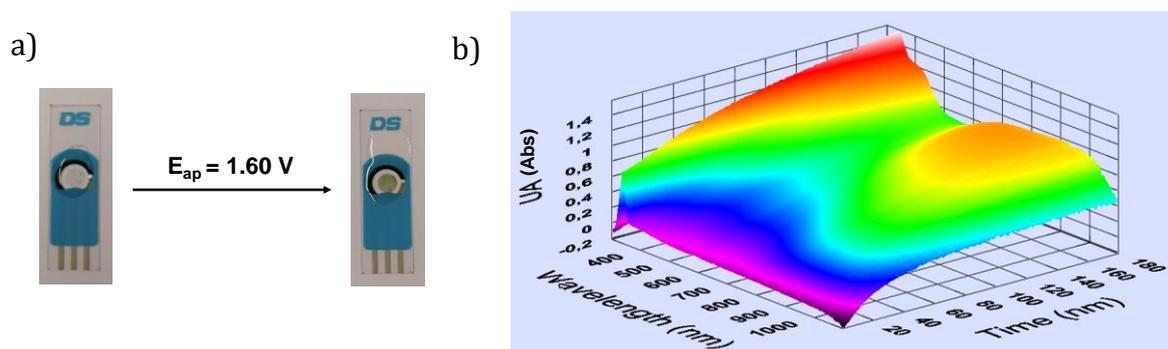


Figura 134. (a) Evolución de color sobre dispositivo simple a medida que se electropolimeriza y deposita **ECbzPhOH** en BMIM TFSI a un potencial de 1.60 V vs. Ag/AgCl; (b) Espectro 3D (Abs- λ (nm)-tiempo (s)) obtenido al aplicar 1.60 V vs. Ag/AgCl sobre la disolución de monómero anterior durante 180 s.

3.6. Estudio electrocrómico de un sistema polimérico NO conjugado basado en una polibenzoxazina conteniendo la estructura de **CbzPhOH**

De entre los polímeros derivados de *N*-fenilcarbazol que se describen en la bibliografía existe una diferencia clara entre las eficiencias de coloración de los materiales electrocrómicos conjugados y no conjugados. Los ejemplos muestran una mayor eficiencia de coloración de los no conjugados²⁰⁶⁻²¹⁰ frente a los conjugados^{202, 144, 145} con una diferencia de un orden de magnitud. Determinados, a lo largo de este apartado, los parámetros electrocrómicos de polímeros conjugados de *N*-fenilcarbazol se quiso estudiar el comportamiento electrocrómico que presentaría un polímero no conjugado que poseería el **CbzPhOH** en su estructura. En el apartado 3.3.3 se demostró la capacidad para electropolimerizar y depositarse sobre ITO-PET

(acetonitrilo, 0.1 M de TBAPF₆) de un polímero no conjugado basado en una polibenzoxazina que en su estructura contiene la molécula **CbzPhOH**, previamente denominada **PBzxCbz**. Este fenómeno estaba impulsado por las reacciones de dimerización entre los residuos de carbazol de su cadena obteniendo una película verde de **EPBzxCbz** sobre el ITO-PET (**Figura 78** y **Figura 135**). A parte de su capacidad de entrecruzamiento y deposición sobre el electrodo de trabajo se observó que el polímero entrecruzado (**EPBzxCbz**) presentaba capacidades electroópticas útiles para materiales electrocrómicos (**Figura 81**) como la capacidad de absorber en el rango del infrarrojo cercano del espectro ($\lambda^{\text{max}} = 1000$ nm) al aplicar un voltaje de 1.60 V vs. SCE, además de una gran estabilidad óptica. El sistema **EPBzxCbz** electrodepositado no mostraba disminuciones de absorbancia al someterla a 10 ciclos redox en una disolución electrolítica de acetonitrilo a un potencial de oxidación de 1.60 V y de reducción de 0 V vs. SCE. Esta película respondía electrocrómicamente al mismo máximo de absorbancia que **ECbzPhOH**, pero a potenciales mucho menores (1.60 V vs. 2.50 V vs. SCE de **EPBzxCbz** y **ECbzPhOH**, respectivamente). Esto es una ventaja en este tipo de sistemas para evitar la degradación y ampliar el tiempo de vida de los dispositivos.

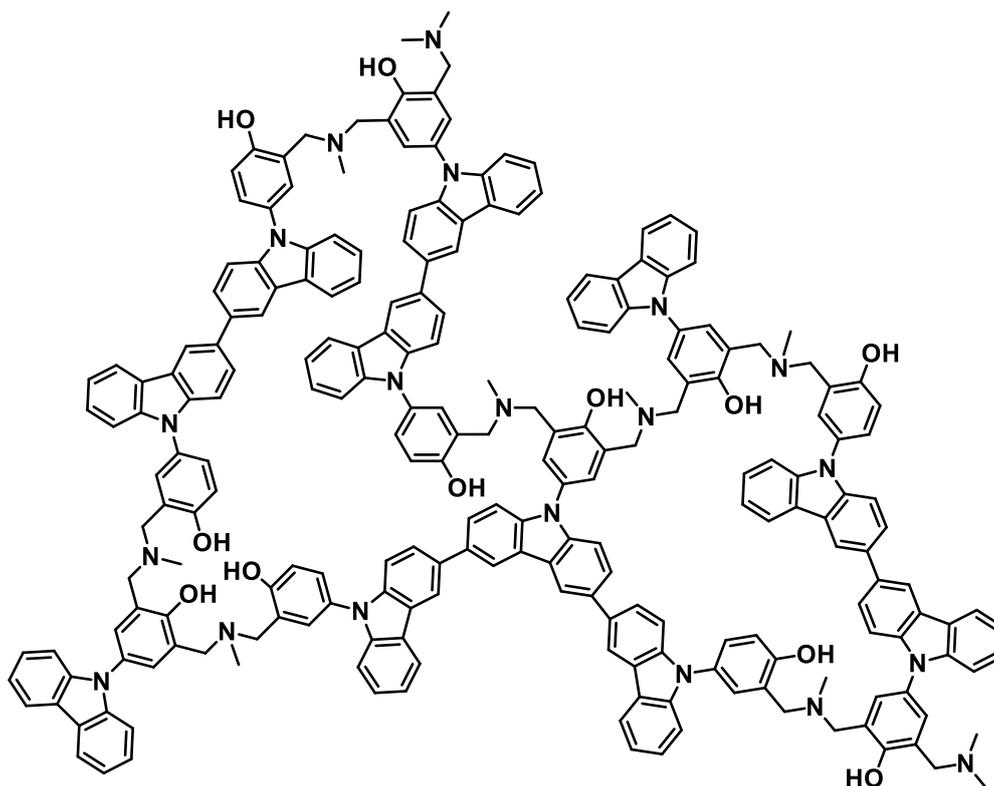


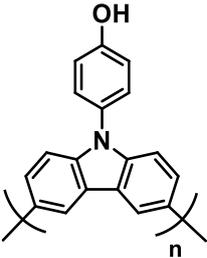
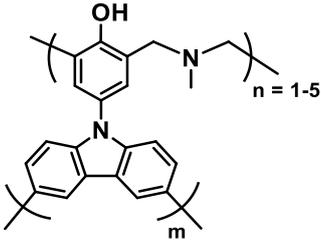
Figura 135. Posible estructura química del polímero **EPBzxCbz** entrecruzado sobre el ITO-PET.

La buena estabilidad óptica de la película polimérica obtenida impulsó el estudio del resto de parámetros electrocrómicos. El contraste óptico a 1000 nm que se obtuvo a partir del sistema no conjugado **EPBzxCbz** para el primer ciclo redox presentó un valor de $\Delta T\% = 56$. El tiempo de respuesta al 90 % de la transmitancia fue de 47 segundos en la oxidación y 55 segundos durante la reducción. Por último, la eficiencia de coloración (η) presentó un valor de $47 \text{ cm}^2/\text{C}$ (**Tabla 3**).

Una comparación entre los dos sistemas obtenidos más prometedores en cuanto a material electrocrómico: polímero no conjugado de **EPBzxCbz** y conjugado de **ECbzPhOH** se muestra en la **Tabla 3**. Los tiempos de coloración y decoloración entre ambos no presentan diferencias latentes y se ajustan, en los dos casos, al tiempo necesario para realizar un cambio de color en ventanas inteligentes que absorben en el infrarrojo cercano del espectro. Sin embargo, la opacidad de las películas depositadas podría limitar esta aplicación. Para poder comparar el contraste óptico ($\Delta T\%$) y la eficiencia de coloración (η) se tuvo en cuenta el recubrimiento del ITO-PET en ambos casos ya que estos parámetros dependen del

mismo. Los sistemas descritos en la bibliografía, donde se muestra la dependencia del recubrimiento con los parámetros electrocrómicos, ponen de manifiesto que estos valores no crecen en la misma proporción que la cantidad de capas adheridas sobre el electrodo de trabajo.^{211, 212} Los resultados obtenidos indican que, aunque el recubrimiento del ITO-PET con **ECbzPhOH** fuera el doble para equiparar el recubrimiento con el de **EPBzxCbz**, los parámetros de contraste óptico ($\Delta T\%$) y eficiencia de coloración (η) no alcanzarían el doble del valor que muestran en la **Tabla 3** siendo mejor sistema electrocrómico el no conjugado **EPBzxCbz**.

Tabla 3. Comparativa de las propiedades físicas y electrocrómicas de los polímeros depositados sobre ITO-PET en acetonitrilo (0.1 M de TBAPF₆) **ECbzPhOH** (conjugado) y **EPBzxCbz** (no conjugado).

	ECbzPhOH	EPBzxCbz
	 	 
$\Delta T\%$	15	56
t_c/t_d (s)	75 / 82	47 / 55
η (cm ² /C)	22	47
Γ (mol/cm ²)	$4.23 \cdot 10^{-8}$	$8.93 \cdot 10^{-8}$

Todo y encontrar mejoras al utilizar polímeros no conjugados, se puede concluir que ambos sistemas fabricados a partir de los polímeros electrocrómicos que aparecen en la **Tabla 3** pueden ser potencialmente utilizados en aplicaciones donde se requiere la absorbancia del infrarrojo cercano. En el caso del **ECbzPhOH** en

dispositivos de memoria permanente como los paneles de color térmico mientras que para el **EPBzxCbz** podría utilizarse para dispositivos de camuflaje.²¹²

4. CONCLUSIONES

A continuación, se enumeran las principales conclusiones derivadas de la presente tesis doctoral:

- Se ha conseguido sintetizar los compuestos electrodimerizables derivados tanto de trifenilamina (**TPAOH**, **OMeTPAOH**) y *N*-fenilcarbazol (**CbzPhOH**, **OMeCbzPhOH**) como de modelos simples de polibenzoxazina (**M1**, **M2**). También se han diseñado y sintetizado diferentes benzoxazinas (**BzxTPA**, **BzxTPAOMe**, **BzxCbz**), polibenzoxazinas y copolibenzoxazinas electroactivas con los grupos electrodimerizables incorporados en su estructura (**PBzxTPA**, **PBzxTPAOMe**, **CoPBzxOMe**, **PBzxCbz**).
- Se ha conseguido caracterizar en disolución por técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, espectroelectroquímica) todos los sistemas anteriormente descritos. Las moléculas **TPAOH** y **OMeTPAOH** mostraron capacidad de generar acoplamiento carbono-carbono a partir de la aplicación de estímulos eléctricos, pudiéndose aislar y caracterizar los dímeros resultantes. Además, la formación de enlaces puede ser controlada de forma electroquímica dependiendo del potencial aplicado, mediante enlaces covalentes sigma entre fenilos a potenciales bajos (> 1.00 V vs. SCE) o postciclación intramolecular de dos fenilos generando carbazoles con mejores capacidades de entrecruzamiento a potenciales más elevados (1.50 V vs. SCE). Los intermedios de oxidación detectados durante el proceso a las distintas transferencias electrónicas asignados a las longitudes de onda máximas que generaban durante el proceso, nos permitieron identificar procesos de dimerización del resto de moléculas más complejas comparando las longitudes de onda respecto de **TPAOH** y **OMeTPAOH**.
- Todas las polibenzoxazinas descritas, así como sus modelos **M1** y **M2**, sometidas a electrólisis en disolución muestran en los análisis térmicos, espectroscópicos y espectroelectroquímicos la existencia de procesos de entrecruzamiento. De todas las polibenzoxazinas preparadas, la **PBzxTPA** y **PBzxCbz** son las que muestran mejores resultados por tener más puntos dimerizables (fenilos no sustituidos en posición *para*).
- De las estrategias seguidas para conseguir un material sólido flexible y conductor basado en polibenzoxazinas electroactivas solo ha dado los resultados esperados la combinación de los compuestos electroactivos en

una matriz de ionogel. Se esperan resultados de la combinación de polibenzoxazinas flexibles (**P10CBzxTPA**) obtenidas en este trabajo dopadas con nanotubos de carbono que aumenten su conductividad para probar su capacidad para la reparación electroinducida en estado sólido.

- Estudios preliminares han demostrado la capacidad de generar películas electrocrómicas a partir de la electropolimerización y deposición de los compuestos **CbzPhOH**, **OMeCbzPhOH** y **PBzxCbz** sobre electrodos de trabajo y en soluciones electrolíticas distintas.
- Los parámetros electrocrómicos de las películas de **CbzPhOH**, **OMeCbzPhOH** y **PBzxCbz** han sido calculados obteniendo resultados esperanzadores. Se requiere, en trabajos futuros, una optimización del grosor de estas películas para establecer un criterio común y mejorar los parámetros electrocrómicos.

5. REFERENCIAS

- [1] a) Knop, A.; Pilato, L. A. *Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance*; Springer-Verlag, Berlin, 1986; b) Pilato, L. *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer, New York, 2010.
- [2] Wang, R. M.; Zheng, S. R.; Zheng, Y. P.; *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing, Beijing, 2011, pp 101-167, 547-548.
- [3] Hamerton, I.; Kratz, J.; Guo, Q. *The Use of Thermosets in Modern Aerospace Applications. in Thermosets: Structure, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [4] Allen, D. J.; Ishida, H.; *Thermosets Phenolics, Novolacs, and Benzoxazine. Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp 9226-9229.
- [5] Espinosa, M. A.; Cádiz, V.; Galià, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 470-481.
- [6] Holly, F. W.; Cope, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *66*, 1875-1879.
- [7] Burke, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 609-612.
- [8] Schreiber, H.; Offen, G.; Patent 2,255,504, 1973.
- [9] Higginbottom, H. P.; U.S. Pat. 4,501,864, 1985.
- [10] Reiss, G.; Schwob, J. M.; Guth, G.; Roche, M.; Lande, B. in: Culbertson, B. M.; McGrath J. E. (Eds.), *Advances in Polymer Synthesis*, Plenum, New York, 1985, pp. 27-49.
- [11] Ning, X.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1121-1129.
- [12] a) Ishida, H.; Low, H. Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1099-1106; b) Liu, X.; Gu, Y. *Acta. Polym. Sinica.* **2000**, 612-619; c) Liu, X.; Gu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1107-1113.
- [13] Allen, D. J.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. Phys.* **1996**, *34*, 1019-1030.
- [14] Kimura, H.; Ohtsuka, K.; Matsumoto, A. *Express Polym. Lett.* **2011**, *5*, 1113-1122.
- [15] Low, H. Y.; Ishida, H. *J Polym. Sci. B* **1999**, *37*, 647-659.

- [16] a) Shen, S. B.; Ishida, H. *Polym. Comp.* **1996**, *17*, 710-719; b) Kanchanasopa, M.; Yanumet, N.; Hemvichian, K.; Ishida, H. *Polym. Polym. Compos.* **2001**, *9*, 367-375; c) Bagherifam, S.; Uyar, T.; Ishida, H.; Hacaloglu, J. *Polym. Test.* **2010**, *29*, 520-526.
- [17] Rimdusit, S.; Jubsilp, C.; Tiptipakorn S. *Introduction to Commercial Benzoxazine and Their Unique Properties. In: Alloys and Composites of Polybenzoxazines. Engineering Materials*, Springer, Singapore, 2013, 1-27.
- [18] a) <https://www.huntsman.com/about/advanced-materials/news/detail/12612/huntsman-introduces-three-new-benzoxazines-and-a>; b) <https://www.henkel.com/press-and-media/press-releases-and-kits/2014-10-21-composites-for-high-temperature-applications-254488>. (accessed 15 Sept. 2021).
- [19] Ishida, H.; Agag, T. *Handbook of Benzoxazine Resins*, Elsevier, Amsterdam, Boston, 2011, Chapter34, pp 595-604.
- [20] Kim, H.; Brunovska, Z.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, *40*, 6565-6573.
- [21] Agag, T.; Takeichi, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6010-6017.
- [22] Agag, T.; Takeichi, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7257-7263.
- [23] a) Ishida, H.; Ohba, S. *Polymer* **2005**, *46*, 5588-5595.; b) Liu, Y. L.; Yu, J. M.; Chou, C. I. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5954-5963.; c) Chaisuwan, T.; Ishida, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 548-558.
- [24] Cao, H.; Xu, R.; Yu, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1502-1508.
- [25] Andreu, R.; Espinosa, M. A.; Galià, M.; Cádiz, V.; Ronda, J. C.; Reina, J. A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1529-1540.
- [26] Jin, L.; Agag, T.; Yagci, Y.; Ishida, H. *Macromolecules* **2011**, *44*, 767-772.
- [27] Qian, Y.; Zhou, Y.; Li, L.; Liu, W.; Yang, D.; Qiu, X. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *138*, 105385.
- [28] a) Lee, Y. J.; Huang, J. M.; Kuo, S. W.; Chen, J. K.; Chang, F. C. *Polymer* **2005**, *46*, 2320-2330; b) Mohamed, M. G.; Kuo, S. W. *Polymers* **2016**, *8*, 225.
- [29] Chen, C. H.; Lee, K. W.; Lin, C. H.; Juang, T. Y. *Polymers* **2018**, *10*, 411.

- [30] EL-Mahdy, A. F.; Lin, F. W.; Su, W. H.; Chen, T.; Kuo, S. W. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 791-804.
- [31] a) Agag, T.; An, S. Y.; Ishida, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 2710-2714; b) Minigher, A.; Benedeti, E.; De Giacomo, O.; Campaner, P.; Aroulmoji, V. *Nat. Product Commun.* **2009**, *4*, 521; c) Calo, E.; Maffezzoli, A.; Mele, G.; Martina, F.; Mazzetto, S. E.; Tarzia, A.; Stifani, C. *Green Chem.* **2007**, *9*, 754; d) Rao, B. S.; Palamisamy, A. *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 148.
- [32] Van, A.; Chiou, K.; Ishida, H. *Polymer* **2014**, *55*, 1443-1451.
- [33] Dumas, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6012-6018.
- [34] Baqar, M.; Agag, T.; Huang, R.; Maia, J.; Qutubuddin, S.; Ishida, H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8119-8125.
- [35] a) Wang, Y. X.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, *40*, 4563-4570; b) Chutayothin, P.; Ishida, H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4562-4572.
- [36] Liu, C.; Shen, D.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4616-4622.
- [37] Sudo, A.; Kudoh, R.; Nakayama, H.; Arima, K.; Endo, T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9030-9034.
- [38] Soto, M.; Hiller, M.; Oschkinat, H.; Koschek, K. *Polymers* **2016**, *8*, 278-292.
- [39] a) Ishida, H.; Sanders, D. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8149-8157.
- [40] Martos, A.; Soto, M.; Schäfer, H.; Koschek, K.; Marquet, J.; Sebastián, R. M. *Polymers*. **2020**, *12*, 254-267.
- [41] Ishida, H.; Sanders, D. P. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **2000**, *38*, 3289-3301.
- [42] a) Low, H. Y.; Ishida, H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1935-1946; b) Low, H. Y.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, *40*, 4365-4376; c) Ishida, H.; Sanders, D. P. *Polymer* **2001**, *42*, 3115-3125.
- [43] Ishida, H.; Rodriguez, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1751-1760.

- [44] Dunkers, J.; Ishida, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1913-1921.
- [45] Cid, J. A.; Wang, Y.-X.; Ishida, H. *Polym. Polym. Compos.* **1999**, *7*, 409-420.
- [46] Kim, H. D.; Ishida, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2839-2847.
- [47] Liao, C.-S.; Wu, J.-S.; Wang, C.-F.; Chang, F.-C. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 52-56.
- [48] Hamerton, I.; McNamara, L. T.; Howlin, B. J.; Smith, P. A.; Cross, P.; Ward, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5117-5132.
- [49] Liu, C.; Shen, D.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *Polymer* **2013**, *54*, 2873-2878.
- [50] Martos, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 20-27.
- [51] a) Chernykh, A.; Agag, T.; Ishida, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5121-5127; b) Velez-Herrera, P.; Ishida, H. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5871-5881.
- [52] Kasapoglu, F.; Cianga, I.; Yagci, Y.; Takeichi, T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3320-3328.
- [53] Salabert, J.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. *Macromolecules* **2018**, *51*, 3672-3679.
- [54] a) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724-4771; b) Schuhmann, W.; Kranz, C.; Wohlschliiger, H.; Strohmeier, J. *Biosens. Bioelectron.* **1997**, *12*, 1157-1167.
- [55] a) Audebert, P.; Roche, M.; Pagetti, J. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *383*, 139-143; b) Li, L.; He, J.; Wan, X.; Zhou, D.; Xue, G.; Wang, Y.; Choi, S. W.; Ishida, H. *J. Adhesion* **2003**, *79*, 351-360.
- [56] a) Andronescu, C.; Pöller, S.; Schuhmann, W. *Electrochem. Commun.* **2014**, *41*, 12-15; b) Alsaoub, S.; Barwe, S.; Andronescu, C.; Pöller, S.; Ruff, A.; Schuhmann, W. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 1178-1185.
- [57] a) Hamerton, I.; McNamara, L. T.; Howlin, B. J.; Smith, P. A.; Cross, P.; Ward, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40875; b) Celina, M. C.; Giron, N. H.; Rojo, M. R. *Polymer* **2012**, *53*, 4461-4471; c) Zhang, L.; Yiting, Z.; Fu, R.; Chen, Y.; Liu, X. *Thermochim. Acta* **2018**, *668*, 65-72.

- [58] Dunkers, J.; Ishida, H. *Spectrochim. Acta.* **1995**, *51A*, 1061-1074.
- [59] Gogoi, N.; Rastogi, D.; Jassal, M.; Agrawal, A. K. *J. Text. Inst.* **2014**, *105*, 1212-1220.
- [60] a) Ran, Q.; Gu, Y.; Ishida, H. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*, 2017, Elsevier, Amsterdam, Pages 171-202. b) Hemvichian, K.; Ishida, H. *Polymer*, **2002**, *43*, 4391-4402.
- [61] Ilie, N. *Materials* **2018**, *11*, 108.
- [62] Wang, Q.; Mynar, J. L.; Yoshida, M.; Lee, E.; Lee, M.; Okuro, K.; Kimbara, K.; Aida, T. *Nature* **2010**, *463*, 339-343.
- [63] Kuckling, D.; Doering, A.; Krahl, F.; Arndt, K. F.; Editor(s): Krzysztof Matyjaszewski, Martin Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Amsterdam, 2012, Chapter: 8.15-Stimuli-Responsive Polymer Systems, 377-413.
- [64] Nair, D. P.; Cramer, N. B.; Gaipa, J. C.; McBride, M. K.; Matherly, E. M.; McLeod, R. R.; Shandas, R.; Bowman, C. N. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1502-1510.
- [65] a) Bai, Y.; Yang, P.; Song, Y.; Zhu, R. Q.; Gu, Y. *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 45630-45635; b) Zeng, K.; Huang, J. Y.; Ren, J. W.; Ran, Q. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1800340.
- [66] a) Ishida, H.; Froimowicz, P. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*, ed: Elsevier, Amsterdam, 2017; b) Rishwana, S. S.; Pitchaimari, G.; Vijayakumar, C. T. *High Perform. Polym.* **2016**, *28*, 466-478.
- [67] Ergin, M.; Kiskan, B.; Gacal, B.; Yagci, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4724-4727.
- [68] Oie, H.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3174-3183.
- [69] Kiskan, B.; Demiray, G.; Yagci, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3512-3518.
- [70] Kukut, M.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Des. Monomers Polym.* **2009**, *12*, 167-176.
- [71] Tasdelen, M. A.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, *27*, 1539-1544.
- [72] Kiskan, B.; Yagci, Y. *Polymer* **2005**, *46*, 11690-11697.

- [73] Nakamura, M.; Ishida, H. *Polymer* **2009**, *50*, 2688-2695.
- [74] Kiskan, B.; Colak, D.; Muftuoglu, A. E.; Cianga, I.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 819-824.
- [75] Lu, C. H.; Su, Y. C.; Wang, C. F.; Huang, C. F.; Sheen, Y. C.; Chang, F. C. *Polymer* **2008**, *49*, 4852-4860.
- [76] Ma, H. M.; Liu, Y.; Liu, Y. X.; Qiu, J. J.; Liu, C. M. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 102441-102447.
- [77] Koz, B.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 165-174.
- [78] Gacal, B.; Cianga, L.; Agag, T.; Takeichi, T.; Yagci, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2774-2786.
- [79] McDonagh, A. F.; Smith, H. E. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 8-12.
- [80] Endo, T.; Sudo, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4847-4858.
- [81] Kudoh, R.; Sudo, A.; Endo, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2327-2329.
- [82] Kudoh, R.; Sudo, A.; Endo, T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1185-1187.
- [83] Kiskan, B.; Yagci, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2911-2918.
- [84] Zechel, S.; Geitner, R.; Abend, M.; Siegmann, M.; Enke, M.; Kuhl, N.; Klein, M.; Vitz, J.; Gräfe, S.; Dietzek, B.; Schmitt, M.; Popp, J.; Schubert, U. S.; Hager, M. D. *NPG Asia Mater* **2017**, *9*, e420-428.
- [85] White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. *Nature* **2001**, *409*, 794.
- [86] Arslan, M.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Macromolecules* **2018**, *51*, 10095-10103.
- [87] Arslan, M.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1329-1334.
- [88] Taskin, O. S.; Kiskan, B.; Yagci, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8773-8778.
- [89] a) Nagata, M.; Yamamoto, Y. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 915-921; b) Ling, J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18373-18380.
- [90] Meites, L.; Zuman, P.; Nurnberg, H. W. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1491-1505.

- [91] Guirado, G. Aproximación electroquímica a la reacción de sustitución nucleófila aromática. Determinación del mecanismo de oxidación de los sigma-complejos. Comportamiento electroquímico de compuestos nitroaromáticos. Ph. D Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, España, 2003.
- [92] Pusztai, S.; Pánczél, J.; Dankházi, T.; Farsang, G. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 233-239.
- [93] a) Awano, H.; Ichihara, O.; Sawada, K.; Ohigashi, H. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1700-1705; b) Ivashenko, O.; van Herpt, J. T.; Rudolf, P.; Feringa, B. L.; Browne, W. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6737-6739.
- [94] Tuğral, S.; Berkem, M. L. *J. Mol. Liq.* **2014**, *196*, 363-369.
- [95] a) Schröder, H. V.; Schalley, C. A.; Beilstein, J. *J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2163-2185; b) Aprahamian, I.; Olsen, J. C.; Trabolsi, A.; Stoddart, J. F. *Eur. J. Chem.* **2008**, *14*, 3889-3895.
- [96] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J.; Vilà, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1321-1325.
- [97] Petr, A.; Kvarnström, C.; Dunsch, L.; Ivaska, A. *Synth. Met.* **2000**, *108*, 245-247.
- [98] a) Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Roquet, S.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033-3037; b) Ning, Z.; Tian, H. *Chem. Commun* **2009**, *37*, 5483-5495.
- [99] Kwak, J.; Bae, W. K.; Zorn, M.; Woo, H.; Yoon, H.; Lim, J.; Kang, S. W.; Weber, S.; Butt, H. J.; Zentel, R.; Lee, S.; Char, K.; Lee, C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 5022-5026.
- [100] Chou, M. Y.; Leung, M. K.; Su, Y. O.; Chiang, C. L.; Lin, C. C.; Liu, J. H.; Kuo, C. K.; Muo, C. Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 654-661.
- [101] Thelakkat, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442-461.
- [102] Larumbe, D.; Gallardo, I.; Andrieux, C. P. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 241-247.
- [103] Yurchenko, O.; Freytag, D.; Zur Borg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwigs, S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 30-39.
- [104] Yurchenko, O.; Heinze, J.; Ludwigs, S. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1637-1640.

- [105] Reinold, P.; Bruchlos, K.; Ludwigs, S. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 7351-7359.
- [106] Shih, H. K.; Chu, Y. L.; Chang, F. C.; Zhu, C. Y.; Kuo, S. W. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6227-6237.
- [107] Ambrose, J. F.; Nelson, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 1159.
- [108] Karon, K.; Lapkowski, M. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2601-2610.
- [109] a) Nandy, B.C.; Gupta, A.K.; Mittal, A.; Vyas, V. *J. Biomed. Pharm. Res.* **2014**, *3*, 42-48; b) Yavuz, Ö.; Sezer, E.; Saraç, A. S. *Polym. Int.* **2001**, *50*, 271-276; c) Chen, C. H.; Wang, Y.; Michinobu, T.; Chang, S. W.; Chiu, Y. C.; Ke, C. Y.; Liou, G. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 6144-6150.
- [110] a) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010; b) Li, J.; Grimsdale, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2399.
- [111] Wang, Z. S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, A.; Furube, A.; Hara, K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993-4003.
- [112] Soganci, T.; Baygu, Y.; Gök, Y.; Ak, M. *Synth. Met.* **2018**, *244*, 120-127.
- [113] a) Wex, B.; Kaafarani, B. R. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8622-8653; b) Ledwon, P.; *Org. Electron.* **2019**, *75*, 105422.
- [114] Frau, A. F.; Pernites, R. B.; Advincula, R. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9789-9797.
- [115] Qin, L.; Zhang, S.; Xu, J.; Lu, B.; Duan, X.; Zhu, D.; Huang, Y. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 5299-5313.
- [116] Kocaeren, A. A. *Org. Electron.* **2015**, *24*, 219-226.
- [117] Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, New York, 2007.
- [118] Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays* **2006**, *27*, 2-18.
- [119] Yu, H.; Shao, S.; Yan, L.; He, H. M. Y.; Yao, C.; Xu, P.; Zhang, X.; Huc, W.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2269-2273.

- [120] Colley, R. A.; Budd, P. M.; Owen, J. R.; Balderson, S. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 371-376.
- [121] <http://www.gentex.com>. (accessed 15 Sept. 2021).
- [122] a) McDonagh, A. M.; Bayly, S. R.; Riley, D. J.; Ward, M. D.; McCleverty, J. A.; Cowin, M. A.; Morgan, C. N.; Varrazza, R.; Penty, R. V.; White, I. H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2523-2524.; b) Yang, X.; Cong, S.; Li, J.; Chen, J.; Jin, F.; Zhao, Z. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *200*, 109952-109958; c) Wu, L.; Sun, Y.; Sugimoto, K.; Luo, Z.; Ishigaki, Y.; Pu, K.; Suzuki, T.; Chen, H.-Y.; Ye, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16340-16352, d) Cao, S.; Zhang, S.; Zhang, T.; Yao, Q.; Lee, J. Y. *Joule* **2019**, *3*, 1152-1162.
- [123] Österholm, A. M.; Shen, D. E.; Kerszulis, J. A.; Bulloch, R. H.; Kuepfert, M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 1413-1421.
- [124] Cannavale, A.; Ayr, U.; Fiorito, F.; Martellotta, F. *Energies* **2020**, *13*, 1449.
- [125] Gaupp, C. L.; Welsh, D. M.; Rauh, R. D.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3964-3970.
- [126] Vasilyeva, S. V.; Beaujuge, P. M.; Wang, S.; Babiarz, J. E.; Ballarotto, V. W.; Reynolds, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1022-1032
- [127] a) Deb, S. K. *Appl. Optics* **1969**, *3*, 192; b) Yu, Z.; Jia, X.; Du, J.; Zhang, J.; *Sol. Energy Mater.* **2000**, *64*, 55; c) Granqvist, C. G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science B. V. Amsterdam, 1995.
- [128] a) Ellis, D.; Eckhoff, M.; Neff, V. D.; *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1225; b) DeLongchamp, D. M.; Kastantin, M.; Hammond, P. T. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1575.
- [129] a) Mortimer, R. J. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2971-2981; b) Monk, P. M. S., *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4-Bipyridine*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [130] Desai, S.; Shepherd, R. L.; Innis, P. C.; Murphy, P.; Hall, C.; Fabretto, R.; Wallace, G. G. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4408-4413.
- [131] a) Nicho, M. E.; Hu, H.; López-Mata, C.; Escalante, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82*, 105-118; b) Chaudhary, A.; Pathak, D. K.; Tanwar, M.; Yogi, P.; Sagdeo, P. R.; Kumar, R. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2019**, *1*, 58-63.

- [132] Fabretto, M.; Vaithianathanc, T.; Hall, C.; Mazurkiewicz, J.; Innis, P. C.; Wallace, G. G.; Murphy, P. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2250.
- [133] Thakur, V. K.; Ding, G.; Ma, J.; Lee, P. S.; Lu, X. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4071-4096.
- [134] MacDiarmid, A. G. *Synth. Met.* **2002**, *125*, 11-22.
- [135] Garcia, R.; Mecerreyes, D. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2206-2214.
- [136] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
- [137] a) Mortimer, R. J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 241-268; b) Amb, C. M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 397-415.
- [138] Le, T. H.; Kim, Y.; Yoon, H. *Polymers* **2017**, *9*, 150-192.
- [139] Ambrose, J. F.; Carpenter, L. L.; Nelson, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 876-894.
- [140] Kimoto, A.; Cho, J. S.; Ito, K.; Aoki, D.; Miyake, T.; Yamamoto, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 597-601.
- [141] Morin, J. F.; Leclerc, M.; Ades, D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun* **2005**, *26*, 761-778.
- [142] Goodson, F. E.; Hauck, S. I.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7527-7539.
- [143] Wu, J. H.; Liou, G. S. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6422-6429.
- [144] Hsiao, S. H.; Hsueh, J. C. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *758*, 100-110.
- [145] a) Xu, C.; Zhao, J.; Wang, M.; Wang, Z.; Cui, C.; Kong, Y.; Zhang, X. *Electrochim. Acta* **2012**, *75*, 28-34; b) Koyuncu, S.; Gultekin, B.; Zafer, C.; Bilgili, H.; Can, M.; Demic, S.; Kaya, I.; Icli, S. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5694-5702; c) Hsiao, S. H.; Lin, S. W. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 198-211.
- [146] a) Liou, G.-S.; Hsiao, S. H.; Chen, H. W. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1831-1842; b) Wang, H. M.; Hsiao, S. H.; Liou, G. S.; Sun, C. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4775-4789.

- [147] Zheng, R.; Huang, T.; Zhang, Z.; Sun, Z.; Niu, H.; Wang, C.; Wang, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 6992-7003.
- [148] a) Lambert, C.; Nöll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434-8442; b) Szeghalmi, A. V.; Erdmann, M.; Engel, V.; Schmitt, M.; Amthor, S.; Kriegisch, V.; Nöll, G.; Stahl, R.; Lambert, C.; Leusser, D.; Stalke, D.; Zabel, M.; Popp, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7834-7845.
- [149] Lin, L. C.; Yen, H. J.; Kung, Y. R.; Leu, C. M.; Lee, T. M.; Liou, G. S. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7796-7803.
- [150] a) Leones, R.; Sabadini, R. C.; Sentanin, F. C.; Esperança, J.; Pawlicka, A.; Silva, M. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *169*, 98-106; b) Lewandowski, A.; Swiderska, A. *Solid State Ion.* **2004**, *169*, 21-24; c) Ahmad, S.; Deepa, M. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1635-1638; d) Kavanagh, A.; Fraser, K. J.; Byrne, R.; Diamond, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 55-62.
- [151] a) Tsutsumi, H.; Nakagawa, Y.; Miyazaki, K.; Morita, M.; Matsuda, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1725-1729; b) Yuan, X. Z.; Zhang, S.; Sun, J. C.; Wang, H. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9097-9106; c) Hajzeri, M.; Colovic, M.; Vuk, A. S.; Posset, U.; Orel, B. *Mater. Tehnol.* **2011**, *45*, 433-438.
- [152] Kavanagh, A.; Copperwhite, R.; Oubaha, M.; Owens, J.; McDonagh, C.; Diamond, D.; Byrne, R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8687-8693.
- [153] Byker, H.J. *Gentex Corp. Single-compartment, self-erasing, solution-phase electrochromic devices, solutions for use therein, and uses there of U.S. Patent No. 4,902, 108*, 1990.
- [154] Macher, S.; Rumpel, M.; Schott, M.; Posset, U.; Giffin, G. A.; Löbmann, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 36695-36705.
- [155] a) Heinze, J.; John, H.; Dietrich, M.; Tschuncky, P. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 49-52; b) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724-4771.
- [156] Xiang, N. J.; Lee, T. H.; Leung, L. M.; So, S. K.; Shi, J. X.; Gong, M. L. *Acta Chim. Sin.* **2006**, *64*, 1157-1162.
- [157] Cias, P.; Slugovc, C.; Gescheidt, G.; *J. Phys. Chem. A.* **2011**, *115*, 14519-14525.

- [158] Chiu, K. Y.; Su, T. X.; Li, J. H.; Lin, T. H.; Liou, G. S.; Cheng, S. H. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 95-101.
- [159] Lin, H. Y.; Liou, G. S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 285-294.
- [160] Quinton, C.; Alain-Rizzo, V.; Dumas-Verdes, C.; Miomandre, F.; Claviera, G.; Audeberta, P. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34332-34342.
- [161] Winget, P.; Brédas, J. L. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10823-10835.
- [162] Sun, Y.; Zhou, N.; Zhang, W.; Li, Y.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Zhu, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3788-3796.
- [163] Creason, S. C.; Wheeler, J.; Nelson, R. F. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4440-4446.
- [164] Reynolds, R.; Line, L. L.; Nelson, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1087-1092.
- [165] Liégault, B.; Lee, D.; Huestis, M. P.; Stuart, D. R.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5022-5028.
- [166] Bartoszewicz, A.; Kalek, M.; Nilsson, J.; Hiresova, R.; Stawinski, J. *Synlett*, **2008**, *1*, 37-40.
- [167] Corey, E. J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.
- [168] Raju, S.; Annamalai, P.; Chen, P. L.; Liu, Y. H.; Chuang, S. C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4134-4137.
- [169] Chiu, S. K.; Chung, Y. C.; Liou, G. S.; Su, Y.O. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, *59*, 331-337.
- [170] Ramírez, C. L.; Mangione, M. I.; Bertolotti, S. G.; Arbeloa, E. M.; Parise, A. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2018**, *365*, 199-207.
- [171] Matis, M.; Rapta, P.; Lukeš, V.; Hartmann, H.; Dunsch, L. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4451-4460.
- [172] Chiu, S. K.; Chung, Y. C.; Liou, G. S.; Su, Y.O. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, *59*, 331-337.
- [173] Lozano-Hernández, L. A.; Maldonado, J. L.; Garcias-Morales, C.; Espinosa Roa, A.; Barbosa-García, O.; Rodríguez, M.; Pérez-Gutiérrez, E. *Molecules* **2018**, *23*, 280-299.

- [174] Ross, S. D.; Finkelstein, M.; Rudd, E. J. *Anodic Oxidation: Organic Chemistry: A Series of Monographs*, Academic Press, inc. New York, San Francisco, London, 1975, Vol. 32, pag. 204.
- [175] Kianmehr, E.; Yahyaei, M.; Tabatabai, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2713-2715.
- [176] Hung, T. Q.; Thang, N. N.; Hoang, D. H.; Dang, T. T.; Villinger, A.; Langer, P. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2596-2605.
- [177] Shen, D.; Liu, C.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 44099-44109.
- [178] Goward, G. R.; Sebastiani, D.; Schnell, I.; Spiess, W. H.; Kim, H.; Ishida, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5792-5800.
- [179] Herzberg, G. *Nature* **1936**, *137*, 620.
- [180] Stutz, H.; Illers, K. H.; Mertes, J. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1990**, *28*, 1483-1498.
- [181] Kaya, G.; Kiskan, B.; Isci, R.; Eroglu, M. S.; Ozturk, T.; Yagci, Y. *Eur. Polym. J.* **2021**, *142*, 110157-110166.
- [182] Shang, J.; Flury, M.; Harsh, J. B.; Zollars, R. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *328*, 299-307.
- [183] Srivastava, A.; Chakrabarti, P. *Appl. Phys. A* **2017**, *123*, 784-794.
- [184] <https://patents.google.com/patent/EP1901312A1/en> (accessed 2021-11-15).
- [185] Kawauchi, T.; Ohara, M.; Hirai, S.; Takeichi, T.; *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1132-1133.
- [186] a) Zheng, D.; Dong, L.; Huang, W.; Wu, X.; Nie, N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *37*, 47-68; b) Abdurrokhman, I.; Elamin, K.; Danyliv, O.; Hasani, M.; Swenson, J.; Martinelli, A. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 4044-4054.
- [187] Trulove, P. C.; Mantz, R. A. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wasserscheid, P.; Welton, P., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 103-126.

- [188] Santiago, S.; Muñoz-Berbel, X.; Guirado, G. *J. Mol. Liq.* **2020**, *318*, 114033-114040.
- [189] Baranek, A. D.; Kendrick, L. L.; Narayanan, J.; Tyson, G. E.; Wand, S.; Patton, D. L. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2892-2900.
- [190] Han, Y. J.; Liu, Y. L. *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 3799-3807.
- [191] Qaisrani, N.A.; Ma, Y.; Ma, L.; Liu, J.; Gao, L.; Li, L.; Gong, S.; Yan, X.; Zhang, F.; He, G. *Ionics* **2018**, *24*, 3053-3063.
- [192] Kimura, H.; Matsumoto, A.; Ohtsuka, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 1248-1256.
- [193] Ueki, T.; Watanabe, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739-3749.
- [194] Lodge, T. P.; Ueki, T. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *19*, 2107-2114.
- [195] a) Chen, N.; Zhang, H.; Li, L.; Cheng, R.; Guo, S. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702675-1702702; b) Villabona, M.; Benet, M.; Mena, S.; Al-Kaysi, R. O.; Hernando, J.; Guirado, G. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9166-9177; c) Salsamendi, M.; Rubatat, L.; Mecerreyes, D. *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Springer, London, 2015; 283-315; d) Gil-González, N.; Akyazi, T.; Zuzuarregui, A.; Castaño, E.; Benito-Lopez, F.; Morant-Miñana, M. C. *Procedia Eng.* **2016**, *168*, 473-476.
- [196] a) Horowitz, A. I.; Panzer, M. J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 9780-9783; b) Wang, X.; Zhu, H.; Greene, G. W.; Li, J.; Iranipour, N.; Garnier, C.; Fang, J.; Armand, M.; Forsyth, M.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9873-9880.
- [197] Gibon, C. M.; Norvez, S.; Tencé-Girault, S.; Goldbach, J. T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5744-5752.
- [198] Ulaganathan, M.; Mathew, C. M.; Rajendran, S. *Electrochim. Acta* **2013**, *93*, 230-235.
- [199] Shalu; Chaurasia, S. K.; Singh, R. K.; Chandra, S. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 897-906.
- [200] Vilà, N. Mecanisme d'oxidació electroquímica d'amines i diamines alifàtiques. Modificació de superfícies per formació d'enllaços covalents metall-nitrogen, Ph. D.

- Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, España, 2006; Adenier, A.; Chehimi, M.; Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N. *Langmuir* **2004**, *20*, 8243-8253; Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19521-19529.
- [201] Sakamoto, K.; Kuwae, H.; Kobayashi, N.; Nobori, A.; Shoji, S.; Mizuno, J. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2825-2833.
- [202] Xu, C.; Zhao, J.; Wang, M.; Wang, Z.; Cui, C.; Kong, Y.; Zhang, X. *Electrochim. Acta* **2012**, *75*, 28-34.
- [203] Chien, CH.; Chen, T.; Su, F. I.; Lin, C. Y.; Su, T. H.; Liu, Y. C.; Tsay, T. L. *Exp. Tech.* **2016**, *40*, 639-644.
- [204] Ferreira, J.; Santos, M.; Matos, R.; Ferreira, O.; Rubira, A.; Girotto, E. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *591*, 27-32.
- [205] Patel, K. J.; Bhatt, G. G.; Patel, S. S.; Desai, R. R.; Ray, J. R.; Panchal, C. J.; Suryavanshi, P.; Kheraj, V. A.; Opanasyuk, A. S. *J. Nano-Electron. Phys.* **2017**, *9*, 03041-03044.
- [206] Wang, B.; Zhao, J.; Renmin, L.; Liu, J.; He, Q. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1867-1874.
- [207] Sefer, E.; Koyuncu, F.B.; Oguzhan, E.; Koyuncu, S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, *48*, 4419-4427.
- [208] Usluer, O.; Koyuncu, S.; Demic, S.; Janssen, R.A.J. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 333-341.
- [209] Hsiao, S. H.; Lu, H. Y. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, H638-H645.
- [210] Zhang, Y.; Liu, F.; Hou, Y.; Niu, H. *Synth. Met.* **2019**, *247*, 81-89.
- [211] Li, R.; Ma, X.; Li, J.; Cao, J.; Gao, H.; Li, T.; Zhang, X.; Wang, L.; Zhang, Q.; Wang, G.; Hou, C.; Li, Y.; Palacios, T.; Lin, Y.; Wang, H.; Ling, X. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1587-1598.
- [212] Niu, J.; Wang, Y.; Zou, X.; Tan, Y.; Jia, C.; Weng, X.; Deng, L. *Appl. Mater. Today* **2021**, *24*, 101073-101100.

6. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

6.1. Instrumentación y metodología experimental

6.1.1. Ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto se han realizado en una sala blanca tipo 10000 (ISO7) con un analizador de forma de gota KRÜSS modelo DSA 100 propiedad del ICMAB (CSIC) (*Nanoquim platform*). La gota de agua ultrapura de 4 μL ha sido depositada a una velocidad de 1184 $\mu\text{L}/\text{min}$ a temperatura (20-22 $^{\circ}\text{C}$) y humedad constante.

El material polimérico para analizar se deposita sobre cinta de doble cara que a su vez se sostiene sobre un portamuestras.

6.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de DSC se han realizado con un modelo Q20 de TA Instruments propiedad del grupo utilizando celdas para hacer las medidas tipo Tzero[®] herméticas pesando entre 1 y 3 mg de muestra. La calibración de este equipo se realiza utilizando indio ($T_m = 156.6$ $^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m = 28.54$ J/g). Los métodos a los que se somete cada tipo de materiales se especifican a continuación.

Método benzoxazinas	Método polibenzoxazinas
1: Equilibrate at 40.00 $^{\circ}\text{C}$	1: Equilibrate at 40.00 $^{\circ}\text{C}$
2: Data storage On	2: Data storage On
3: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 0.00 $^{\circ}\text{C}$	3: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 0.00 $^{\circ}\text{C}$
4: Mark end of cycle 1	4: Mark end of cycle 1
5: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300.00 $^{\circ}\text{C}$	5: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 200.00 $^{\circ}\text{C}$
6: Isothermal for 10.00 min	6: Isothermal for 10.00 min
7: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 0.00 $^{\circ}\text{C}$	7: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 0.00 $^{\circ}\text{C}$
8: Mark end of cycle 2	8: Mark end of cycle 2
9: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300.00 $^{\circ}\text{C}$	9: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 200.00 $^{\circ}\text{C}$
10: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 0.00 $^{\circ}\text{C}$	10: Ramp 15.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 0.00 $^{\circ}\text{C}$
11: Mark end of cycle 3	11: Mark end of cycle 3
12: Data storage Off	12: Data storage Off
13: Equilibrate at 40.00 $^{\circ}\text{C}$	13: Equilibrate at 40.00 $^{\circ}\text{C}$

6.1.3. Cromatografía

6.1.3.1. Flash en columna

La fase estacionaria empleada se constituye de gel de sílice con un tamaño de poro de 60 Å y un tamaño de partícula entre 200 y 400 mesh. Los eluyentes utilizados se han elegido según los sistemas a purificar. Las separaciones se han realizado a presión de nitrógeno.

6.1.3.2. Permeación en gel (GPC)

Los análisis de cromatografía de permeación en gel se llevaron a cabo usando un equipo Agilent Technologies 1260 Infinity utilizando THF como eluyente a 1 mL/min. La GPC está equipada con tres columnas de separación: PLgel 5µm Guard /50 x 7.5mm), PLgel 5µm 10000Å MW 4K-400K y PL Mixed gel C 5µm MW 200-3M. Oligómeros de polibenzoxacinas fueron sintetizados y utilizados como standard para realizar las curvas de calibración de la GPC.

6.1.3.3. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

El equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia acoplado al espectrómetro de masas utilizado en este trabajo se llevó a cabo en la *Universidad de Zaragoza* (CSIC). Se utilizó un equipo Agilent 1100 con una bomba cuaternaria Agilent G1311A y una columna Teknokroma (3µm, 10 x 0.21). La muestra disuelta en el eluyente (3:7 v/v de H₂O 0.1 % en ácido fórmico:metanol 0.1 % en ácido fórmico) pasa a una velocidad de 0.2 mL/min durante 30 minutos partiendo de un gradiente 3:7 hasta 1:9 v/v).

6.1.3.4. Cromatografía de capa fina (TLC)

La cromatografía de capa fina se realizó con cromatofolios fluorescentes Macherey-Nagel. Alugram Sil UV₂₅₄ con adsorbente de gel de sílice y un espesor (mm) de 0.2 con un tamaño de placa de 20 x 20 cm. Los compuestos se han visualizado utilizando una lámpara de ultravioleta a 254 nm.

6.1.4. Disolventes anhidros

El acetonitrilo fue secado por destilación utilizando hidruro de calcio (CaH₂) como agente secante. El tolueno y la DMF fueron secados dejándolos 24 horas con tamices moleculares de 3 Å de tamaño de poro previamente activados y el THF empleando

un anhidrizador tipo Innovative Technology Pure Solv model PS-MD-2 que contiene unas columnas de resina que eliminan tanto el agua como el oxígeno de los disolventes.

6.1.5. *Electrólisis a potencial constante*

Una celda electroquímica cónica de 5 bocas fue el montaje utilizado para un sistema de tres electrodos equipada con una fuente de argón como purga de gases. Estos tres electrodos consistían en carbono grafito como electrodo de trabajo, una barra de platino como contraelectrodo, separado de la disolución por un puente terminado con fritas, y un electrodo de referencia saturado de calomelanos. El equipo empleado para las electrólisis consistía en un potencióstato EG&G Princeton Applied Research (PAR) 273A. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando acetonitrilo y tolueno anhidro en diversas combinaciones conteniendo 0.1 M de TBAPF₆ como electrolito soporte a temperatura ambiente. En algún caso, indicado en el trabajo, se ha utilizado una celda electroquímica de carbono grafito como montaje para la electrólisis manteniendo el resto de los electrodos igual que el de la celda tradicional.

6.1.6. *Espectroelectroquímica*

Todas las disoluciones empleadas están en un rango entre 2-10 mM en acetonitrilo o acetonitrilo-tolueno 1:1 en condiciones anhidras de partida con TBAPF₆ (0.1 M) como sal de fondo. Para registrar los espectros se empleó un potencióstato controlado por ordenador modelo VS.P-Potentiostat sincronizado con un espectrómetro de matriz de diodos de alta velocidad MMS-UV-vis modelo LV10290 Hamamatsu con un rango de 300-1100 nm y una fuente de luz de deuterio/tungsteno acoplada a una fibra óptica. El software para la adquisición y tratamiento de datos utilizado fue BioKine32. Dependiendo del experimento se han utilizado diferentes montajes detallados en cada caso.

6.1.6.1. *Celda espectroelectroquímica para disoluciones*

Los análisis en disolución se llevaron a cabo usando una celda de cuarzo de capa fina de camino óptico de 0.05 cm con una malla de platino y un alambre de platino como electrodo de trabajo transparente (OTE) y contraelectrodo, respectivamente. Como

electrodo de referencia un electrodo saturado de calomelanos de plástico (ALS VK560, RE-2BP).

6.1.6.2. *Celda espectroelectroquímica con ITO-PET como OTE*

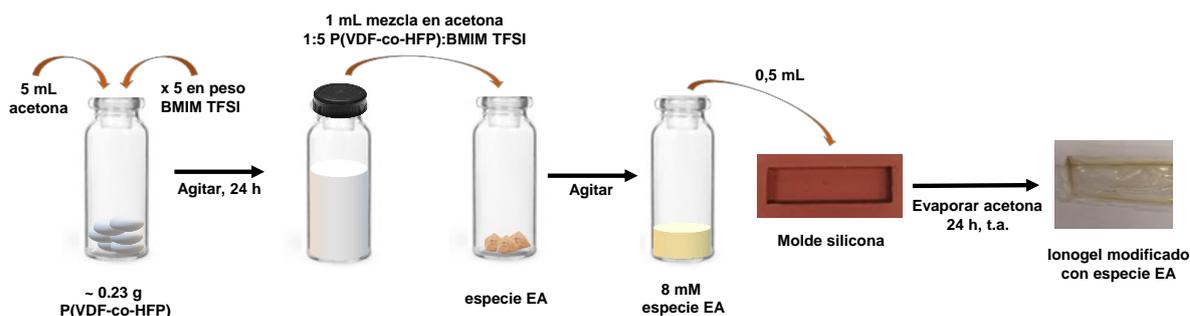
El montaje cuando se han utilizado electrodos de óxido de itrio y estaño sobre PET (ITO-PET) como electrodo de trabajo consiste en una celda de cuarzo de 1 cm de camino óptico con acetonitrilo anhidro (0.1 M de TBAPF₆ como sal de fondo) o BMIM TFSI. El contraelectrodo consistía en un alambre de platino y el electrodo de referencia en un electrodo saturado de calomelanos (ALS VK560, RE-2BP).

6.1.6.3. *Celda espectroelectroquímica en forma de T para análisis de ionogeles*

Este montaje se detalla en el apartado 3.4.3.3.

6.1.7. *Preparación ionogeles (ILs)*

Como se muestra en el **Esquema 72**, en un vial se pesó una cantidad aproximada de 0.23 g (6 pellets) de P(VDF-co-HFP) y se añadió 5 veces este peso de BMIM TFSI y 5 mL de acetona como disolvente de esta mezcla. Para la total disolución del polímero, con el vial cerrado para evitar la evaporación de la acetona, se dejó 24 horas en agitación constante obteniéndose una mezcla 1:5 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI en 5 mL de acetona. En otro vial se pesó una cantidad calculada de especie electroactiva para obtener una concentración final de 8 mM en 1 mL de la disolución de acetona anteriormente descrita. Esta concentración está optimizada para poder realizar experimentos electroquímicos y espectroelectroquímicos. De la solución homogénea de 1 mL de acetona con 1:5 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI con la especie electroactiva (~ 8 mM) se cogieron 0.5 mL y se introdujeron en un molde de silicona rectangular (3.5 cm largo, 1 cm ancho y 0.5 cm de profundidad). Se dejó evaporar la acetona a temperatura ambiente durante 24 horas obteniendo un ionogel resistente y transparente apto para los análisis posteriores.



Esquema 72. Procedimiento de formación de los ionogeles a estudio.

6.1.8. Espectrometría de masas

Los análisis por espectrometría de masas se llevaron a cabo en el *Servei d'Anàlisi Químic* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* equipado con un Bruker Micro-TOF-Q usando ionización por electrospray y, también, en la *Universitat de Zaragoza (CSIC)* equipada con un Bruker MicroFLEX o Bruker AutoFLEX III TOF/TOF usando una ionización por electrospray (ESI).

6.1.9. Técnicas espectroscópicas

6.1.9.1. Espectroscopía de infrarrojo-transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo se realizaron en el *Servei d'Anàlisi Químic* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* en un Bruker Tensor 27 FT-IR equipado con un accesorio MKII Golden Gate con un diamante utilizando la técnica de ATR. El ángulo de incidencia es de 45° con una lente de ZnSe. El rango de los espectros se ajusta entre 4000 y 600 cm^{-1} .

6.1.9.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para las medidas de impedancia se utilizó un potenciostato CHI Instrument 660E utilizando la técnica de impedancia con corriente alterna. La amplitud empleada fue de 5 mV para evitar cambios en el sistema a estudio y el rango de frecuencias oscilaba entre 10^6 y 1 Hz . El semicírculo que se ajusta al diagrama de Nyquist se realizó utilizando el programa OriginPro 8.6. Las medidas se realizaron sobre un electrodo serigrafiado marca Metrohm DropSens modelo 110 con electrodos de trabajo y contraelectrodo de carbono grafito y referencia de Ag/AgCl.

6.1.10. Métodos computacionales

Los cálculos mecanocuánticos se realizaron utilizando el método B3LYP-D3, que es el funcional de B3LYP^g más la corrección de Grimme (D3) para las fuerzas de dispersión^h y el conjunto de bases 6-31G(d,p) con el Gaussian 16.ⁱ El efecto del disolvente (toluene) se tuvo en cuenta usando el modelo de solvatación implícita SMD.^j

Las simulaciones de dinámica molecular (DM) en NPT (isotérmico-isobárico) a 300 K se realizó con el Amber 16 package^k usando el campo de fuerza GAFF.^l Las cargas puntuales de las moléculas de soluto (polibenzoxazinas) y el disolvente (toluene) se obtuvieron a través de cálculos de RESP^m con el B3LYP-D3/6-31G(d,p) optimizado en tolueno usando Gaussian 16. Las estructuras optimizadas B3LYP-D3/6-31G(d,p) en tolueno también fueron usadas como punto de partida para las simulaciones de dinámica molecular. Las moléculas de soluto se confinaron en una caja cúbica de 50 Å de longitud (60 Å en el caso de los hexameros), sobre la que se aplicaron condiciones de frontera periódicas, asegurando que el modelo reproduce la densidad del tolueno en condiciones ambientales. El tamaño de la caja garantiza un buffer mínimo de 24 Å entre dos moléculas de disolvente. El sistema utilizado para obtener las estructuras fue el siguiente: (i) Una minimización inicial en dos pasos. 5000 puntos con el método de descenso más pronunciado que fija el soluto y entonces, 5000 puntos más, 2500 con el método de descenso pronunciado y 2500 usando un gradiente

^g (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789; (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; (c) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H.; Häubermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preub, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.

^h Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

ⁱ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratch, J. B. . F. Gaussian 16. 2016, p Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

^j Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

^k Case, D. A.; Betz, R. M.; Cerutti, D. S.; T.E. Cheatham, I.; Darden, T. A.; Duke, R. E.; Giese, T. J.; Gohlke, H.; Goetz, A. W.; Homeyer, N.; Izadi, S.; Janowski, P.; Kaus, J.; Kovalenko, A.; Lee, T. S.; LeGrand, S.; Li, P.; Lin, C.; Luchko, T.; et al. *AMBER 2016*; University of California: San Francisco, 2016.

^l Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157-1174.

^m (a) Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129-145; (b) Besler, B. H.; Merz, K. M.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431-439.

conjugado, relajando todo el sistema; (ii) 200 ps de dinámica NVT aumentando la temperatura de 0 a 300 K fijando el soluto con restricciones débiles (fuerza constante de $500 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ en todos los átomos del soluto); (iii) 2 ns de dinámica NVT a 300 K sin restricciones; (iv) 400 ns de NVT production time simulation a 300 K con intervalos de 1 fs, el sistema de acoplamiento térmico de Andersenⁿ y el Berendsen barostat.^o

Para analizar los resultados, se extrajeron 2000 fotogramas igualmente espaciados a lo largo de las simulaciones. Basándose en los valores de RMSD (raíz del error cuadrático medio), las 2000 estructuras se agruparon en familias con conformaciones estructurales similares usando el sistema de agrupación de conjuntos^p implementado en el Chimera.^q Solo fueron considerados para los cálculos de RMSD los átomos de carbono y nitrógeno de la cadena de las polibenzoxazinas. Finalmente, el método también identificó las estructuras de cada familia o grupo.

6.1.11. Microscopía electrónica

Las imágenes se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) propiedad del *Servei de Microscopia de la UAB* modelo Zeiss Merlin. El tratamiento de las muestras consistió en un metalizado de Au-Pd con un Emitech E5000 Sputter Coater.

6.1.12. Punto de fusión

Los rangos de temperatura de fusión de los sólidos se obtuvieron empleando un aparato Koffler-Reichert sin correcciones.

6.1.13. Reactivos

Todos los reactivos comerciales empleados en este trabajo han sido utilizados sin ningún tipo de tratamiento previo y han sido suministrados por Sigma-Aldrich, Alfa-Aesar y FluoroChem.

ⁿ Andrea, T. A.; Swope, W. C.; Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4576-4584.

^o Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684-3690.

^p Kelley, L. A.; Gardner, S. P.; Sutcliffe, M. J. *Protein Eng. Des. Sel.* **1996**, *9*, 1063-1065.

^q Pettersen, E. F.; Goddard, T. D.; Huang, C. C.; Couch, G. S.; Greenblatt, D. M.; Meng, E. C.; Ferrin, T. E. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1605-1612.

6.1.14. Resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se registraron usando equipamiento Bruker DPX-250, DXP-360 y AVANCE-III 400 (Servei de Resonància Magnètica Nuclear de la *Universitat Autònoma de Barcelona*, 250 MHz (^1H); 62.5 MHz (^{13}C), 360 MHz (^1H); 90 MHz (^{13}C) and 400 MHz (^1H); 100 MHz (^{13}C)). Los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C se registran en ppm relativo al tetrametilsilano que actúa como estándar interno.

6.1.15. Voltamperometría cíclica

6.1.15.1. Disolución

Los voltamperogramas cíclicos se han registrado utilizando potenciostatos CHI Instruments modelo 660E y 600E. El montaje constaba de una celda electroquímica cónica de 5 bocas con un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo de carbono grafito de 1 mm de diámetro, contraelectrodo de platino de un diámetro menor a 1 mm y electrodo de referencia saturado de calomelanos). El montaje dispone de un burbujeador de nitrógeno o argón para eliminar el oxígeno de las disoluciones y el electrodo de trabajo se pulía entre medida y medida usando pasta de diamante. El contraelectrodo y el electrodo de referencia estaban separados de la disolución por puentes acabados en fritas que permite la conductividad entre las disoluciones y evita la contaminación. Las disoluciones consistían en disolventes anhidros con 0.1 M de TBAPF₆ como sal de fondo.

6.1.15.2. Electrodo serigrafiados

Las medidas realizadas con electrodos serigrafiados se han llevado a cabo usando los potenciostatos CHI Instrument modelo 660E y 600E uniendo los electrodos a estos potenciostatos mediante un adaptador Metrohm DropSens modelo DRP-CAP-P. Los electrodos serigrafiados fueron del tipo DRP-110 con electrodo de trabajo (4 mm) y contraelectrodo de carbono grafito y referencia de Ag/AgCl, y tipo DRP-ITO10 basado en ITO como electrodo de trabajo (4 mm), contraelectrodo de carbono grafito y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Las dimensiones de estos electrodos son 33 x 10 x 0.175 mm. Para realizar las medidas se ha de asegurar el contacto del sólido o semisólido con todos los electrodos presentes en el dispositivo serigrafiado.

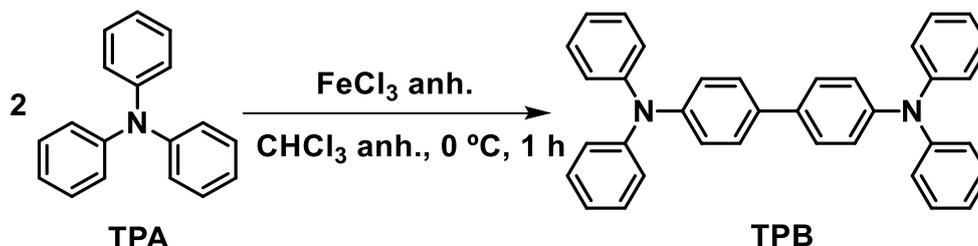
6.1.16. Termogravimetría

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo con un equipo disponible al laboratorio suministrado por TA Instruments modelo TGA550 Discovery Series. Las medidas se realizaron de 0 °C a 800 °C.

6.2. Procedimientos experimentales de síntesis

*para los compuestos ya descritos solo se detalla una muestra espectroscópica de su obtención.

Síntesis de N, N, N', N'- tetrafenilbenzidina (TPB)^r

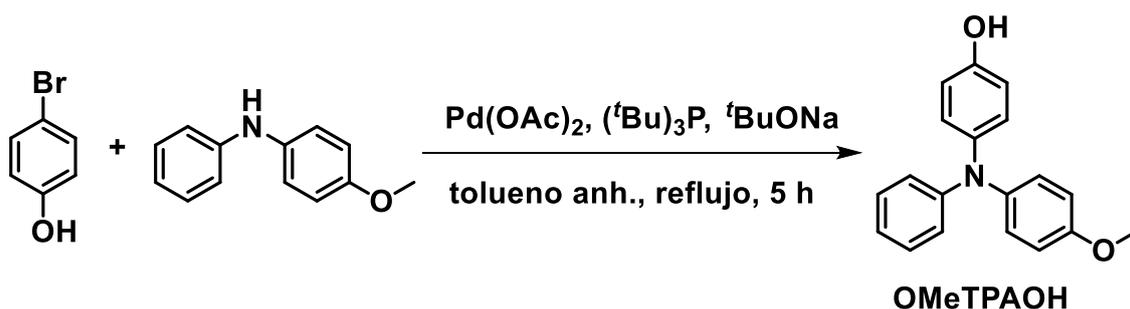


En un matraz tipo Schlenk de 10 mL se pesan 0.58 g de FeCl₃ y se desgasifica haciendo tres ciclos de vacío/N₂. En otro matraz análogo se pesan 0.23 g de TPA y se repite el proceso de desgasificado y se disuelven en 4 mL de cloroformo secado previamente con tamices. Esta disolución se añade sobre el matraz que contiene el FeCl₃ bajo agitación continua sobre un baño de hielo. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por cromatografía de capa fina. Pasada una hora, se añaden 15 mL de metanol apareciendo un precipitado, este se filtra a gravedad y el residuo se lava 2 veces con metanol frío (5 mL). El sólido verde obtenido se disuelve en 10 mL de tolueno y se filtra con gel de sílice. Al filtrado se le elimina el tolueno a presión reducida obteniendo 0.13 g de sólido blanco (65 % Rdto).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.45 (d_{ap}, J = 8.7 Hz, 4H), 7.26 (t_{ap}, J = 7.6 Hz, 10H + CDCl₃), 7.12 (d_{asim}, J = 7.6 Hz, 12H), 7.02 (t_{asim}, J = 7.3 Hz, 4H).

Punto de fusión: 227 °C.

^r Xiang, N. J.; Lee, T. H.; Leung, L. M.; So, S. K.; Shi, J. X.; Gong, M. L. *Acta Chim. Sin.* **2006**, *64*, 1157-1162.

Síntesis de 4-((4-metoxifenil) (fenil) amino) fenol (OMeTPAOH)^s

En un matraz tipo Schlenk de 25 mL se introdujo y desgasifico con tres ciclos vacío/N₂, 4-bromofenol (1.20 g, 6.94 mmol), 4-metoxi-N-fenilánilina (1.22 g, 6.12 mmol) y *tert*-butóxido de sodio (1.60 g, 16.23 mmol). Estos tres sólidos se disolvieron en 20 mL de tolueno anhidro en continua agitación y atmosfera de nitrógeno. Al mismo tiempo, en otro matraz tipo Schlenk, acetato de paladio (0.007 g, 0.029 mmol) fue disuelto en 20 mL de tolueno anhidro. Una vez disuelto, se añadió tri-*tert*-butilfosfina (0.062 g, 0.31 mmol) en atmosfera de nitrógeno. Pasados 5 minutos, esta disolución se trasvasó a la primera usando una cánula y se agitó a reflujo bajo atmosfera de argón durante 5 horas (seguimiento por ¹H-RMN). Después de este tiempo, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a presión reducida el tolueno y se disolvió el sólido resultante en acetato de etilo (30 mL). Esta disolución orgánica se lavó con agua desionizada (3 x 30 mL) y la fase orgánica resultante se secó con Na₂SO₄ anhidro. La suspensión obtenida se filtró para eliminar el agente desecante y el acetato de etilo del filtrado se eliminó a presión reducida. El producto se obtuvo puro como un sólido pegadizo azul (1.70 g) con un rendimiento del 96 %, a partir de una cromatografía flash en columna (gel de sílice, hexano: acetato de etilo = 7:3 v/v).

¹H-RMN (Acetona-*d*₆, 360 MHz) δ (ppm): 8.30 (s, 1H), 7.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H) 6.84-6.80 (m, 5H), 3.77 (s, 3H).

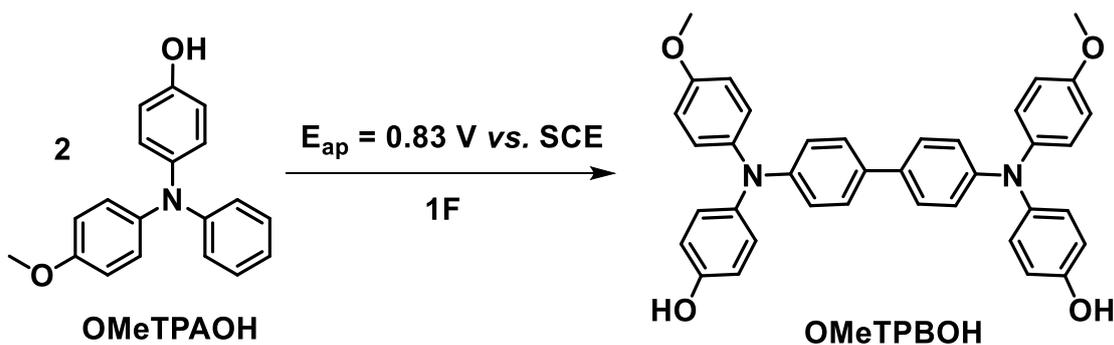
¹³C-RMN (Acetona-*d*₆, 100 MHz) δ (ppm): 156.7, 154.7, 149.9, 141.9, 140.6, 129.6, 127.9, 127.1, 120.81, 120.77, 116.9, 115.4, 55.6.

^s Sun, Y.; Zhou, N.; Zhang, W.; Li, Y.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Zhu, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3788-3796.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3356 (O-H), 3036, 2834, 1593, 1500, 1489, 1460, 1441, 1232, 1178, 1108, 1029, 825, 750, 664.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, 291.1254; experimental $[\text{M}^+]$: 291.1251.

Síntesis del dímero σ de OMeTPAOH (OMeTPBOH)



Ver apartado 6.1 (Electrólisis a potencial controlado). 25 mM de OMeTPAOH en acetonitrilo anhidro con TBAPF_6 0.1 M bajo burbujeo continuo de N_2 se somete a 0.83 V vs. SCE hasta pasar 1 F (carga suficiente para oxidar un electrón por molécula de OMeTPAOH). El tratamiento químico de la disolución electrolizada permitió aislar el dímero de OMeTPAOH (OMeTPBOH) con un rendimiento del 15 % después de evaporar el disolvente y separarlo el crudo de reacción mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando tolueno como eluyente

^1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 8.25 (s, 2H), 7.42 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.05 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 3.78 (s, 6H).

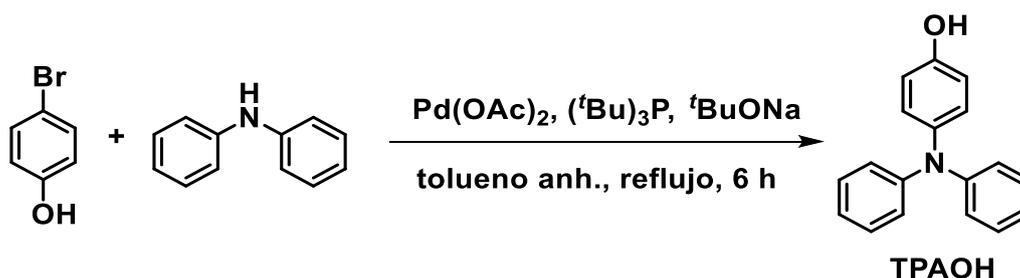
^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz) δ (ppm): 156.9, 154.9, 148.7, 141.8, 140.6, 133.2, 128.0, 127.4, 127.2, 121.0, 117.0, 115.5, 55.7.

Punto de fusión: 100 – 120 °C.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3315 (O-H), 2921, 2852, 1603, 1490, 1460, 1314, 1235, 1177, 1031, 818.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, 580.2357; experimental $[\text{M}^+]$: 580.2336.

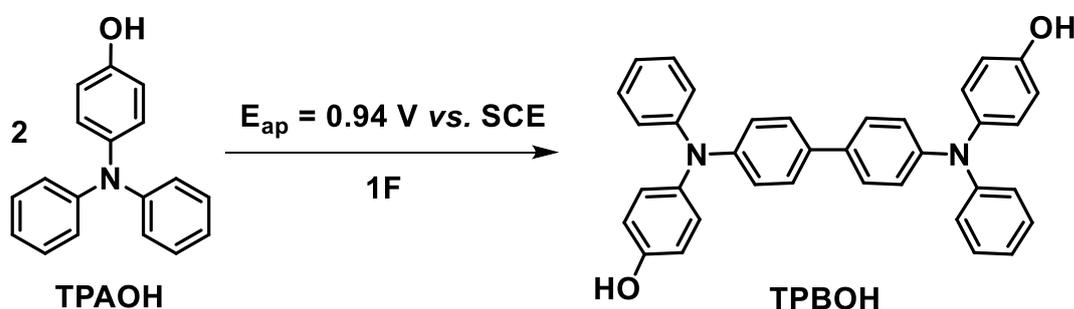
Síntesis de 4-(difenilamino)fenol (TPAOH)[†]



Esta molécula descrita en la bibliografía se obtuvo siguiendo el procedimiento experimental descrito con los siguientes reactivos y cantidades: 4-bromofenol (1.08 g, 6.24 mmol), difenilamina (1.10 g, 6.50 mmol), *tert*-butóxido de sodio (1.60 g, 16.65 mmol), acetato de paladio (0.009 g, 0.040 mmol), tri-*tert*-butilfosfina (0.072 g, 0.36 mmol) y 10 mL tolueno anhidro. Se obtuvo un sólido gris (1.56 g, 94 % Rdto).

¹H-RMN (Acetona-*d*₆, 360 MHz) δ (ppm): 8.34 (s, 1H), 7.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 6.69 (d-*t*_{solap}, 8H), 6.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H).

Síntesis del dímero σ de TPAOH (TPBOH)



Ver apartado 6.1 (Electrólisis a potencial controlado). 25 mM de TPAOH en acetonitrilo anhidro con TBAPF₆ 0.1 M bajo burbujeo continuo de N₂ se somete a 0.94 V vs. SCE hasta pasar 1 F (carga suficiente para oxidar un electrón por molécula de TPAOH). El tratamiento químico de la disolución electrolizada permitió aislar el dímero de TPAOH (TPBOH) con un rendimiento del 26 % después de evaporar el disolvente y separarlo el crudo de reacción mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando tolueno como eluyente

[†] Sun, Y.; Zhou, N.; Zhang, W.; Li, Y.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Zhu, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3788-3796.

^1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 8.33 (s, 2H), 7.50 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.25 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.02 (m, 12H), 6.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H).

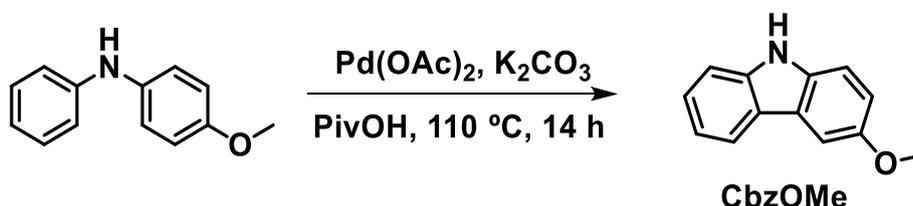
^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz) δ (ppm): 154.6, 148.2, 147.2, 139.3, 133.6, 129.1, 127.9, 126.9, 122.6, 122.3, 121.8, 116.3.

Punto de fusión: 100 - 120 °C.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3316 (O-H), 3029, 2919, 1590, 1486, 1222, 819, 721, 693.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$, 520.2145; experimental $[\text{M}^+]$: 520.2119.

Síntesis de 3-metoxi-9H-carbazol (CbzOMe)^u

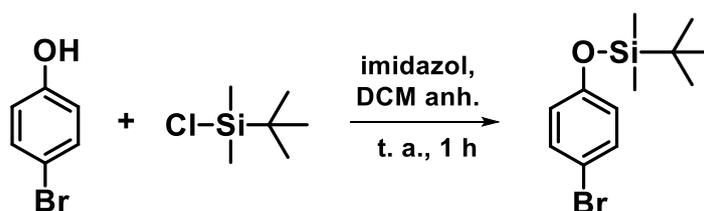


En un matraz de fondo redondo de 250 mL se introducen el ácido piválico (4.5 g, 44.06 mmol), 4-metoxi-*N*-fenilánilina (1.0 g, 5 mmol), el acetato de paladio (0.056 g, 0.25 mmol) y el carbonato de potasio (0.069 g, 0.5 mmol). Esta mezcla, sometida a agitación constante, se calienta a 110 °C durante 14 horas (cambio de color de naranja a marrón oscuro). Pasado este tiempo, monitorizando el avance de la reacción mediante cromatografía de capa fina, se añaden a la mezcla 50 mL de CH₂Cl₂. Esta disolución se lava con 125 mL de una solución de Na₂CO₃ saturada dos veces. La fase orgánica resultante se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra el sólido y se evapora el filtrado a presión reducida. El producto (0.43 g, 43 %) se aísla mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 8:2 v/v como eluyente.

^1H -RMN (DMSO- d_6 , 360 MHz) δ (ppm): 11.03 (s, NH), 8.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.10 (t_{ap}, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J_1 = 8.7$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H).

^u Liégault, B.; Lee, D.; Huestis, M. P.; Stuart, D. R.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5022-5028.

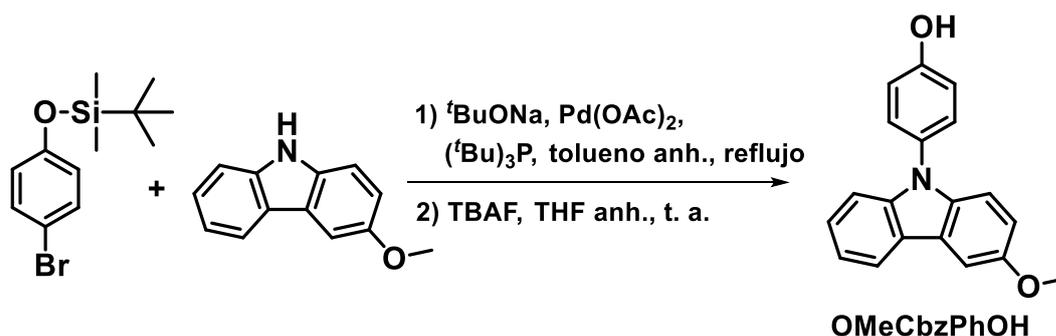
Síntesis de (4-bromofenoxi)(*tert*-butil)dimetilsilano^v



En un matraz tipo Schlenk de 100 mL de capacidad se introducen 4-bromofenol (0.60 g, 3.47 mmol), cloruro de *tert*-butildimetilsililo (0.92 g, 6.10 mmol) e imidazol (0.59 g, 8.75 mmol) sometidos a presión reducida (2 mbar) y agitación continua durante 15 minutos. A continuación, el diclorometano anhidro se añade al Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Una hora después, monitorizando el avance de la reacción mediante cromatografía de capa fina, el crudo de la reacción se trata añadiendo a la disolución 20 mL de diclorometano y lavándolo 3 veces con H₂O (30 mL). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra el sólido y se evapora el filtrado a presión reducida. De este proceso se obtiene un líquido transparente puro (0.83 g, 83 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 7.32 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.72 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.18 (s, 6H).

Síntesis de 4-(3-metoxi-9H-carbazol-9-il)fenol (OMeCbzPhOH)^{w,x}



En un matraz tipo Schlenk se introducen los sólidos: 3-metoxi-9H-carbazol (0.57 g, 2.90 mmol), (4-bromofenoxi)(*tert*-butil)dimetilsilano (0.83 g, 2.90 mmol), acetato de paladio (3.00 mg, 0.013 mmol) y *tert*-butóxido de sodio (0.74 g, 7.70 mmol), los

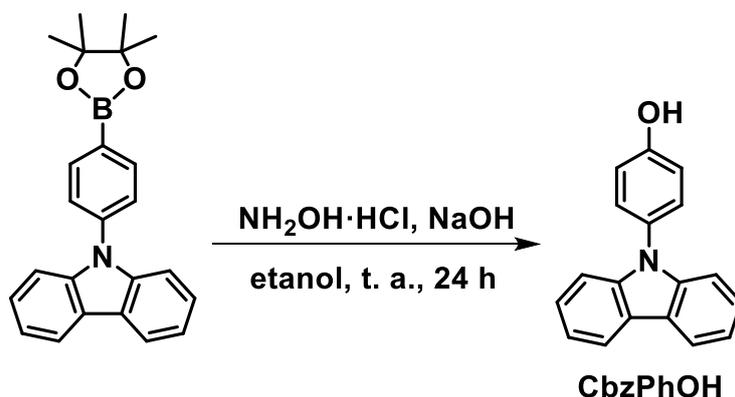
^v Bartoszewicz, A.; Kalek, M.; Nilsson, J.; Hiresova, R.; Stawinski, J. *Synlett*, **2008**, *1*, 37-40.

^w Sun, Y.; Zhou, N.; Zhang, W.; Li, Y.; Cheng, Z.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Zhu, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3788-3796.

^x Corey, E. J.; Venkateswarlu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.

cuales se someten a condiciones de vacío (2 mbar) y agitación continua durante 20 minutos. Pasado este tiempo se introducen 10 mL de tolueno anhidro y se hacen 3 ciclos de vacío y purga de nitrógeno. Sobre esta disolución desgasificada, bajo atmosfera de argón, se añade tri-*tert*-butilfosfina (0.040 g, 0.20 mmol). Después de 5 minutos el crudo de reacción se lleva a reflujo de tolueno durante 5 horas (monitorización mediante cromatografía de capa fina). Cuando el crudo alcanza la temperatura ambiente se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido resultante se disuelve en 50 mL de acetato de etilo y se lava 3 veces con 40 mL de salmuera y 2 veces con 30 mL de agua. La fase orgánica resultante se lleva sequedad añadiendo Na₂SO₄ anhidro y se filtra el sólido. El disolvente del filtrado se elimina a presión reducida quedando un sólido tratado mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 8:2 v/v como eluyente. De esta técnica de separación se extraen dos fracciones con producto e impurezas (0.40 g). Considerando que todo es producto (0.99 mmol) en un matraz redondo se añaden las dos fracciones obtenidas de la columna y 3 equivalentes de fluoruro de tetra-*n*-butilamonio (0.94 g, 2.97 mmol) en 5 mL de THF bajo agitación continua. Después de 40 minutos, sobre el crudo de reacción se añaden 30 mL de acetato de etilo y se lava con 40 mL de salmuera y agua 50/50 v/v (3 veces). La fase orgánica, después de secarla con Na₂SO₄ anhidro, filtrarla y evaporar el disolvente, el sólido resultante se trata mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo 9:1 v/v obteniendo el producto puro como un sólido gris (0.093 g) con un rendimiento del 11 %.

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.63 (d_{asim}, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.40-7.38 (m_{ap}, 3H), 7.32 (d_{asim}, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.26-7.23 (m_{ap}, 2H), 7.07-7.02 (m_{ap}, 3H), 3.96 (s, 3H).

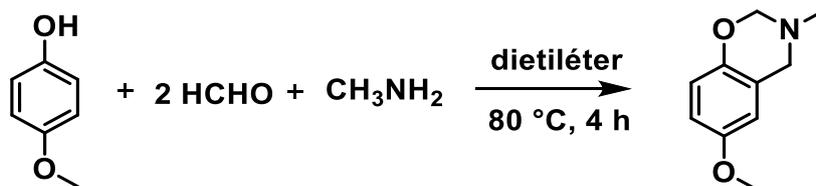
Síntesis de 4-(9H-carbazol-9-il)fenol^y

En un matraz redondo de 100 mL se introduce el éster borónico del fenilcarbazol (0.50 g, 1.26 mmol) y se suspende en 20 mL de etanol al 95 %. Sobre esta disolución, en agitación continua, se suspenden 3 equivalentes de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0.26 g, 3.80 mmol) y, seguidamente, 4 equivalentes de NaOH (0.20 g, 5.00 mmol). El crudo de reacción, después de 24 horas a temperatura ambiente y agitación continua, se vuelve amarillo reflejando en la cromatografía de capa fina la ausencia de material de partida. Sobre la solución resultante se añaden 20 mL de CH_2Cl_2 y se evaporan los disolventes a presión reducida. El sólido amarillo obtenido se disuelve en 30 mL de CH_2Cl_2 y esta disolución se lava con 30 mL de salmuera (x 3) y, después, con 40 mL de H_2O . Las fases acuosas obtenidas se llevan a $\text{pH} = 4$ añadiendo HCl 2 M y se extrae con 30 mL (x 2) de CH_2Cl_2 . Las fases orgánicas resultantes se agrupan y se secan con Na_2SO_4 anhidro, se filtra el sólido y se evapora el filtrado a presión reducida. Del sólido obtenido se aísla el *N*-fenilcarbazol (0.31 g, 96 %) mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 8:2 v/v.

^1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 8.91 (s, 1H), 8.18 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.41-7.37 (m_{ap} , 4H), 7.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H).

^y Kianmehr, E.; Yahyaee, M.; Tabatabai, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2713-2715.

Síntesis de 3-metil-6-metoxil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxOMe)^z

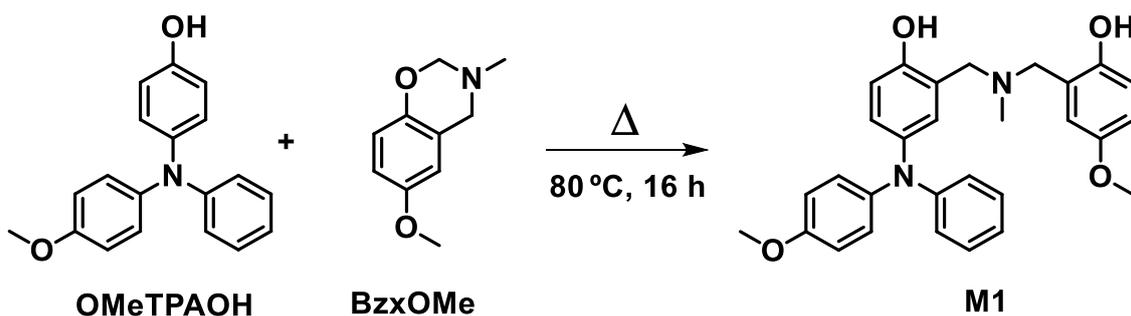


En un matraz de fondo redondo se introduce formaldehído en solución a 37 % en H₂O (6.17 g HCHO, 0.20 mol). Sobre esta disolución, bajo agitación continua, se añade base (1.3 g de NaOH en 6 mL de H₂O) hasta que la disolución tenga un pH entre 8 y 9. Seguidamente, se introduce una disolución de *p*-metoxifenol (10.72 g, 0.086 mol) en 10 mL de acetato de etilo (coloración naranja). Esta mezcla se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente y, entonces, se añade metilamina en solución al 33 % en H₂O (2.67 g MeNH₂, 0.086 mol) y se calienta a 80°C (montaje de reflujo). Pasadas 4 horas, el crudo blanco se deja enfriar a temperatura ambiente. Sobre esta se añaden 50 mL de dietiléter y se lava con NaOH 2M (3 x 30 mL) y con H₂O (3 x 30 mL). El agua de la fase orgánica resultante se elimina con Na₂SO₄ anhidro, el sólido se filtra y se evapora el disolvente del filtrado a presión reducida. La benzoxazina (8.0 g, 52 %) se obtiene pura tras purificarla mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 1:1 v/v.

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 6.75-6.68 (m_{ap}, 2H), 6.52 (s, 1H), 4.75 (s, 2H), 3.93 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 2.60 (s, 3H).

^z Shen, D.; Liu, C.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 44099-44109.

Síntesis del modelo M1



En un matraz de fondo redondo de 50 mL se introduce el 4-((4-metoxifenil) (fenil amino) fenol (0.28 g, 0.96 mmol) y BzxOMe (0.18 g, 1.02 mmol) y la mezcla se agita a 80 °C bajo agitación constante formando un crudo negro viscoso. Después de 16 horas la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se separan los productos obtenidos por cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 7:3 v/v. El compuesto M1 se obtiene como un sólido amarillo claro (0.18 g, 38 %).

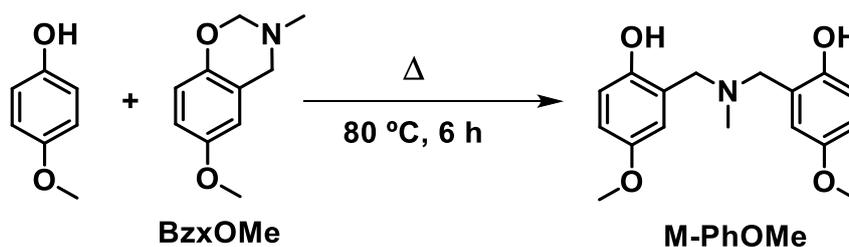
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz) δ (ppm): 7.15 (t, $J = 7.17$, 2H), 7.02 (d, $J = 7.03$, 2H), 6.92 – 6.70 (m, 10H), 6.64 (s_{ap} , 1H), 3.79 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.66 (s, 2H), 3.62 (s, 2H), 2.25 (s, 3H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 155.7, 152.9, 152.7, 150.1, 148.9, 141.3, 140.0, 129.0, 127.5, 126.4, 126.45, 123.5, 120.9, 120.5, 116.9, 116.6, 116.1, 114.7, 113.9, 59.2, 55.9, 55.6, 41.1.

Punto de fusión: 140-143 °C.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3254 (O-H), 2949, 2833, 2359, 1592, 1490, 1460, 1432, 1239, 1149, 1107, 1034, 822, 748, 694.

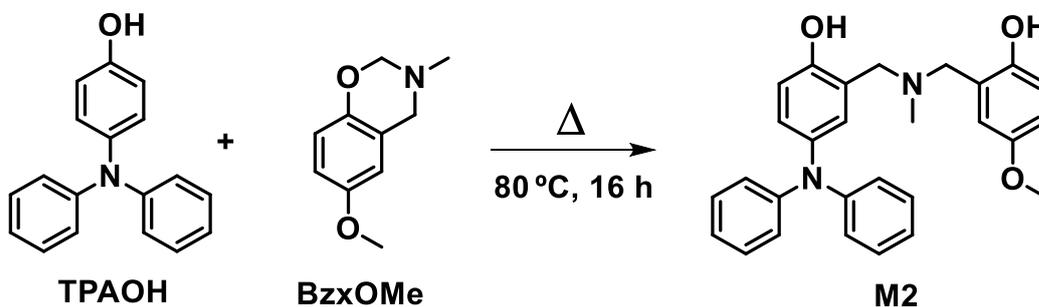
HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4$, 471.2278; experimental $[\text{M}^+]$, 471.2287.

Síntesis de M-PhOMe^{aa}

Una mezcla de *p*-metoxifenol (1.24 g, 10 mmol) y 3-metil-6-metoxil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina, BzxOMe (1.79 g, 10 mmol) se agita durante 6 horas a 80 °C. Pasado este tiempo, una vez el crudo esta a temperatura ambiente, el producto M-PhOMe se aísla mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 1:1 v/v obteniendo un sólido amarillo (1.11 g, 53 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 360 MHz) δ (ppm): 6.80-6.71 (m, 6H), 3.87 (s, 6H), 3.73 (s, 4H), 2.21 (s, 3H).

Síntesis del modelo M2



En un matraz de fondo redondo se introducen el fenol TPAOH (65.33 mg (0.25 mmol) y la benzoxazina BzxOMe (45 mg, 0.25 mmol). Esta mezcla se calienta a 80 °C durante 16 h. Una vez a temperatura ambiente el crudo se purifica mediante cromatografía flash en columna (gel de sílice) utilizando hexano: acetato de etilo = 7:3 v/v, obteniendo un sólido blanco (59 mg, 53 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.97-6.91 (m, 3H), 6.82 (s, 4H), 6.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.68 (m, 4H), 2.26 (s, 3H).

^{aa} Shen, D.; Liu, C.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schönfeld, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 44099-44109.

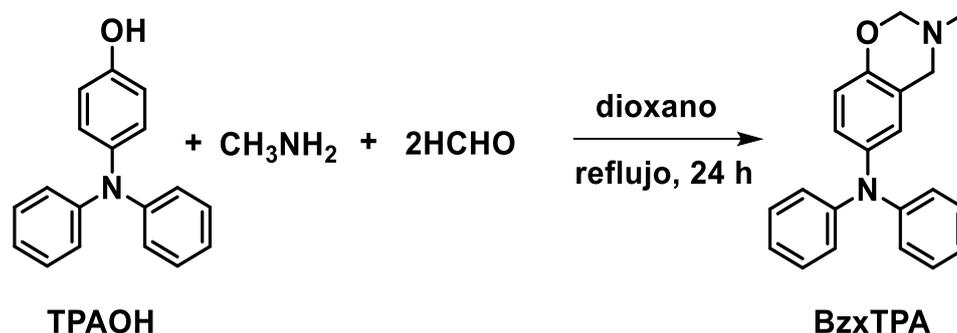
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 154.6, 148.2, 146.6, 144.7, 138.9, 128.9, 126.9, 123.3, 123.2, 122.7, 122.49, 122.45, 121.4, 119.3, 116.8, 110.1, 60.1, 56.1, 55.9, 41.0.

Punto de fusión: 114-120 °C.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3278 (O-H), 2948, 2833, 1592, 1490, 1239, 1034, 821, 748, 695.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3$, 441.2173; experimental $[\text{M}^+]$, 441.2159.

Síntesis de 3-methyl-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxTPA)



En un matraz de fondo redondo con 4 mL de 1,4-dioxano se añade formaldehído (37% H₂O) (0.40 mL, 4.60 mmol) y metilamina (33% EtOH) (0.30 mL, 2.30 mmol) bajo agitación continua en un baño de hielo durante 10 minutos. Pasado este tiempo una disolución de 4-(difenilamino)fenol (0.60 g, 2.30 mmol) disuelto en 5 mL de 1,4-dioxano se añade a la disolución anterior gota a gota y la mezcla resultante se lleva a temperatura de reflujo (reacción monitorizada por ^1H -RMN). Después de 24 horas, el crudo reacción se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se añaden 30 mL de dietiléter. La disolución formada se lava tres veces con 30 mL de H₂O. La fase orgánica obtenida se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra la suspensión y se evapora a presión reducida el filtrado. La benzoxazina se purifica por cromatografía flash en columna (gel de sílice) (hexano: acetato de etilo = 7:3 v/v) obteniendo un líquido amarillo viscoso (0.41 g, 56 %)

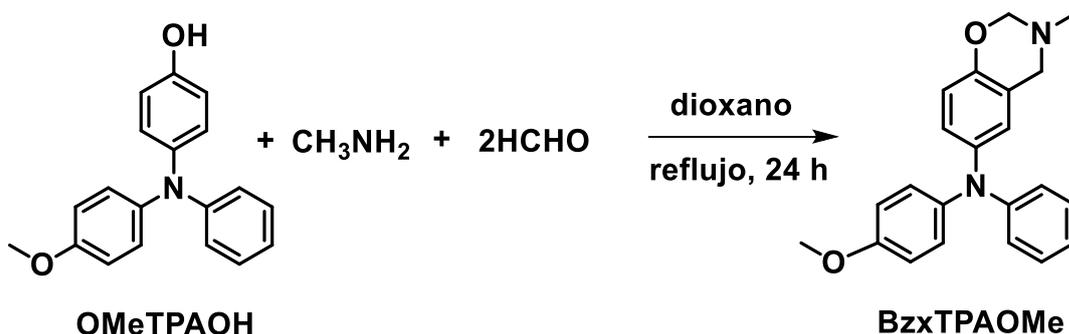
^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz) δ (ppm): 7.25-7.21 (t_{ap} , $J_1 = 7.2$ Hz, 4H), 7.06-7.04 (d_{ap} , $J = 7.1$ Hz, 4H), 6.98-6.92 (t_{ap} , $J_1 = 7.0$ Hz, s_{ap} , 3H), 6.78-6.74 (m_{ap} , 2H), 4.79 (s, 2H), 3.87 (s, 2H), 2.63 (s, 3H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 90 MHz) δ (ppm): 150.2, 148.2, 140.6, 129.1, 125.7, 125.0, 122.9, 121.9, 120.7, 117.2, 83.9, 52.2, 40.0.

FT IR (ATR, cm^{-1}): 3034, 2943, 1585, 1485, 1448, 1427, 1286, 1273, 1228, 1211, 1191, 1143, 1110, 926, 748, 694, 631.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$, 317.1648; experimental $[\text{M}^+]$: 317.1648.

Síntesis de N-(4-metoxifenil)-3-metil-N-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxTPAOMe)



El procedimiento sintético de esta benzoxazina es similar al seguido para BzxTPA obteniendo 0.53 g de BzxTPAOMe al 80 % de rendimiento.

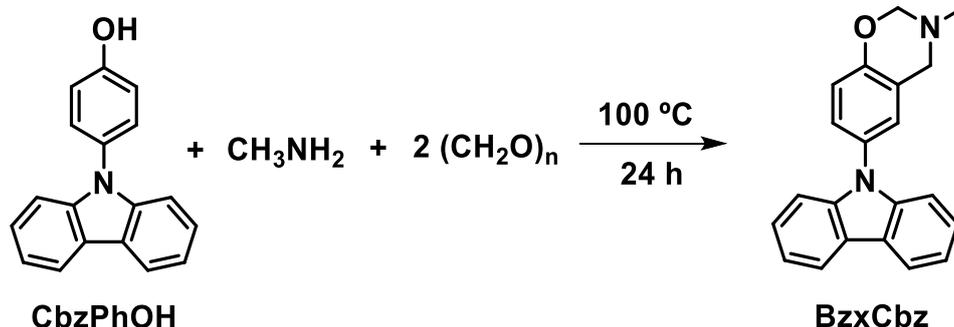
¹H-RMN (CDCl_3 , 360 MHz): 7.19-7.15 (t_{ap} , $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.06-7.03 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.95-6.92 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 6.90-6.81 (m_{ap} , 4H), 6.72-6.70 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.77 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.61 (s, 3H).

¹³C-RMN (CDCl_3 , 90 MHz): 155.8, 149.8, 148.9, 141.2, 141.1, 129.1, 126.6, 124.9, 124.1, 121.2, 120.7, 120.64, 117.2, 114.8, 83.9, 55.6, 52.3, 40.0.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2944, 2897, 2834, 1486, 1236, 1210, 1032, 924, 821, 749, 695.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$, 347.1754; experimental $[\text{M}^+]$, 347.1750.

Síntesis de 6-(9H-carbazol-9-il)-3-metil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxCbz)



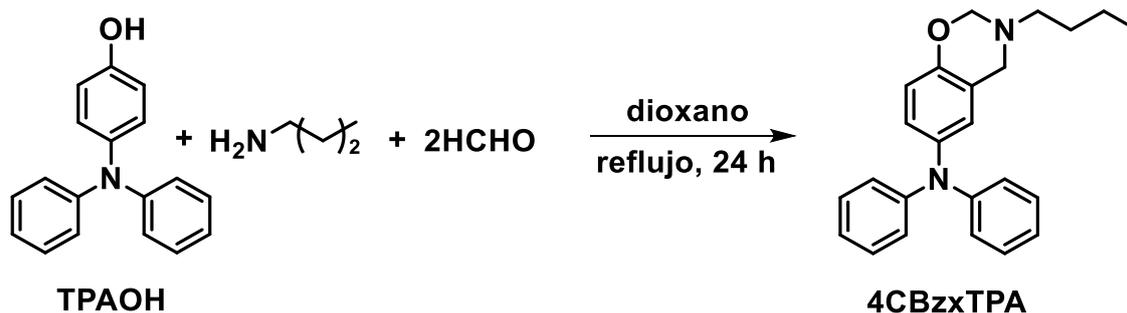
En un matraz de fondo redondo de 50 mL se añade 4-(9H-carbazol-9-il)fenol (0.47 g, 1.81 mmol), paraformaldehído (0.23 g, 7.65 mmol) y metilamina (33% in EtOH) (0.34 g, 3.62 mmol). Estos tres componentes se calientan a 100 °C bajo agitación continua (monitorización de la reacción por cromatografía de capa fina). Después de 24 horas, previa confirmación por ¹H-RMN, el crudo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se disuelve en 20 mL de acetato de etilo. Esta disolución se lava 3 veces con 20 mL de salmuera y por último dos veces con agua. La fase orgánica resultante se seca con Na₂SO₄ anhidro, y después de filtrar, el disolvente del filtrado se evapora a presión reducida. El crudo se separó por cromatografía flash en columna (gel de sílice) (hexano: acetato de etilo = 9:1 v/v) y la benzoxazina se aisló como un sólido blanco (0.37 g, 65 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 8.14 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.43-7.28 (m, 7H), 7.14 (s, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 4.90 (s, 2H), 4.03 (s, 2H), 2.70 (s, 3H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 153.1, 141.4, 130.1, 126.91, 126.5, 125.8, 123.1, 121.2, 120.3, 119.7, 117.7, 109.2, 84.5, 52.2, 39.9.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3047, 2943, 1594, 1499, 1451, 1335, 1228, 916, 745, 721, 637.

HR-ESI-MS (*m/z*): Calculada para C₂₁H₁₉N₂O, 315.1492; experimental [M⁺]: 315.1491.

Síntesis de 3-butil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (4CBzxTPA)

En un balón de fondo redondo de 50 mL se introduce n-butilamina (0.22 g, 3.00 mmol) y se disuelve en 5 mL de 1,4-dioxano. Esta disolución se agita sobre un baño de hielo y se añade formaldehído (37% H₂O) (0.46 mL, 6.20 mmol). La reacción se deja a 0 C° durante 10 minutos. Pasado este tiempo se añade gota a gota una disolución de 4-(difenilamino)fenol (0.32 g, 1.22 mmol) disuelto en 5 mL de 1,4-dioxano. Una vez introducido la mezcla se lleva a temperatura de reflujo durante 24 horas (monitorización por ¹H-RMN). A la disolución resultante, una vez a temperatura ambiente, se le adicionan 40 mL de acetato de etilo y se lava con salmuera (30 mL) 3 veces y por último con 30 mL de agua. La fase orgánica resultante se seca con Na₂SO₄ anhidro, y después de filtrar, el disolvente del filtrado se evapora a presión reducida. La benzoxazina se obtuvo post cromatografía flash en columna (gel de sílice) (hexano: acetato de etilo = 9:1 v/v) con un aspecto líquido amarillo y viscoso (0.26 g, 59%).

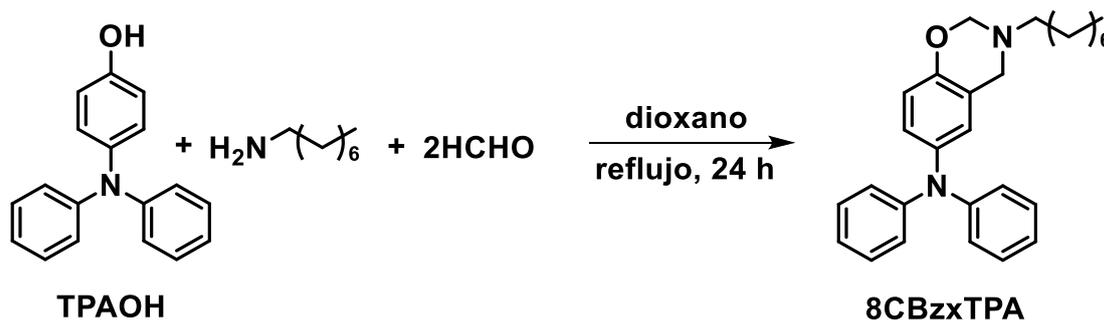
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.23 (t_{ap}, J = 7.2 Hz, 4H), 7.07 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 6.97 (t_{solap}, J = 7.5 Hz, 2H), 6.92 (dd_{solp}, J₁ = 8.6 Hz, J₂ = 2.9 Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.73 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 3.91 (s, 2H), 2.78 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 0.96 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 150.7, 148.2, 140.4, 129.1, 125.6, 124.9, 122.9, 121.8, 121.2, 117.2, 82.4, 51.3, 50.4, 30.3, 20.4.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2929, 2859, 1585, 1486, 1275, 1215, 921, 750, 694, 632.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para C₂₄H₂₇N₂O, 359.2118; experimental [M⁺]:359.2116.

Síntesis de 3-octil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (8CBzxTPA)



La síntesis de la benzoxazina 8CBzxTPA sigue el mismo procedimiento experimental y cantidades descritas para 4CBzxTPA obteniendo un líquido viscoso amarillo pálido (0.14 g, 45%).

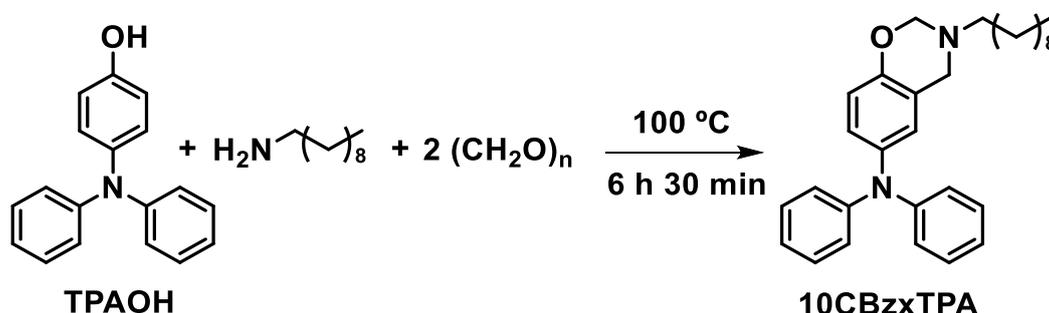
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.22 (t_{ap} , $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.04 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 6.95 (t_{solap} , $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.90 (dd_{solap} , $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 2.9$ Hz, 1H), 6.77 (s, 1H), 6.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.85 (s, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.75 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.56 (m, 2H), 1.29 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 150.7, 148.2, 140.4, 129.1, 125.6, 124.9, 122.9, 121.8, 121.2, 117.2, 82.4, 51.6, 50.4, 31.8, 29.5, 29.3, 28.2, 27.3, 22.7, 14.1.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2927, 2856, 1589, 1493, 1292, 1225, 931, 753, 698, 633.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}$, 415.2744; experimental $[\text{M}^+]$: 415.2740.

Síntesis de 3-decil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (10CBzxTPA)



En un balón de fondo redondo se añaden 4-(difenilamino)fenol (2.00 g, 7.66 mmol), paraformaldehído (0.52 g, 17.32 mmol) y n-decilamina (1.40 g, 8.90 mmol). Esta mezcla, en agitación continua, se calienta a 100 °C y se controla mediante

cromatografía de capa fina. Después de 6.5 horas la señal del aminofenol desaparece y se identifica el producto por ^1H -RMN. Entonces, el crudo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se disuelve en 30 mL de acetato de etilo. Esta disolución se lava 3 veces con 30 mL de salmuera y, finalmente, con 30 mL de agua. La fase orgánica resultante se seca con Na_2SO_4 anhidro, filtrando la suspensión resultante. Al filtrado se le elimina el disolvente a presión reducida y el crudo resultante se separa utilizando cromatografía flash en columna (gel de sílice) (hexano: acetato de etilo = 9:1 v/v). La benzoxazina se obtiene como un líquido naranja viscoso (2.85 g, 76 %).

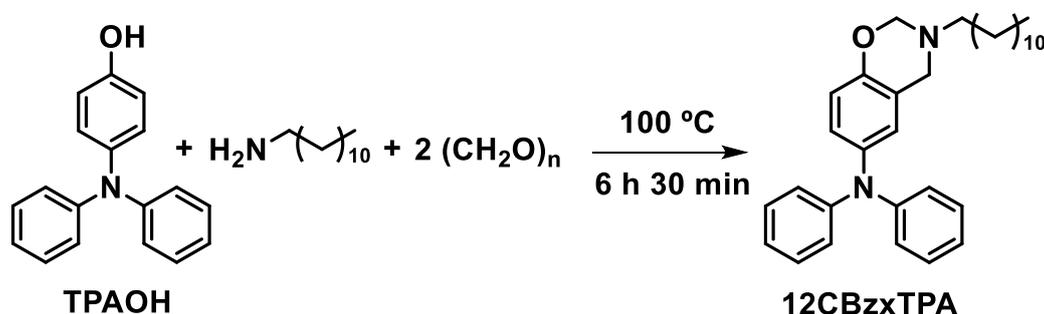
^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.22 (t_{ap} , $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.04 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 6.95 (t_{solap} , $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.91 (dd_{solap} , $J_1 = 8.7$ Hz, $J_2 = 2.7$ Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.84 (s, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.75 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.56 (m, 2H), 1.27 (m, 14H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 150.7, 148.2, 140.4, 129.1, 125.6, 124.9, 122.9, 121.8, 121.2, 117.2, 82.5, 51.6, 50.4, 31.9, 29.63, 29.59, 29.55, 29.3, 28.2, 27.3, 22.7, 14.1.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2925, 2853, 1587, 1491, 1290, 1220, 1139, 930, 752, 696, 631.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}$, 443.3057; experimental $[\text{M}^+]$: 443.3050.

Síntesis de 3-dodecil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (12CBzxTPA)



El procedimiento experimental seguido para la obtención de 12CBzxTPA es idéntico que el descrito para 10CBzxTPA, con cantidades similares. La benzoxazina 12CBzxTPA es un líquido viscoso amarillo pálido (4 g, 85 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.23 (t_{ap} , $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.07 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 6.97 (t_{solap} , $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.92 (dd_{solap} , $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 2.9$ Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.74 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.87 (s, 2H), 3.91 (s, 2H), 2.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.30 (m, 18H), 0.92 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm): 150.8, 148.3, 140.5, 129.2, 125.7, 125.0, 123.1, 121.9, 121.3, 117.3, 82.5, 51.7, 50.5, 32.0, 29.79, 29.75, 29.67, 29.5, 28.3, 27.4, 22.8, 14.3.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2924, 2853, 1588, 1490, 1279, 1217, 929, 751, 696, 632.

HR-ESI-MS (m/z): Calculada para $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}$, 471.3370; experimental $[\text{M}^+]$: 471.3368.

Procedimiento general de preparación de polibenzoxazinas

El procedimiento para la polimerización de las benzoxazinas a polibenzoxazinas es idéntico para **PBzxTPA**, **PBzxTPAOMe**, **CoPBzxOMe**, **PBzxOMe** y **PBzxCbz**. Este consiste en pesar una cantidad en un vial (50-100 mg) y, sin tapa, calentarlo en un baño de silicona a 200 °C durante 2 horas, excepto para **PBzxCbz** que se requieren 8 horas. Una vez asegurado por ^1H -RMN que no queda benzoxazina inicial por la desaparición de los singletes pertenecientes a los $-\text{CH}_2-$ del anillo de oxazina, las polibenzoxazinas se analizan mediante GPC, DSC, TGA y FT-IR (apartado 8). Los procedimientos de formación de las polibenzoxazinas obtenidas a partir de las cadenas de 4, 8, 10 y 12 unidades de carbono (**P4CBzxTPA**, **P8CBzxTPA**, **P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA**) están descritas en el apartado 3.4.2.

Método general de preparación de modelos y polibenzoxazinas iónicas

El material de partida correspondiente (**M1**, **P10CBzxTPA** y **P12CBzxTPA**) se disuelve en la mínima cantidad de DMF y se añade un exceso (3 equivalentes) de yoduro de metilo. Esta disolución se deja agitado durante 48 horas en atmósfera de argón. Pasadas las 48 horas, gran parte de la DMF y el yoduro de metilo excedente se evapora a presión reducida calentando a 50 °C. La DMF restante se elimina en la estufa de vacío (100 mbar) dejándolo 16 horas a 80 °C para obtener los productos iónicos **M1MeI**, **MeP10CBzxTPA** y **MeP12CBzxTPA**. La metilación de todos los

materiales se verifica por ^1H -RMN y los polímeros cuaternizados se analizan mediante DSC y TGA.

7. ANEXO

7.1. Deconvoluciones a partir de la GPC de las polibenzoxazinas

7.1.1. PBzxTPA y PBzxTPAOMe

El ajuste de la señal de GPC por deconvolución de los elugramas de las polibenzoxazinas muestra tres distribuciones mayoritarias, línea roja, verde y azul oscuro formando la señal promedio calculada en color azul claro que se ajusta bien con la señal experimental (en negro, **Figura 136** y **Figura 138** (b)). El máximo de cada onda desglosada, comparando con la curva de calibrado, proporciona el M_n (peso molecular promedio en número). Asumiendo que el monómero que pueda quedar se encuentra en su forma abierta, dividiendo por el peso molecular del monómero cada máximo de curva (M_n) obtenemos la longitud de las 3 distribuciones con diferente longitud de cadena. A partir del ajuste matemático de la curva se puede asignar la línea roja al monómero abierto, la línea verde a oligómeros de 3 unidades de monómero y la línea azul oscuro a 5 unidades para ambas benzoxazinas (**Figura 136** y **Figura 138** (b)). La determinación del área (A) de las señales obtenidas a partir de la curva de deconvolución permite conocer de forma aproximada el porcentaje de cada una de las tres distribuciones en la red polimérica, tal y como se muestra a en las **Figura 137** y **Figura 139**. A juzgar por los datos obtenidos, la polimerización de la benzoxazina electroactiva **BzxTPA** produce, en este caso, una pequeña cantidad de monómero abierto que no polimeriza (1 %), un 29 % de oligómero de 3 unidades de monómero o trímero y un 70 % de oligómeros de 5 unidades. Y la polimerización térmica de **BzxTPAOMe** produce un 8 % de monómero abierto, 39 % de trímero y 53 % de oligómero de 5 unidades.

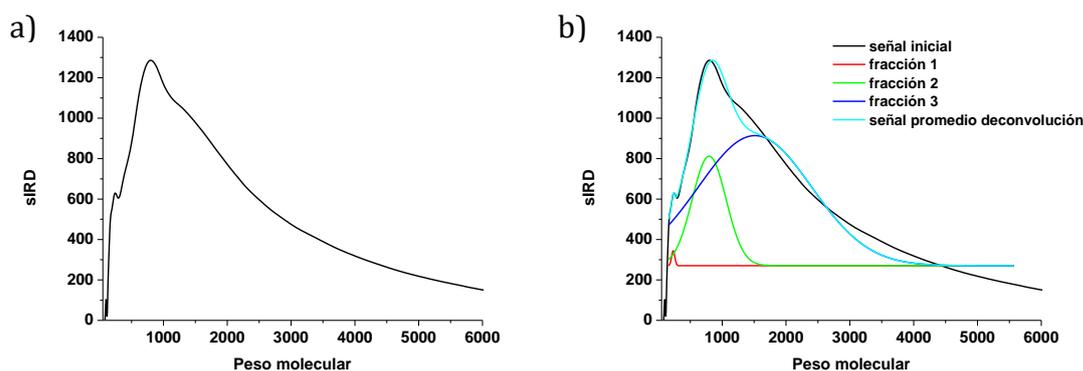


Figura 136. (a) Distribución de pesos moleculares obtenida a partir del análisis por GPC de **PBzxTPA**; (b) Deconvolución de la señal experimental de la GPC de **PBzxTPA**.

$Mn_1 = 300 \text{ g/mol}$ $A_1 = 4714 \text{ u.a.}$ $PM_{(\text{monómero})} = 318 \text{ g/mol}$ $Mn_1 / PM_{(\text{monómero})} \approx 1$ $(A_1 / \sum A_i) \cdot 100 = 1 \%$	$Mn_2 = 795 \text{ g/mol}$ $A_2 = 360720 \text{ u.a.}$ $PM_{(\text{monómero})} = 318 \text{ g/mol}$ $Mn_2 / PM_{(\text{monómero})} \approx 3$ $(A_2 / \sum A_i) \cdot 100 = 29 \%$	$Mn_3 = 1471 \text{ g/mol}$ $A_3 = 1428560 \text{ u.a.}$ $PM_{(\text{monómero})} = 318 \text{ g/mol}$ $Mn_3 / PM_{(\text{monómero})} \approx 5$ $(A_3 / \sum A_i) \cdot 100 = 70 \%$
---	--	--

Figura 137. Distribución aproximada de cadenas de **PBzxTPA**.

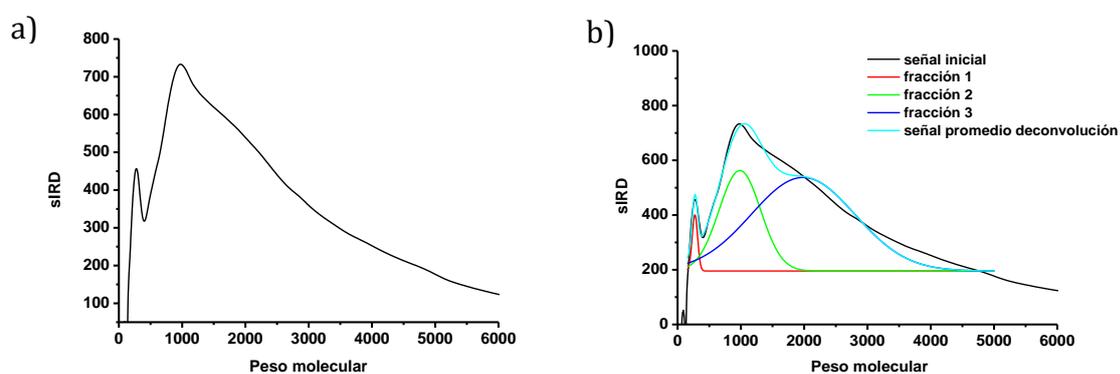


Figura 138. (a) Distribución de pesos moleculares obtenida a partir del análisis por GPC de **PBzxTPAOMe**; (b) Deconvolución de la señal experimental de la GPC de **PBzxTPAOMe**.

$Mn_1 = 340 \text{ g/mol}$ $A_1 = 22295 \text{ u.a.}$ $PM_{(\text{monómero})} = 348 \text{ g/mol}$ $Mn_1 / PM_{(\text{monómero})} \approx 1$ $(A_1 / \sum A_i) \cdot 100 = 8 \%$	$Mn_2 = 1003 \text{ g/mol}$ $A_2 = 302359 \text{ u.a.}$ $PM_{(\text{monómero})} = 348 \text{ g/mol}$ $Mn_2 / PM_{(\text{monómero})} \approx 3$ $(A_2 / \sum A_i) \cdot 100 = 39 \%$	$Mn_3 = 1825 \text{ g/mol}$ $A_3 = 700563 \text{ u.a.}$ $PM_{(\text{monómero})} = 348 \text{ g/mol}$ $Mn_3 / PM_{(\text{monómero})} \approx 5$ $(A_3 / \sum A_i) \cdot 100 = 53 \%$
--	---	---

Figura 139. Distribución de cadenas de **PBzxTPAOMe**.

7.1.2. PBzxCbz

En este caso, siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior para **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**, la deconvolución se muestra en la **Figura 140**. En ella se comprueba que la distribución mayoritaria (85,6 %) hace referencia a 5 unidades monoméricas.

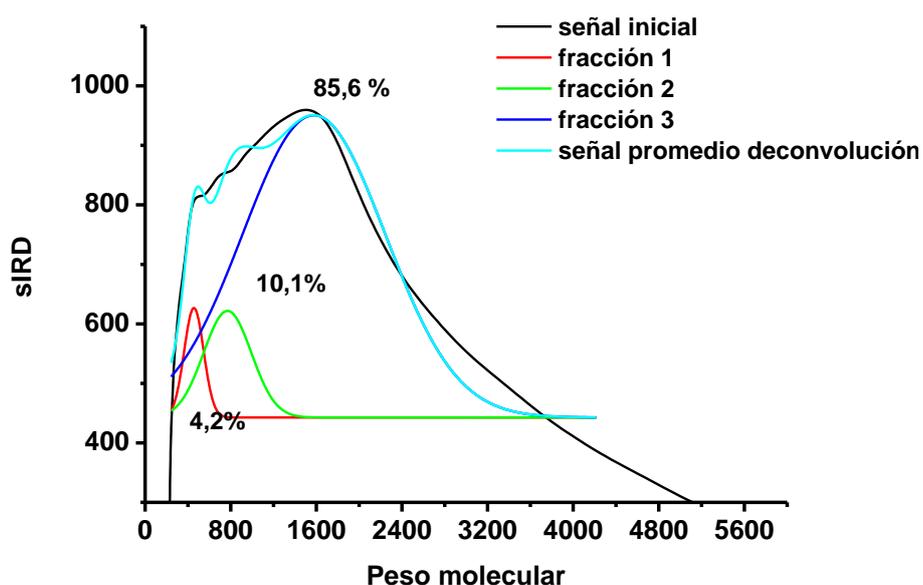


Figura 140. Deconvolución de la señal experimental de la GPC (línea negra) de **PBzxCbz**.

7.2. Figuras soporte de los estudios computacionales de las estructuras poliméricas de PBzxTPA y PBzxTPAOMe

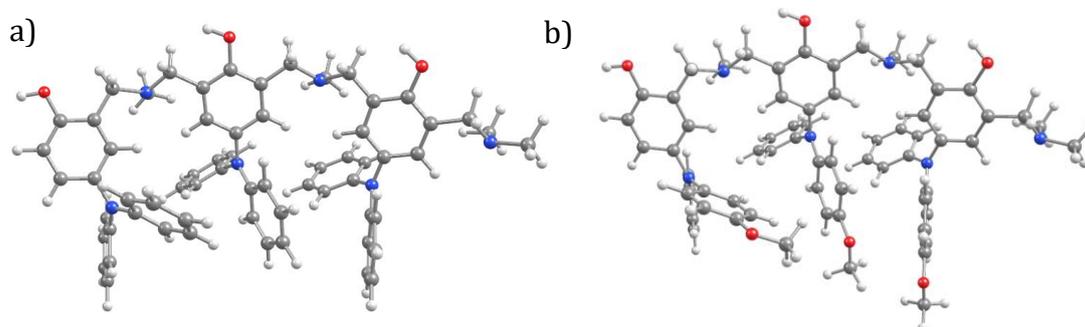


Figura 141. Estructuras lineales optimizadas por QM del trímero de (a) **PBzxTPA** y (b) **PBzxTPAOMe**.

Tabla 4. Análisis de los enlaces de hidrógeno obtenidos por simulaciones de dinámica molecular de los trímeros de **PBzxTPA** y **PBzxTPAOMe**. Distancia media y porcentaje del tiempo de permanencia durante las interacciones especificar se estaban cursando.

Dador	Aceptor	PBzxTPA		PBzxTPAOMe		etiquetado
		avg d (Å)	%	avg d (Å)	%	
O ₁	N ₂	2.93	0.2	2.91	1.1	
O ₂	N ₂	2.92	3.5	2.91	7.8	
O ₂	N ₄	2.92	0.4	2.91	1.4	
O ₃	N ₄	2.92	3.7	2.92	4.1	
O ₃	N ₆	2.88	6.1	2.87	10.9	
O ₁	O ₂	2.84	1.3	2.85	2.7	
O ₁	O ₃	2.82	12.4	2.83	8.7	
O ₂	O ₁	2.85	11.3	2.85	7.2	
O ₂	O ₃	2.83	1.9	2.84	2.6	
O ₃	O ₂	2.86	11.3	2.87	5.3	

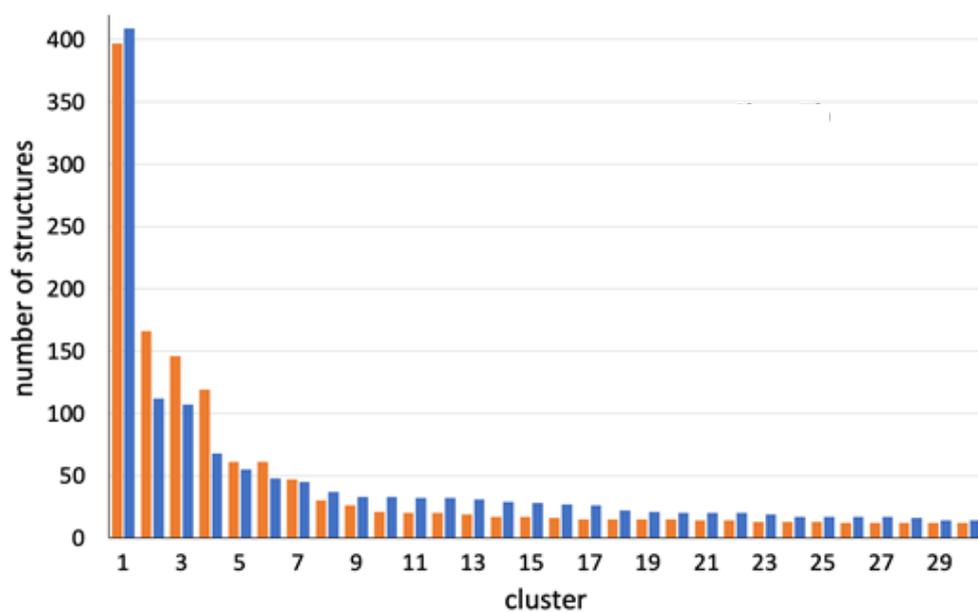


Figura 142. Población de las 30 estructuras de los trímeros obtenidas con simulaciones de dinámica molecular. El cluster 1 es el representado en la **Figura 68**. Color naranja trímero de **PBzxTPA** y en azul el correspondiente a **PBzxTPAOMe**.

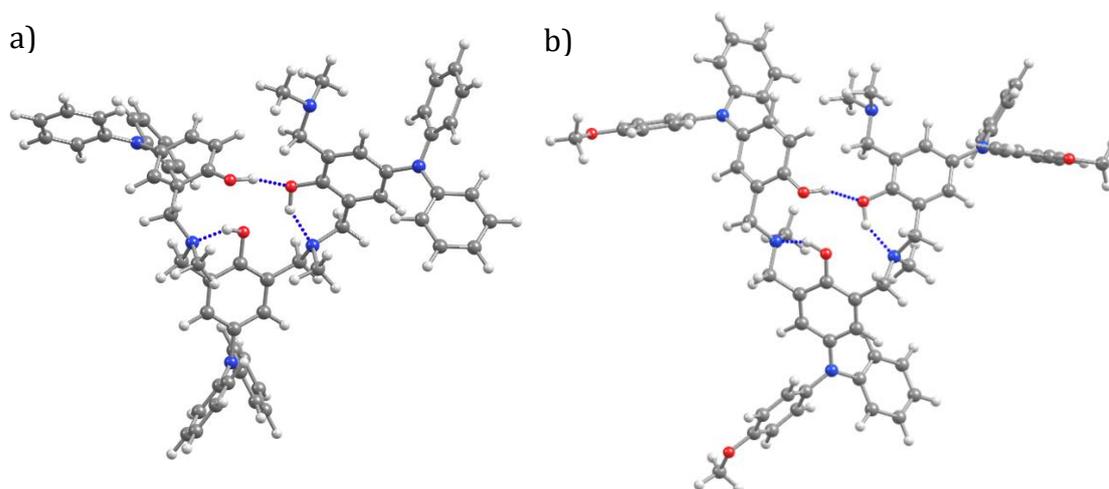


Figura 143. Estructuras optimizadas por métodos cuánticos más probables de los trímeros oxidados de (a) **PBzxTPA** y (b) **PBzxTPAOMe**.

7.3. Cálculo de la conductividad de MeP12CBzxTPA

El cálculo de la conductividad de la polibenzoxazina iónica **MeP12CBzxTPA** se llevó a cabo utilizando dispositivos cuyos electrodos de trabajo, contra y referencia se encuentran serigrafiados (Marca: Dropsens; Modelo: DS 110). En este caso debido al carácter sólido de la muestra, se obtuvo la resistencia (Ω) del material sobre el dispositivo serigrafiado mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La resistencia (Ω) viene definida, en un circuito simple como el nuestro, por la siguiente ecuación (2):^y

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Donde R es la resistencia (Ω), la ρ (Ω cm) representa la resistividad intrínseca del material y l/A (1/cm) es la constante de celda que depende del dispositivo con el que se ha realizado la medida. La constante de celda para los dispositivos serigrafiados DS 110 fue calculada en el grupo obteniendo la resistencia (R), mediante EIS, y la conductividad ($1/\rho$), mediante el conductímetro, de varias disoluciones patrón acuosas de KCl a diferentes concentraciones. La representación lineal de las resistencias vs. las conductividades obtenidas ofrece la constante de celda de los dispositivos DS 110. Conocido este valor (0.5976 cm^{-1}), a partir de la resistencia del material a estudio obtenida a través de la técnica de EIS ($7.35 \cdot 10^6 \Omega$) y utilizando la ecuación (2) descrita anteriormente se pudo calcular tanto su conductividad ($1/\rho$) con un valor de $8.13 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$, como su resistividad (ρ) con un valor de $1.23 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.

^y Webster, J. G., editor. Electrical Measurement, Signal Processing and Displays. Florida, USA: CRC Press LLC, 2004, pág. 723.

7.4. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos electroactivos en IONOGEL

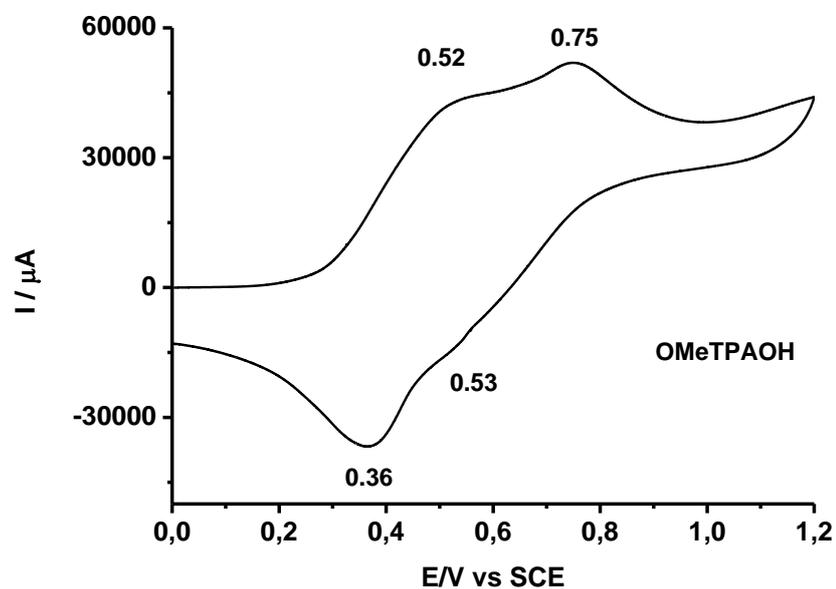


Figura 144. Voltamperograma cíclico del ionogel 1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:OMeTPAOH sobre electrodo serigrafiado con un barrido a potenciales positivos de 0 a 1.20 V a una velocidad de 20 mV/s.

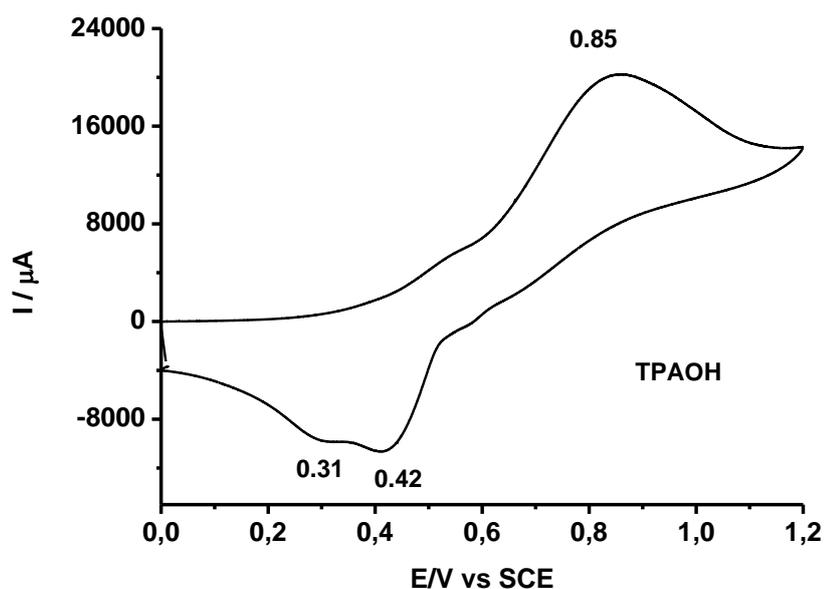


Figura 145. Voltamperograma cíclico del ionogel 1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:TPAOH sobre electrodo serigrafiado con un barrido a potenciales positivos de 0 a 1.20 V a una velocidad de 20 mV/s.

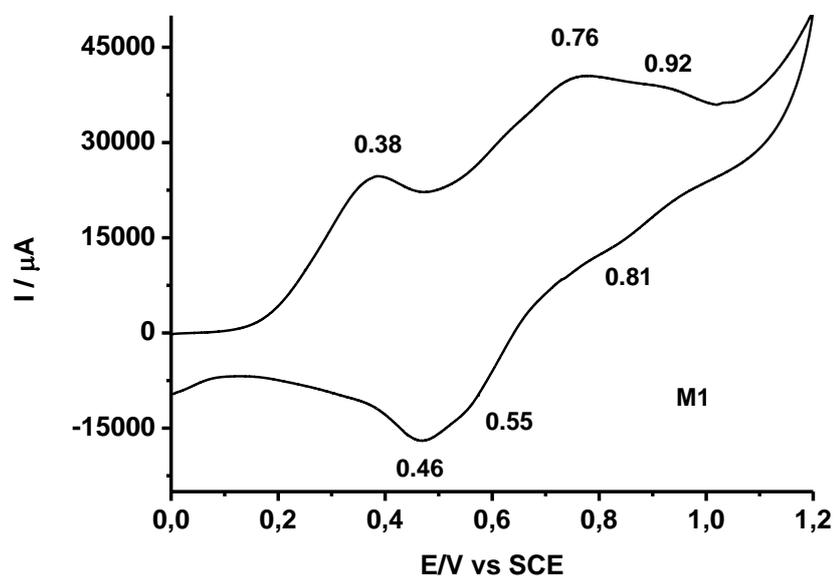


Figura 146. Voltamperograma cíclico del ionogel 1:5:0.08 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:M1 sobre electrodo serigrafiado con un barrido a potenciales positivos de 0 a 1.20 V a una velocidad de 20 mV/s.

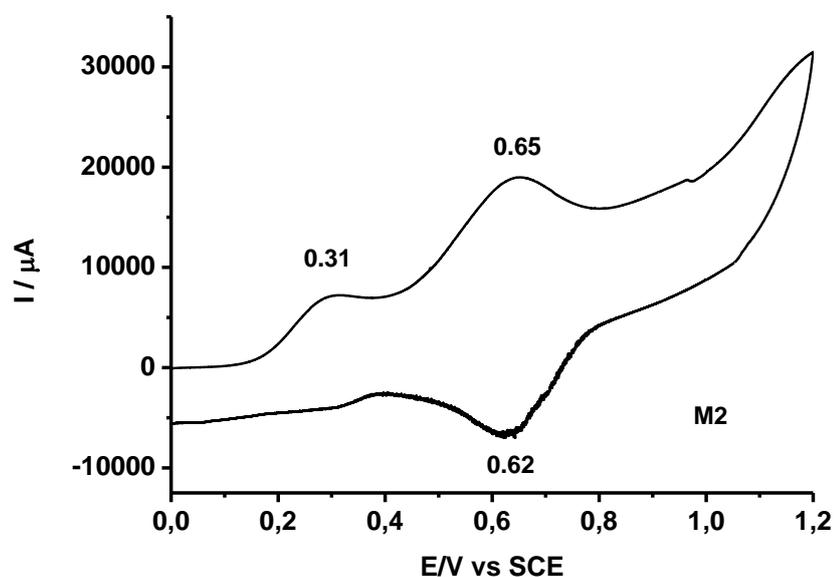


Figura 147. Voltamperograma cíclico del ionogel 1:5:0.08 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:M2 sobre electrodo serigrafiado con un barrido a potenciales positivos de 0 a 1.20 V a una velocidad de 20 mV/s.

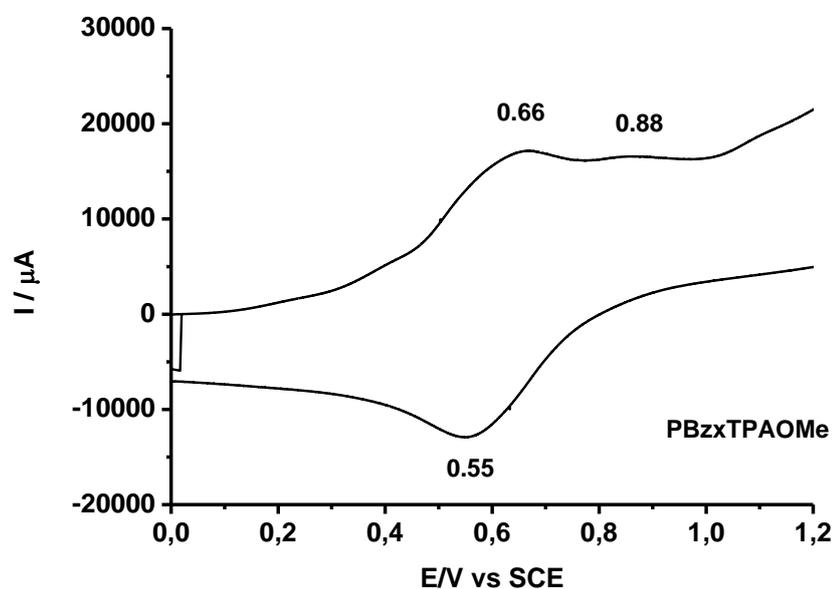


Figura 148. Voltamperograma cíclico del ionogel 1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:PBzxTPAOMe sobre electrodo serigrafiado con un barrido a potenciales positivos de 0 a 1.20 V a una velocidad de 20 mV/s.

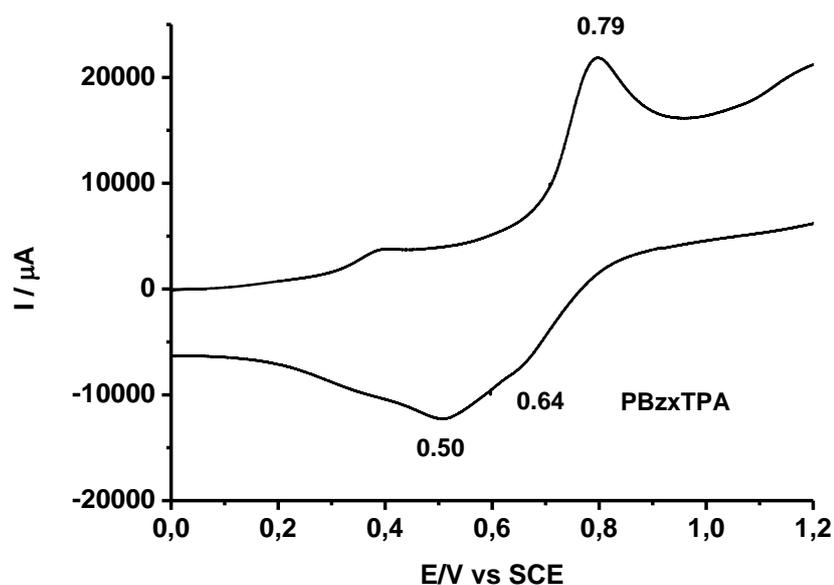


Figura 149. Voltamperograma cíclico del ionogel 1:5:0.05 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:PBzxTPA sobre electrodo serigrafiado con un barrido a potenciales positivos de 0 a 1.20 V a una velocidad de 20 mV/s.

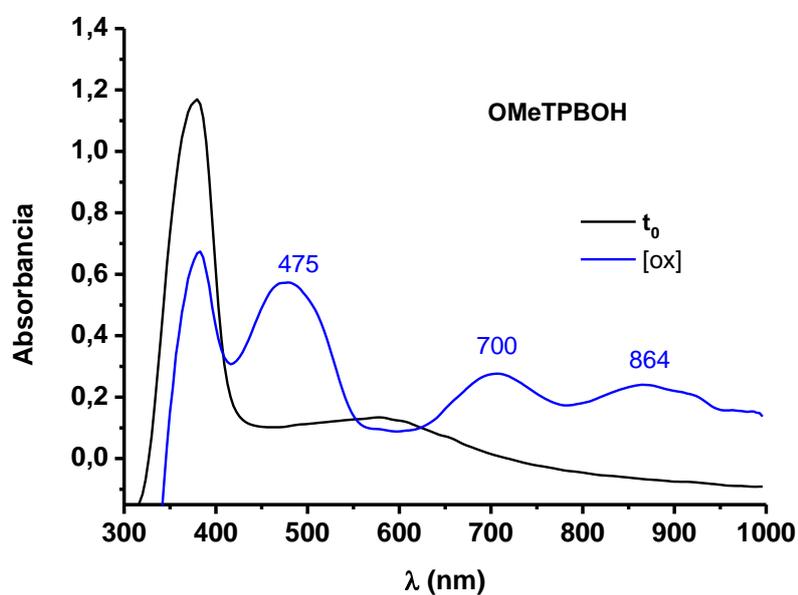


Figura 150. Espectro de UV-visible obtenido al oxidar un ionogel modificado con OMeTPBOH (1:5:0.1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI:OMeTPBOH) a 1.20 V (línea azul) durante 200 segundos. La línea negra representa el espectro inicial.

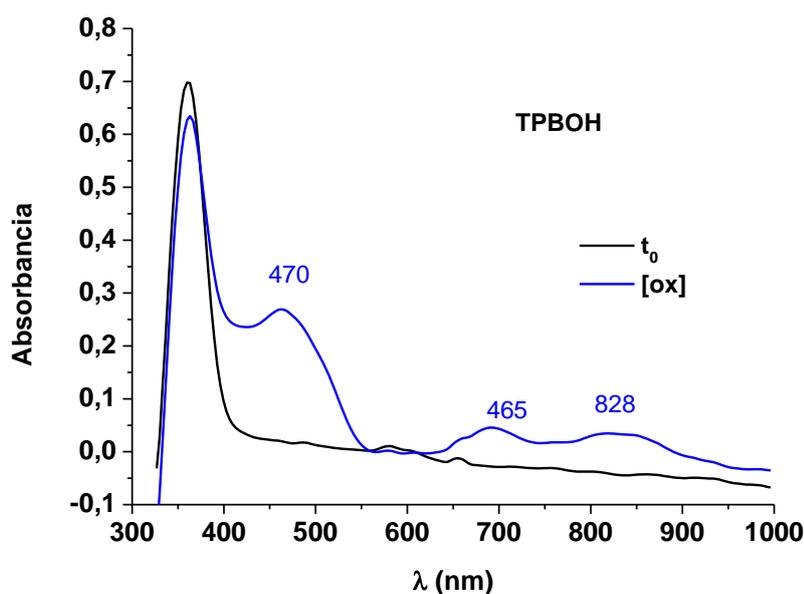


Figura 151. Espectro de UV-visible obtenido al oxidar un ionogel modificado con **TPBOH** (1:5:0.1 P(VDF-co-HFP):BMIM TFSI: **TPBOH**) a 1.20 V (línea azul) durante 180 segundos. La línea negra representa el espectro inicial.

7.5. Determinación del recubrimiento polimérico derivado de **CbzPhOH** sobre carbono vítreo^z

La determinación del recubrimiento de material electrodepositado sobre el electrodo de carbono vítreo se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. El proceso se desarrolló en varias etapas:

- 1) Una disolución de **CbzPhOH** en acetonitrilo con sal de fondo 0.1 M de TBAPF₆ se electropolimeriza sobre un electrodo de trabajo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro. Una vez el polímero conjugado era relativamente grande, éste se depositó sobre el electrodo de trabajo.
- 2) El electrodo de trabajo modificado con el polímero derivado de **CbzPhOH** se sumergió en una disolución 0.1 M TBAPF₆ en acetonitrilo y se realizaron voltamperogramas cíclicos a oxidaciones a distintas velocidades de barrido: 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0 V/s.

^z Suroviec, A. H. *Chem. Educator* **2012**, *17*, 83-85.

- 3) Cuando la intensidad del pico de oxidación no disminuye, coincidiendo con una velocidad de barrido de 1.0 V/s, el voltamperograma cíclico se representa en un diagrama como intensidad (mA) frente al tiempo (s). Utilizando el software de CH Instruments se integró el área de la curva de la señal relativa al polímero del voltamperograma obteniendo la carga (Q) requerida para el proceso de oxidación de la muestra depositada.
- 4) Conocida la carga (Q), el área del electrodo de trabajo (A), la constante de Faraday (F) en unidades de mA·s/mol y el número de electrones involucrados en la oxidación, 1 en este caso (n = 1) se pudo obtener la cobertura de la superficie (Γ) mediante la siguiente ecuación (3):

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$

De este modo, para una velocidad de 1.0 V/s, siendo la carga (Q) de 0.412 mA·s, el cálculo de la cobertura de la superficie (Γ) en mol/cm² se obtuvo de la siguiente forma:

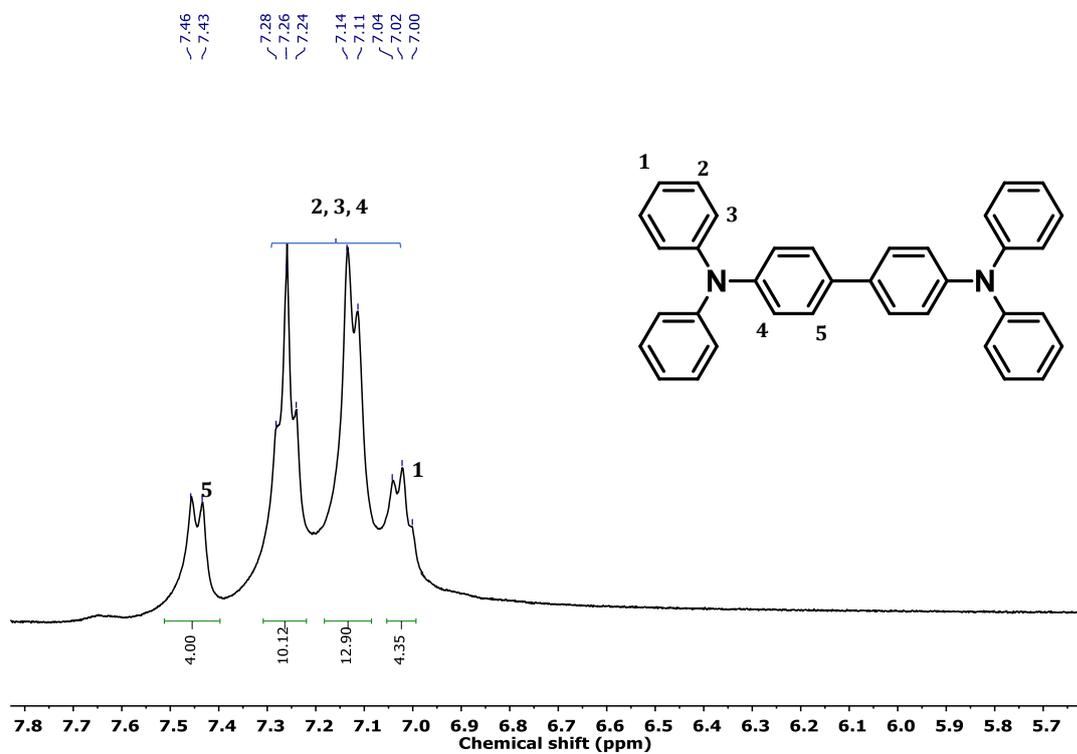
$$A = \pi \cdot r^2 \rightarrow r = d/2 = 0.3/2 = 0.15 \text{ cm}$$

$$A = \pi \cdot (0.15)^2 = 0.07 \text{ cm}^2$$

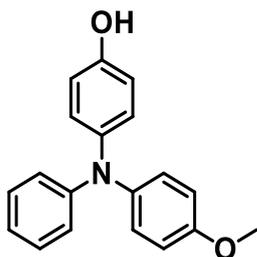
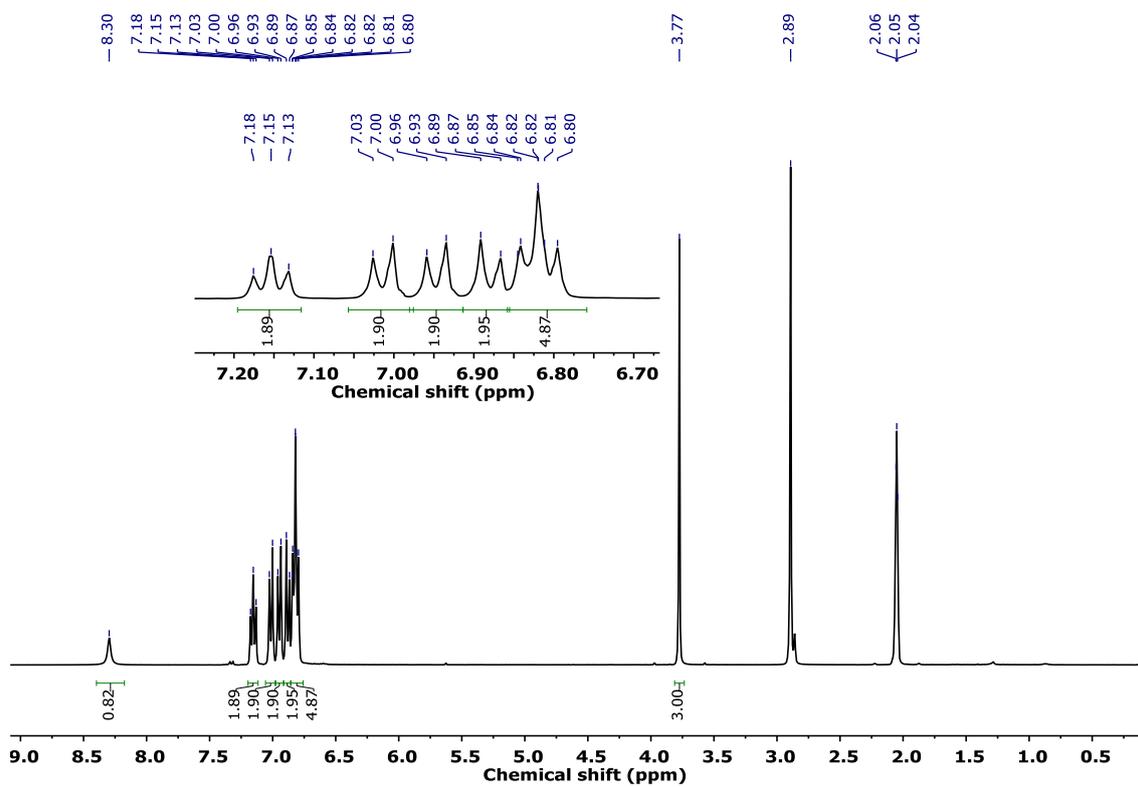
$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} = \frac{0.412 \text{ mA} \cdot \text{s}}{(1) \cdot \left(9.65 \cdot 10^7 \frac{\text{mA} \cdot \text{s}}{\text{mol}}\right) \cdot (0.07 \text{ cm}^2)} = 6.09 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$$

...

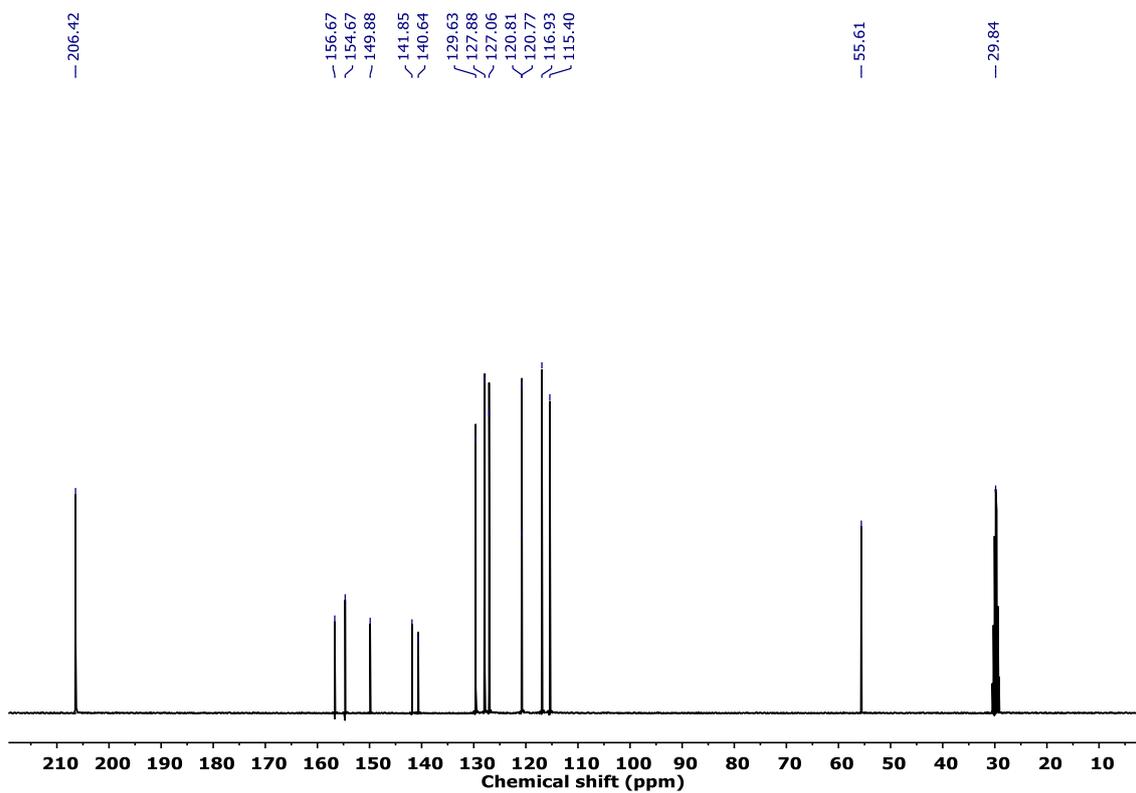
8. COLECCIÓN DE ESPECTROS

N, N, N', N'- tetrafenilbenzidina (TPB) ^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)

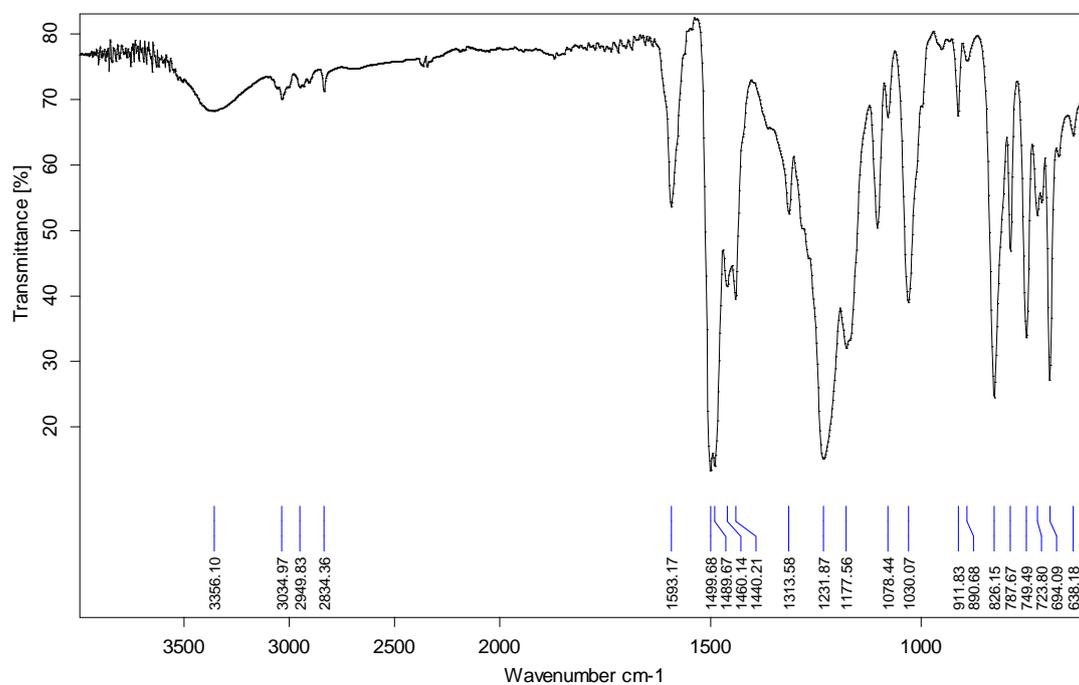
4-((4-metoxifenil) (fenil) amino) fenol (OMeTPAOH)

 ^1H -RMN (Acetona- d_6 , 360 MHz)

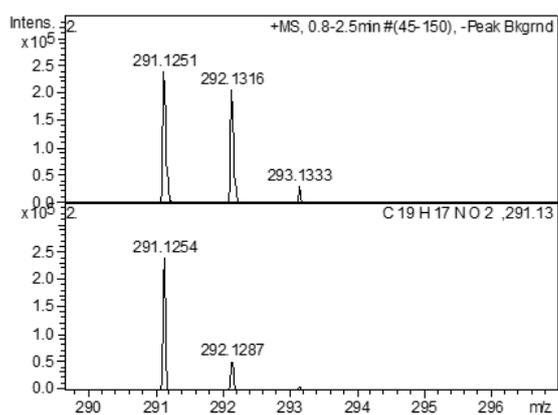
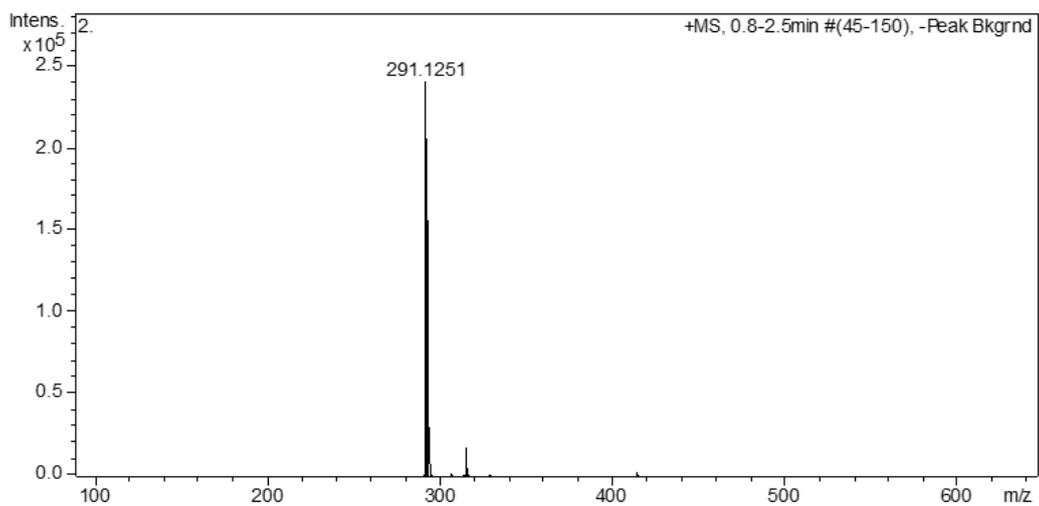
^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1}):

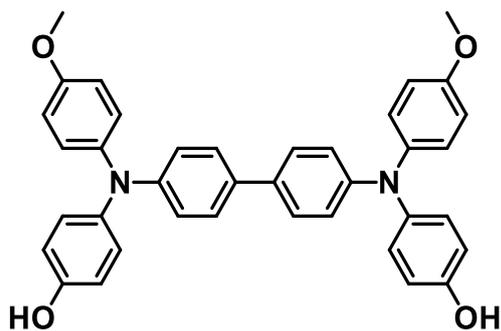


HR-ESI-MS (m/z):

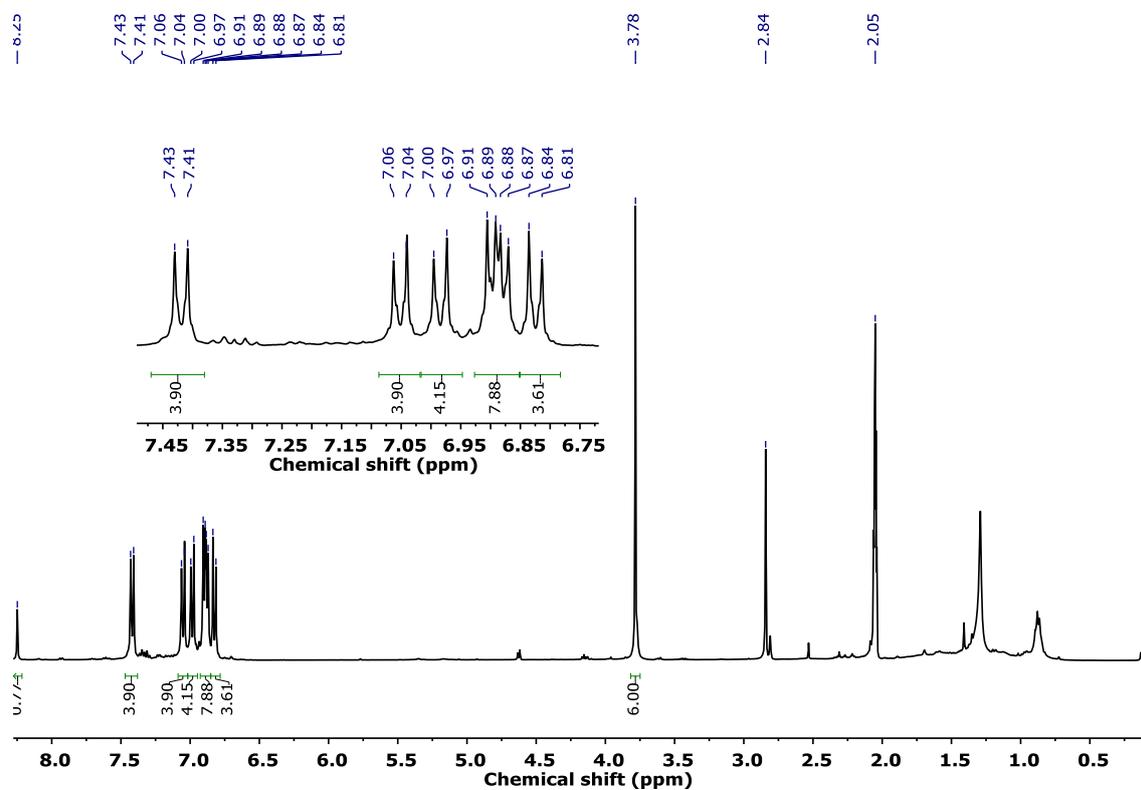


Meas. m/z	Formula	m/z	err. [mDa]	err. [ppm]	mSigma
291.1251	C 19 H 17 N O 2	291.1254	0.3	0.9	376.5

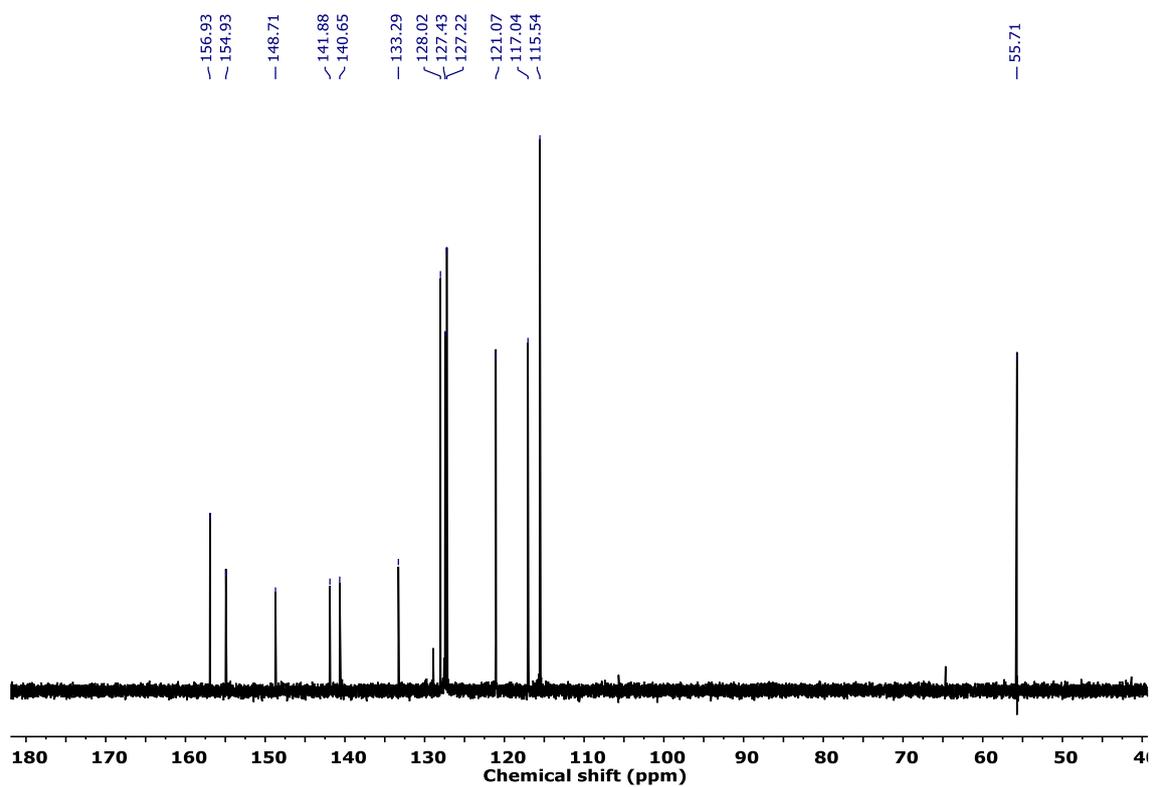
Dímero σ de OMeTPAOH (OMeTPBOH)



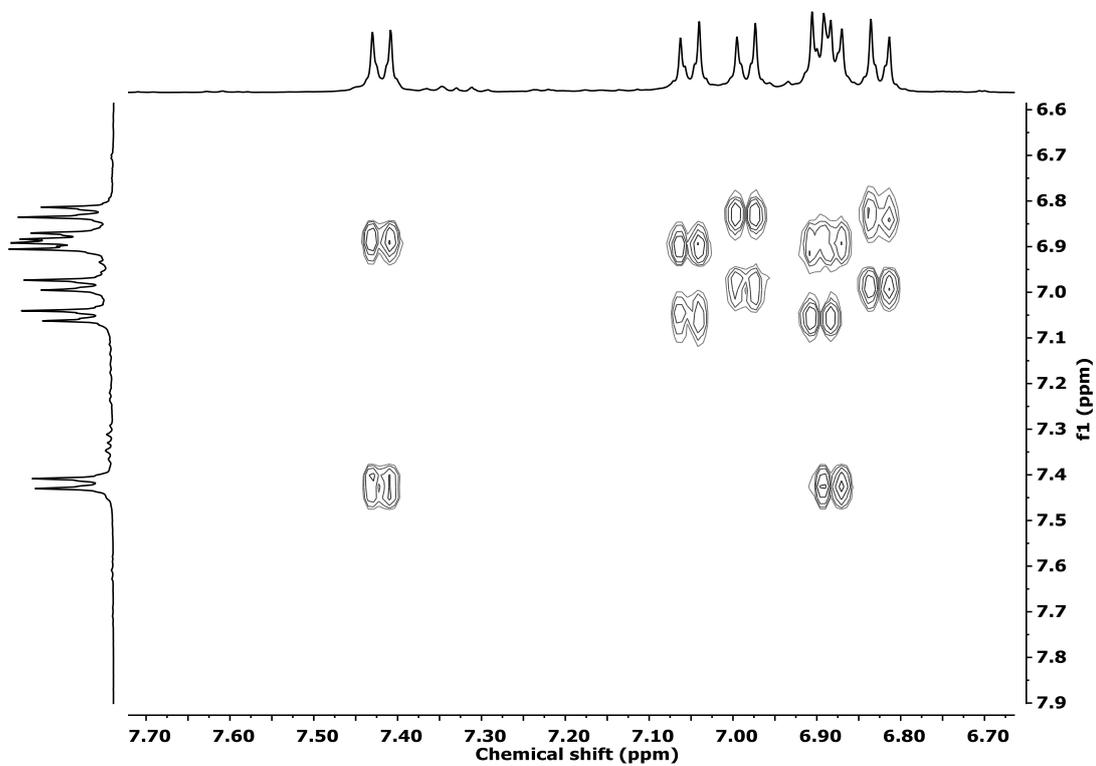
^1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)



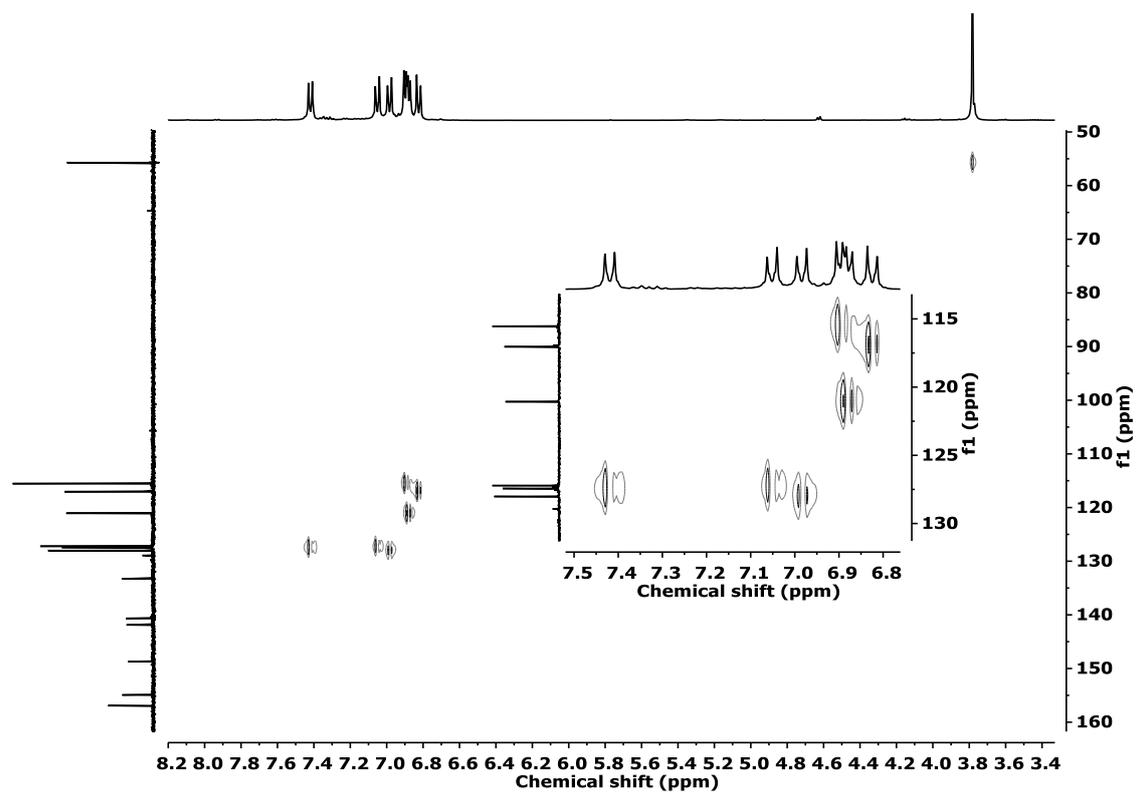
^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz)



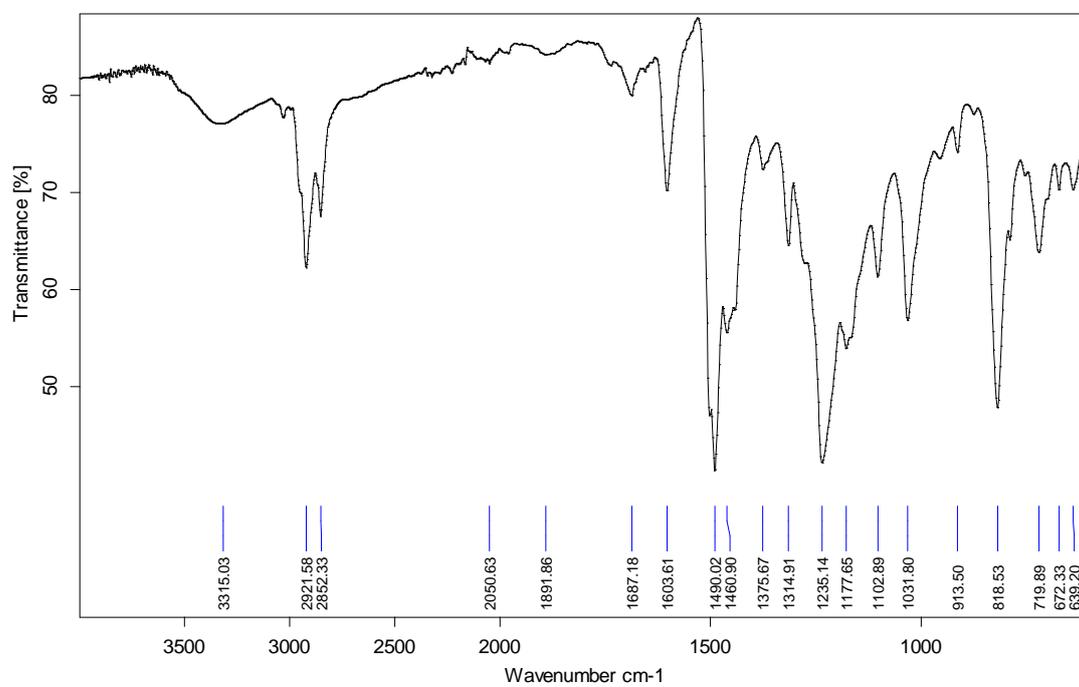
2D COSY RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)



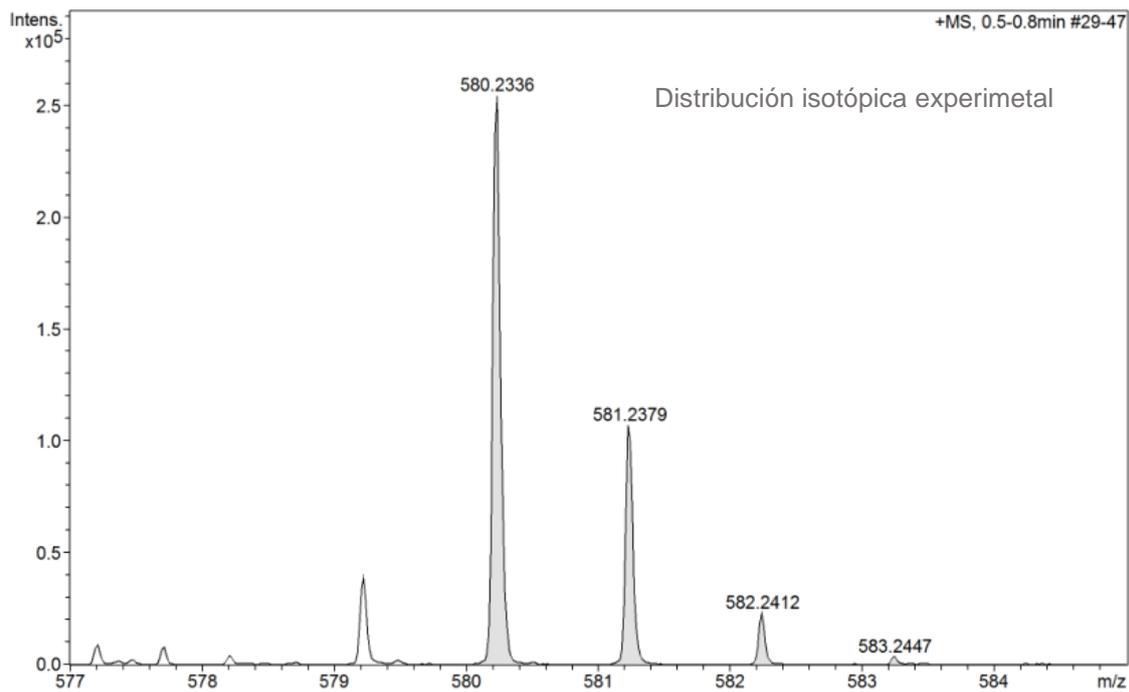
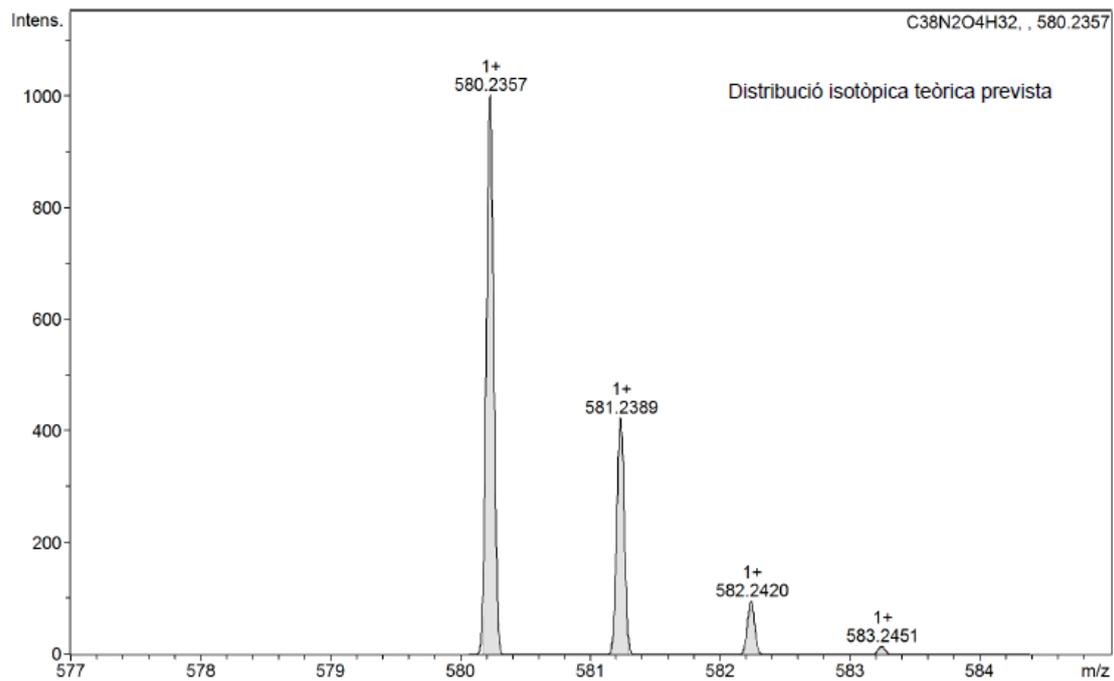
2D HSQC RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)



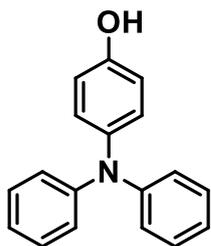
FT-IR (ATR, cm^{-1}):



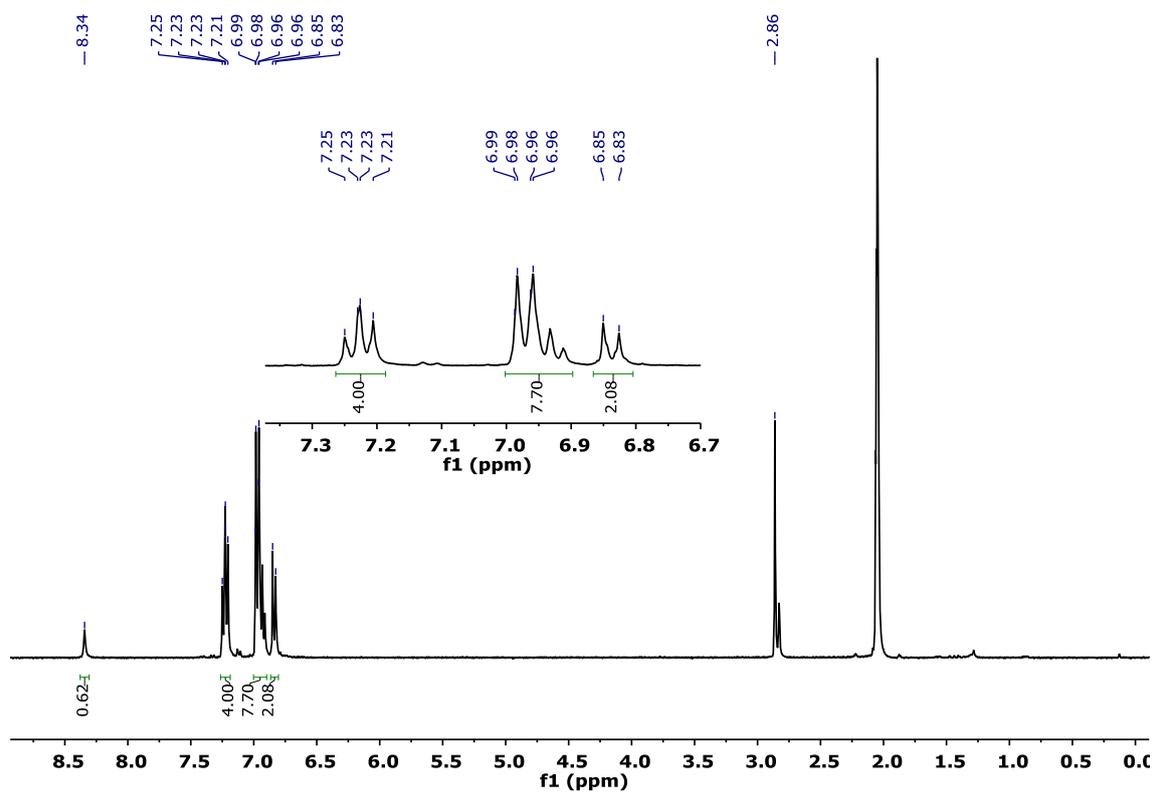
HR-ESI-MS (m/z):



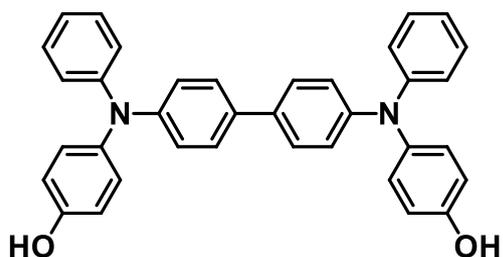
4-(difenilamino)fenol (TPAOH)



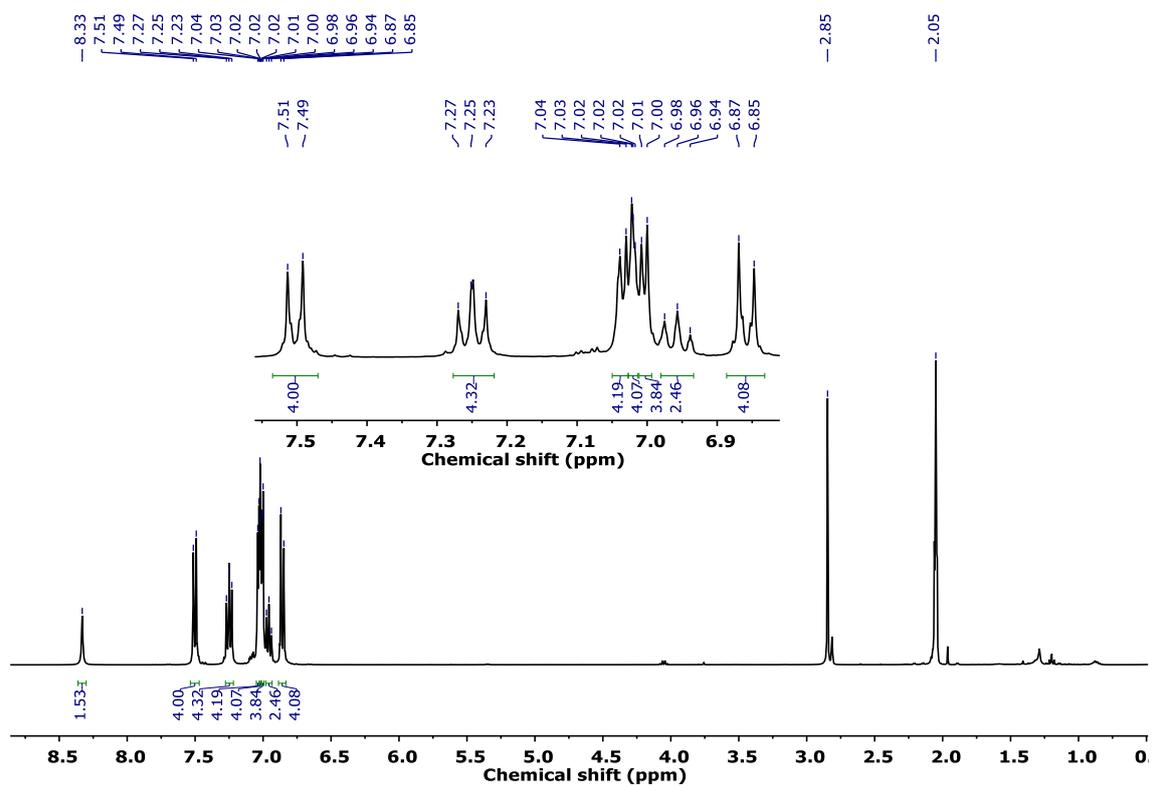
^1H -RMN (Acetona- d_6 , 360 MHz)



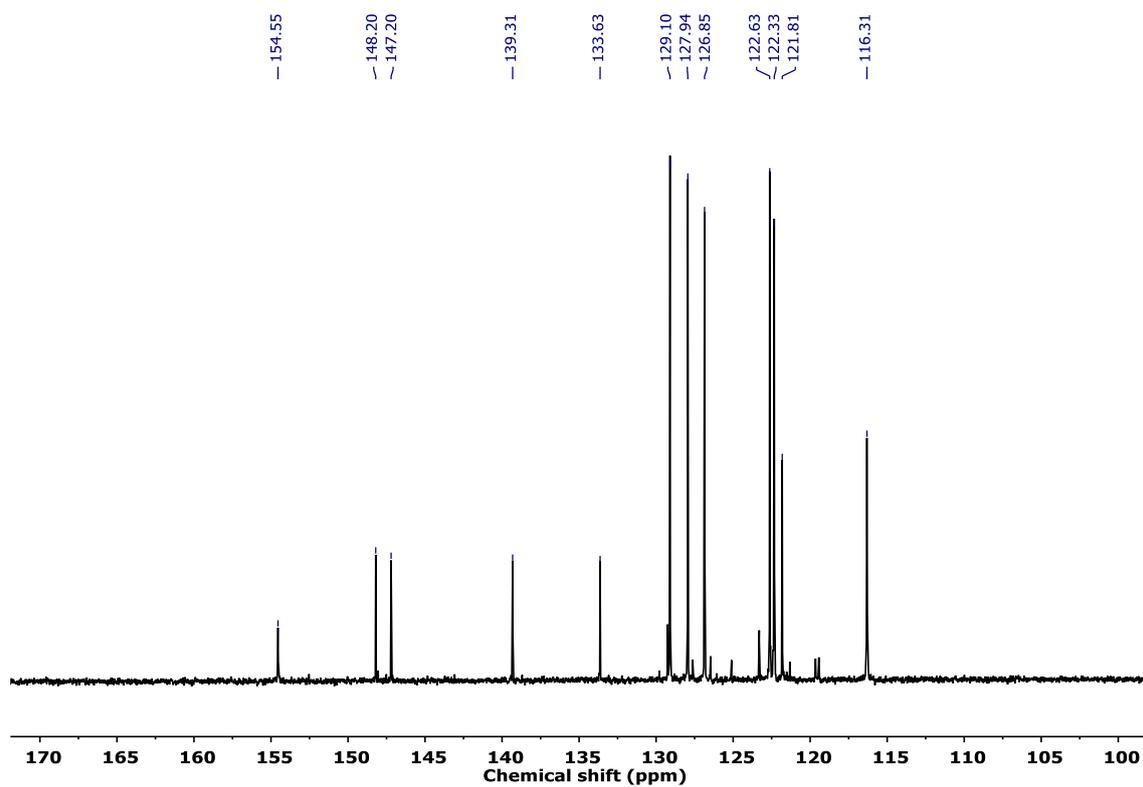
Dímero σ de TPAOH (TPBOH)



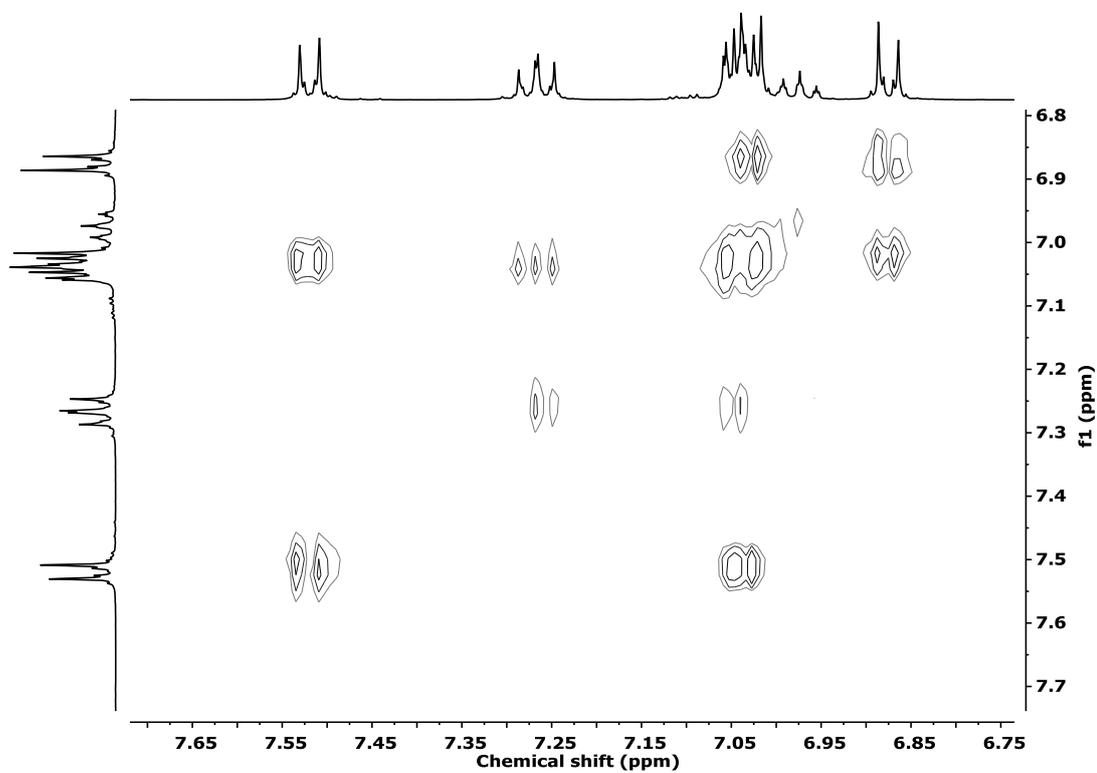
^1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)



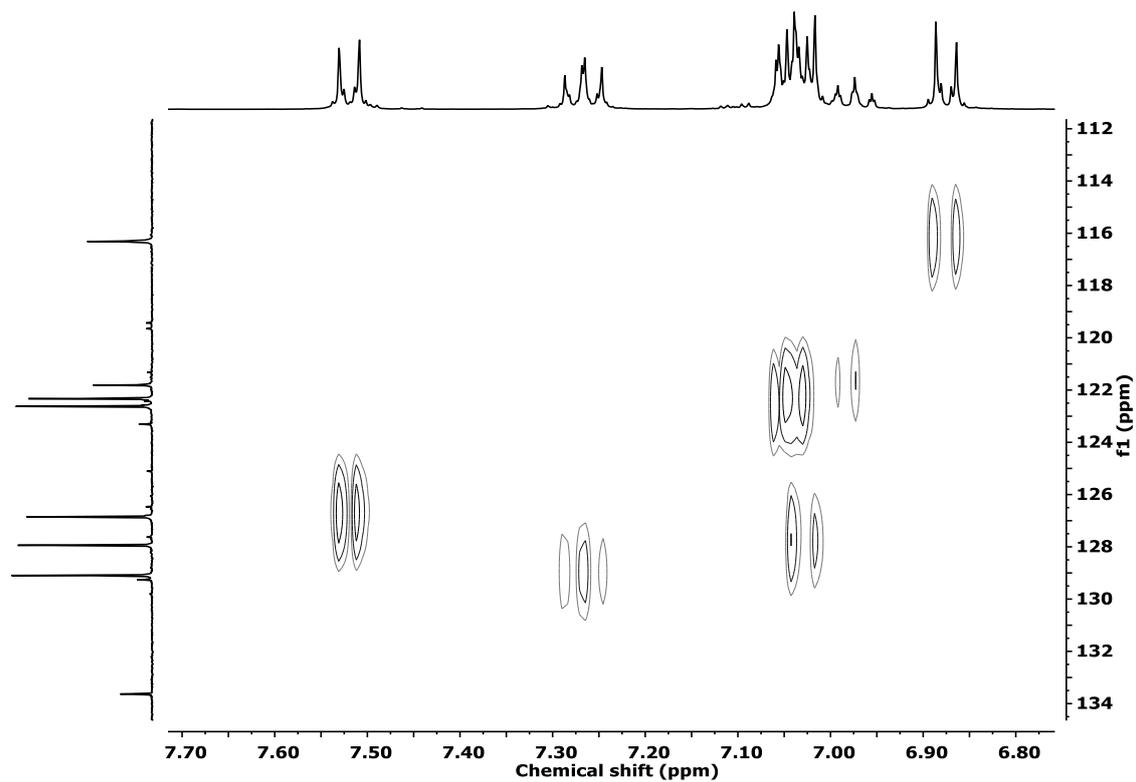
^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz)



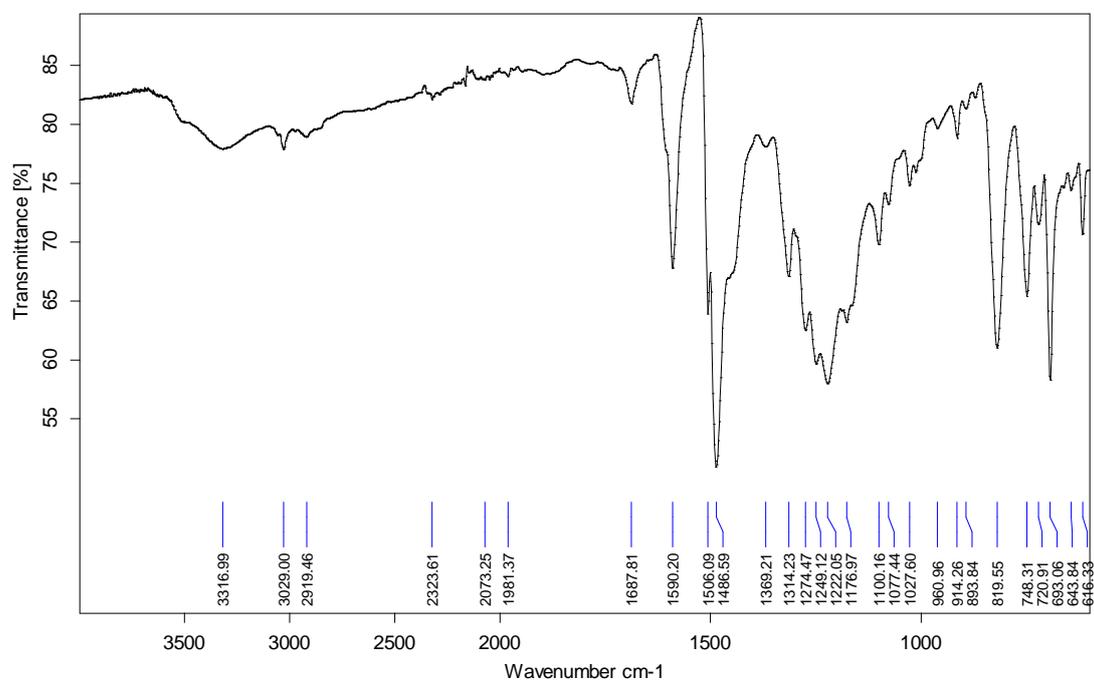
2D COSY RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)



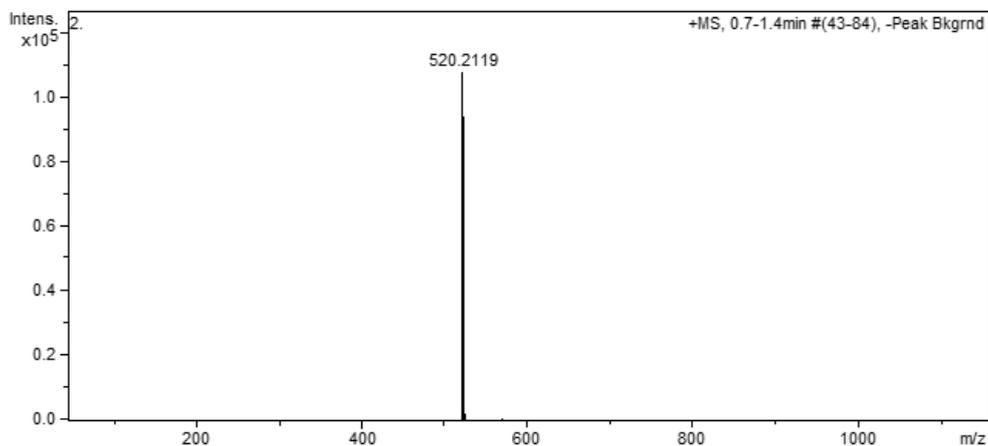
2D HSQC RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)



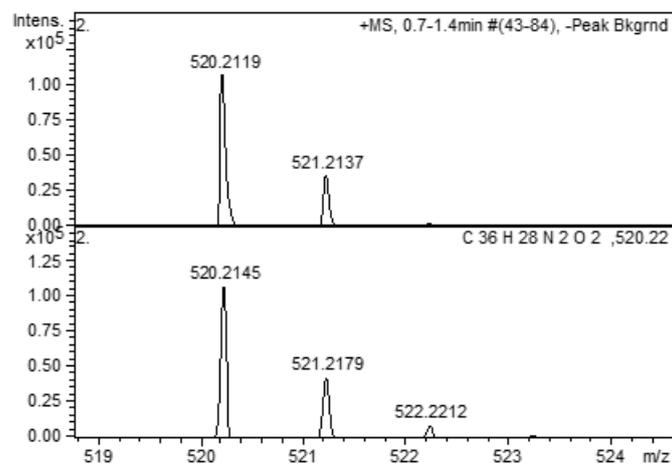
FT-IR (ATR, cm^{-1}):



HR-ESI-MS (m/z):

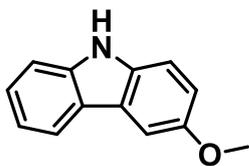


Meas. m/z	Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
520.2119	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ O ₂	520.2145	2.6	5.0	42.4

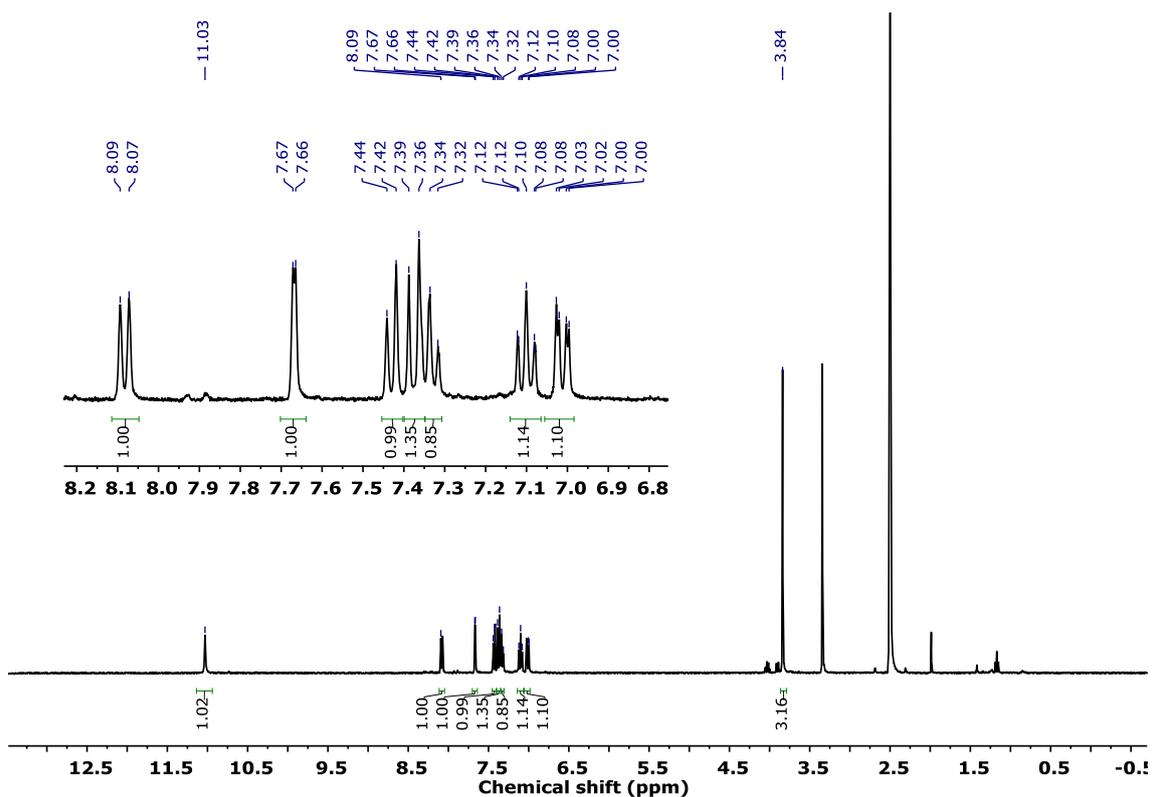


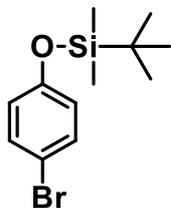
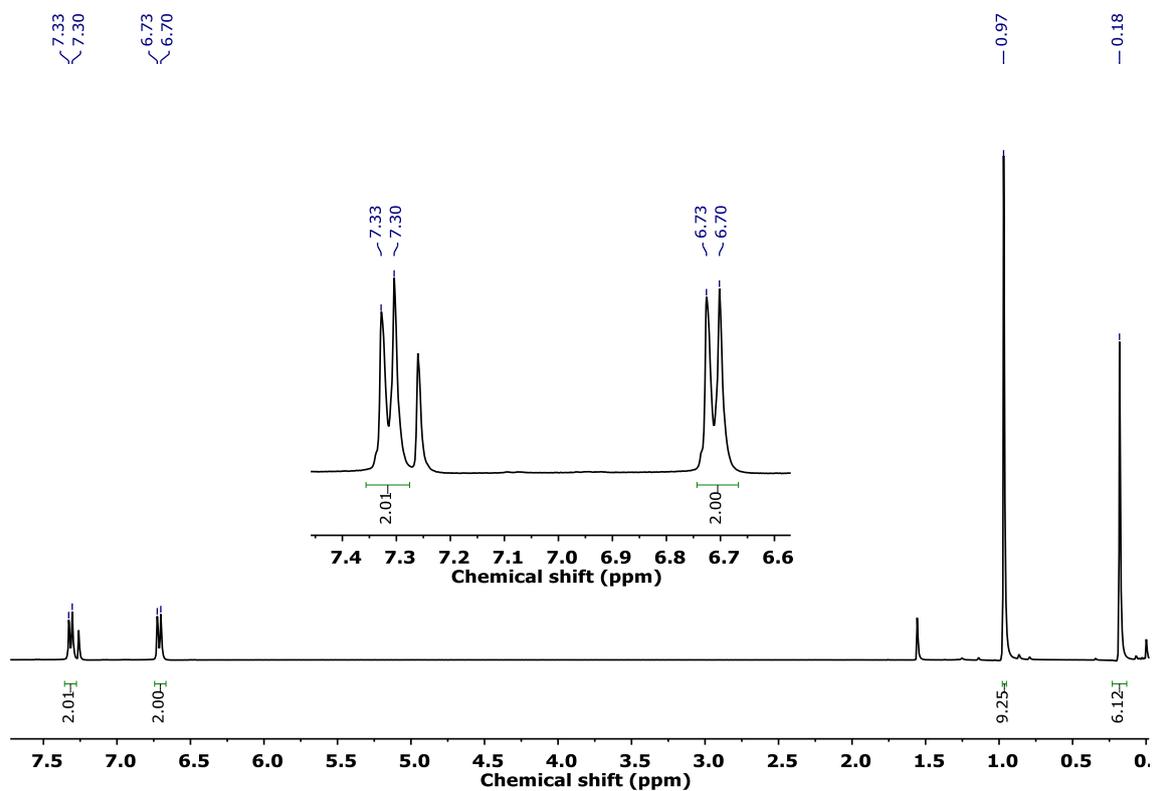
Meas. m/z	Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
520.2119	C ₃₆ H ₂₈ N ₂ O ₂	520.2145	2.6	5.0	42.4

3-metoxi-9H-carbazol (CbzOMe)

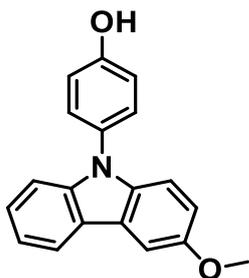


¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 360 MHz)

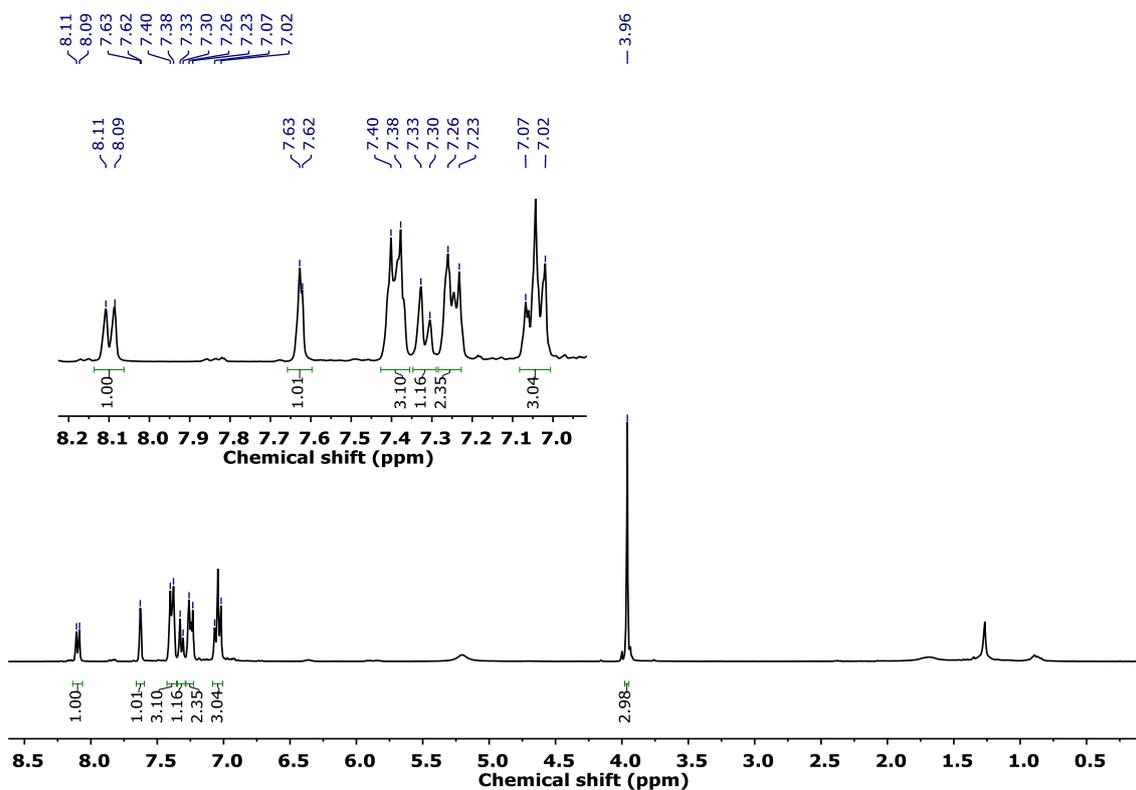


4-bromofenoxi(*tert*-butil)dimetilsilano $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz)

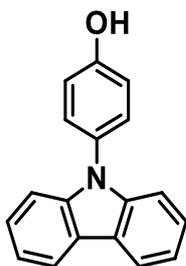
4-(3-metoxi-9H-carbazol-9-il)fenol (OMeCbzPhOH)



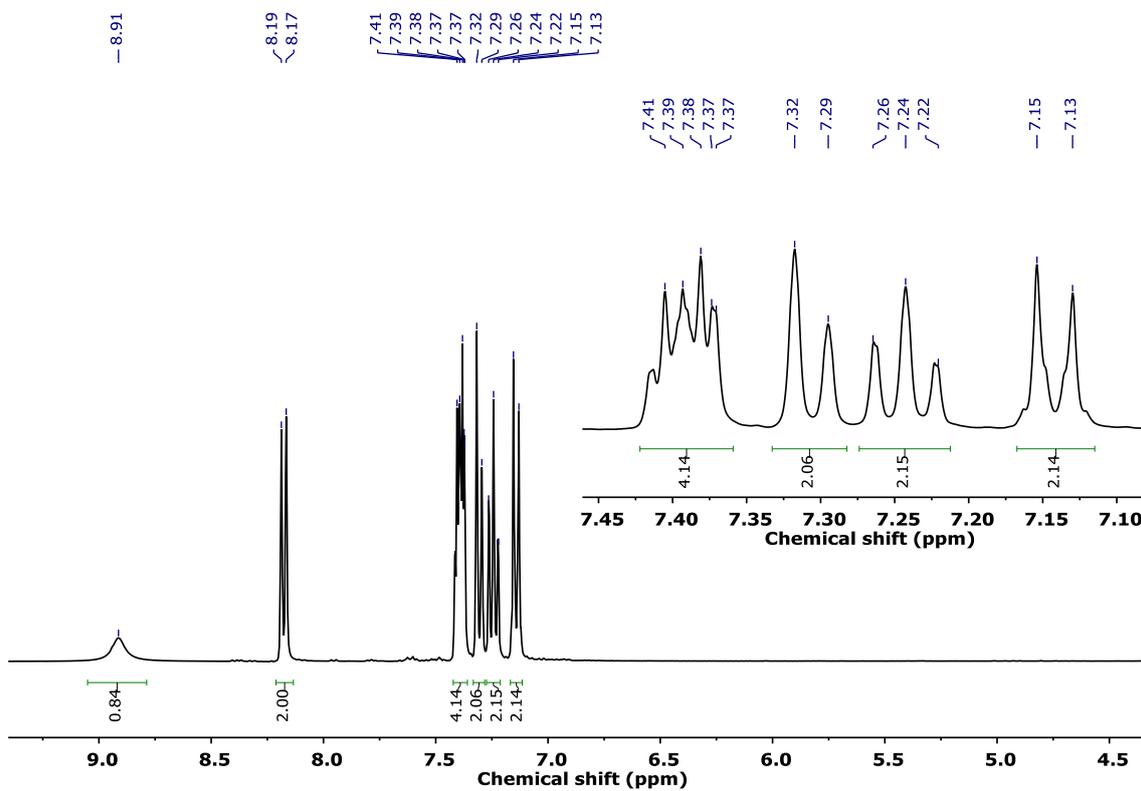
^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)

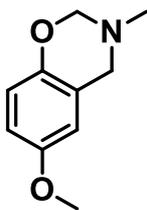
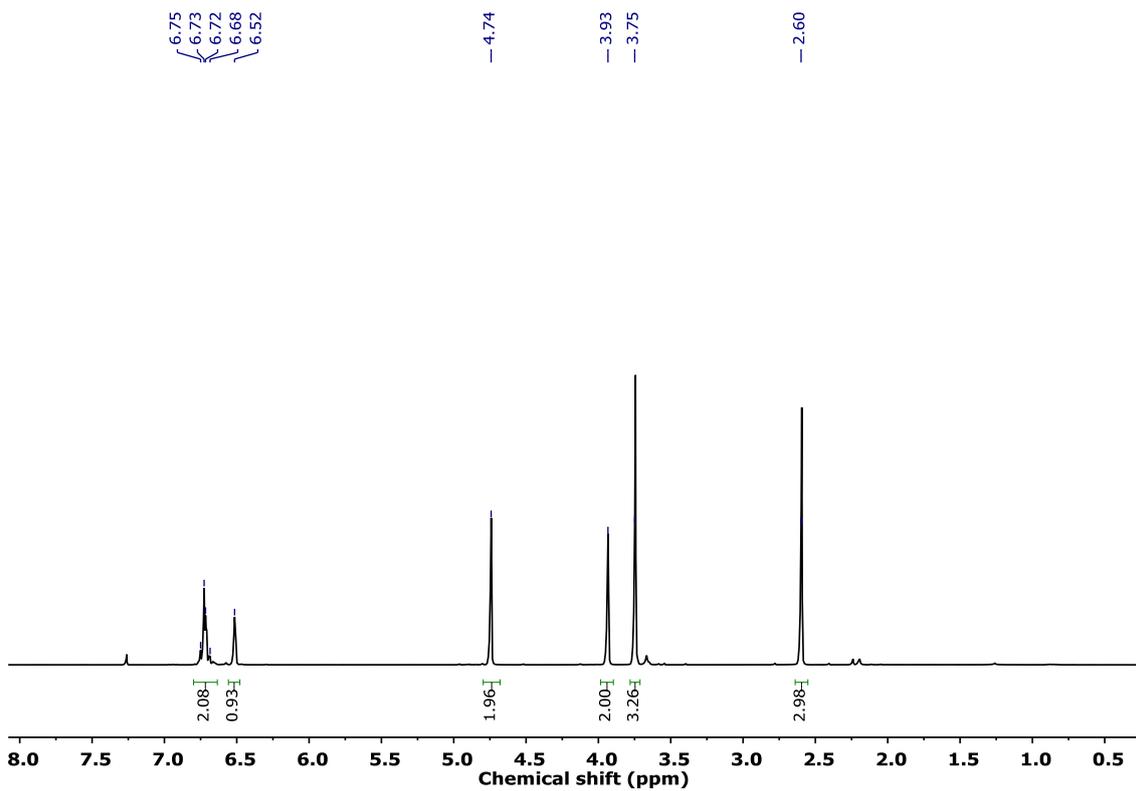


4-(9H-carbazol-9-il)fenol (CbzPhOH)

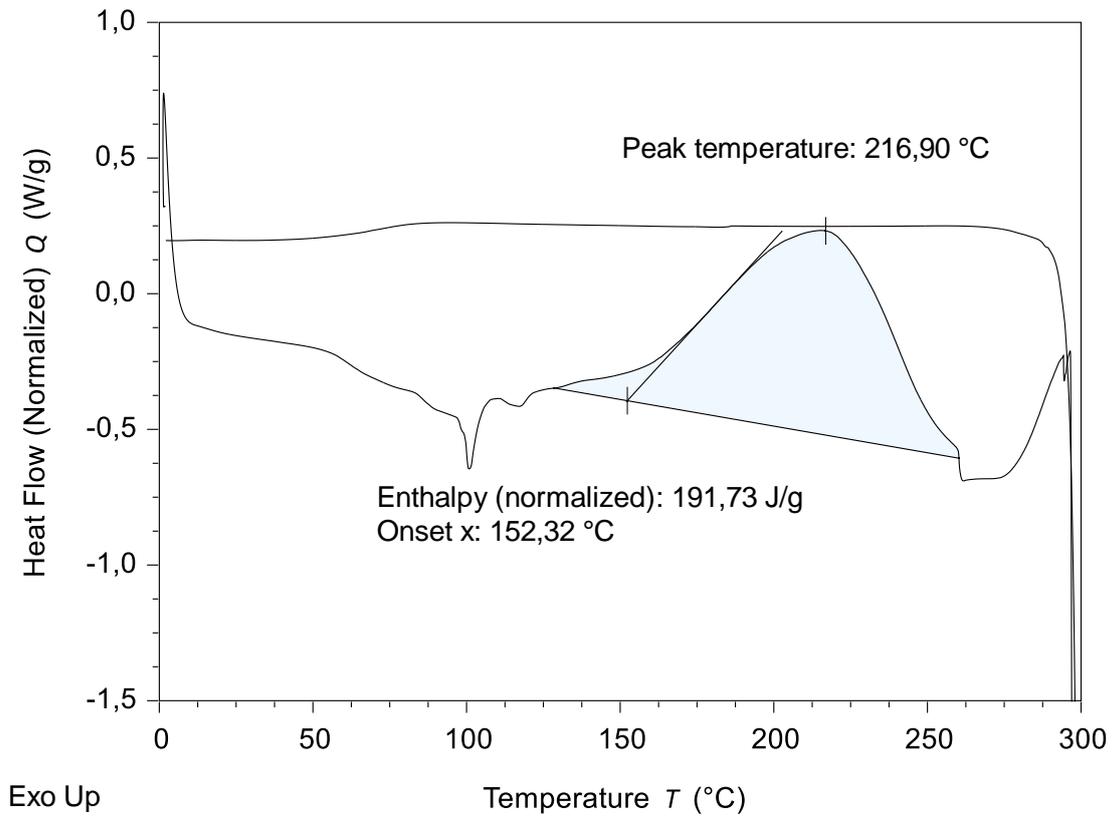


^1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz)

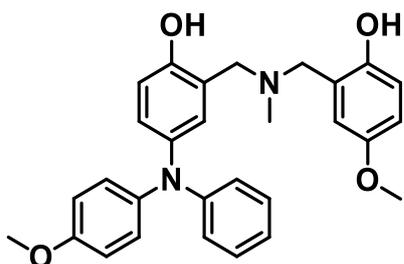


3-metil-6-metoxil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxOMe) ^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)

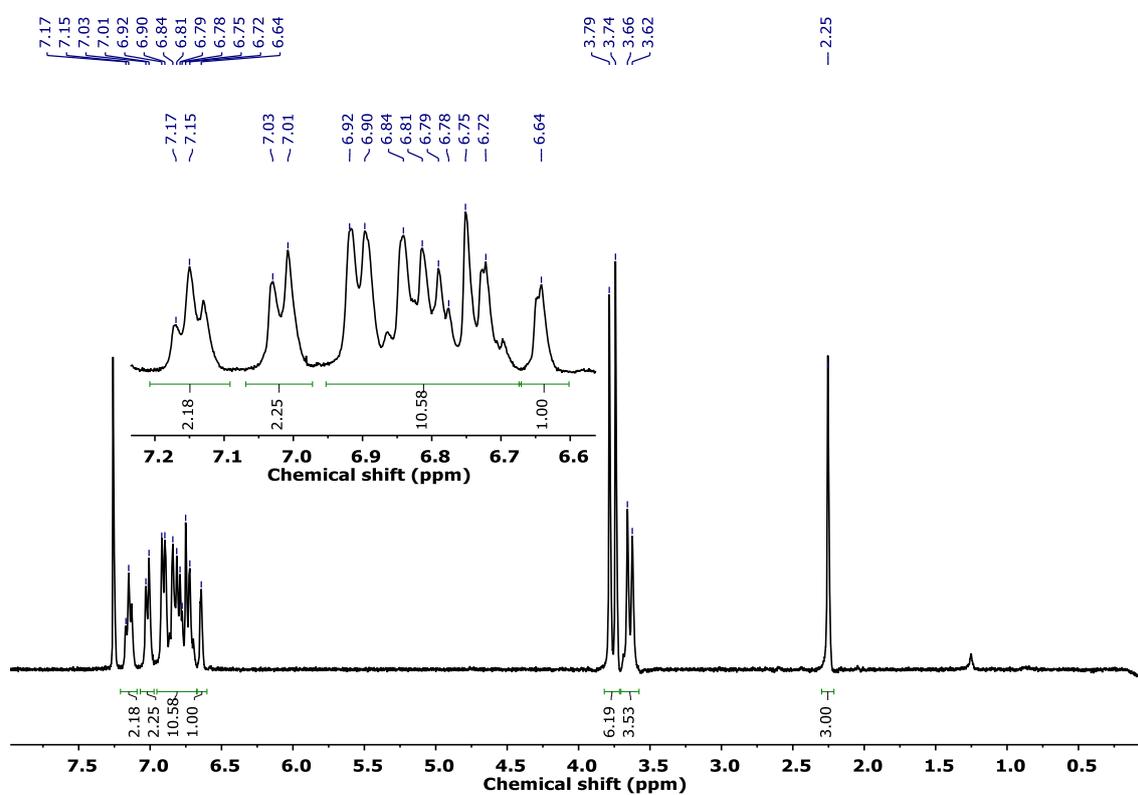
Termograma DSC



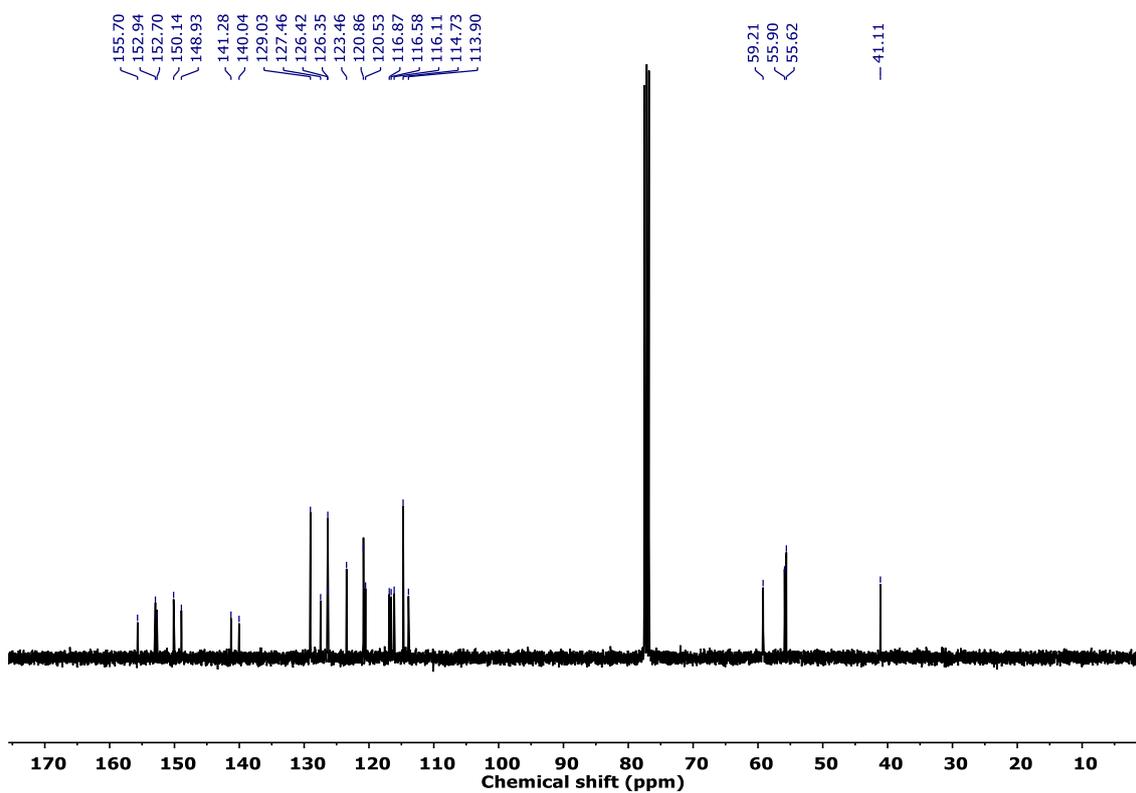
Modelo de polibenzoxazina M1



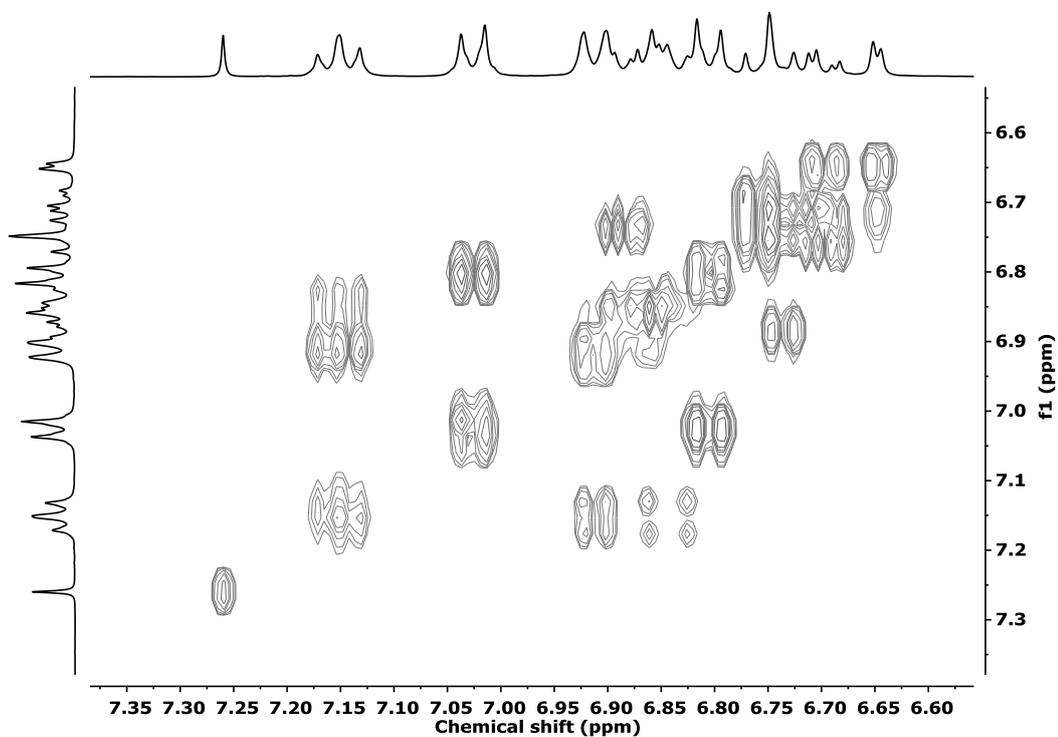
^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)



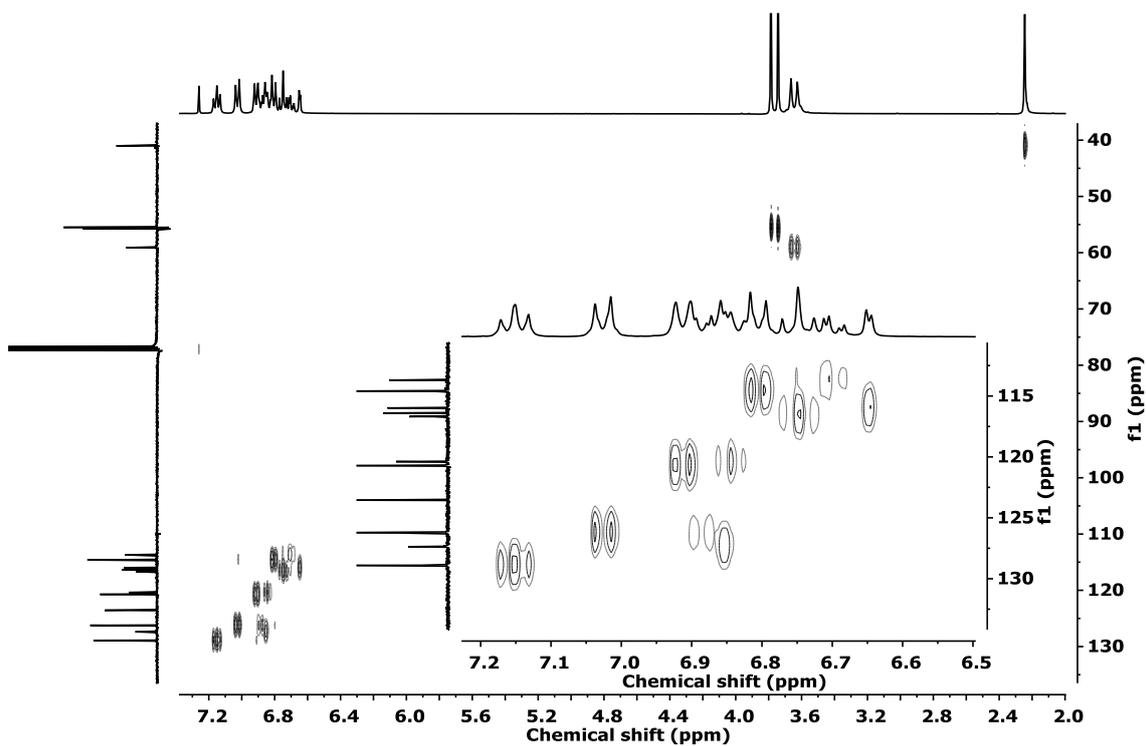
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



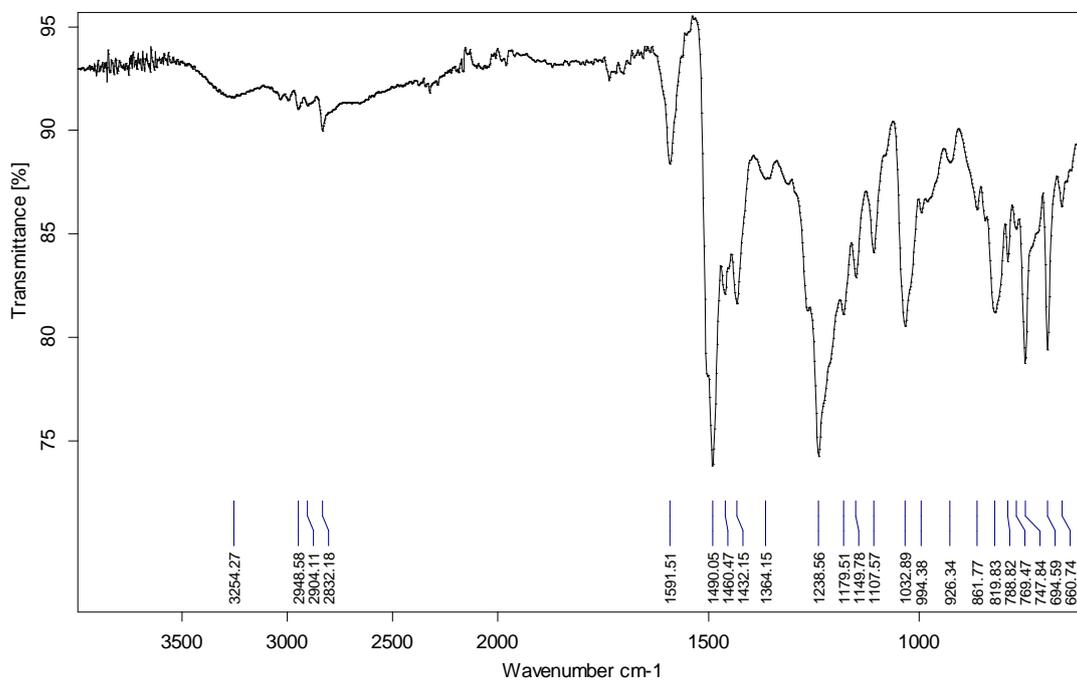
2D COSY RMN (CDCl_3 , 400 MHz)



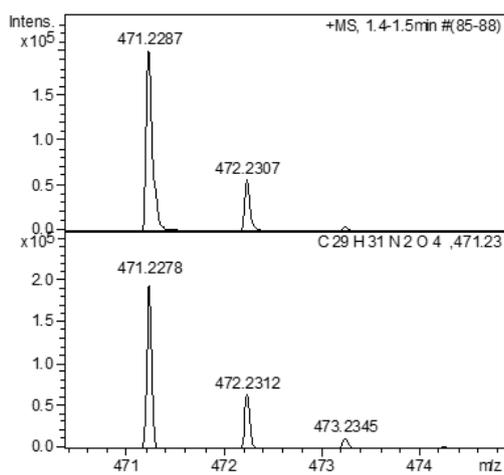
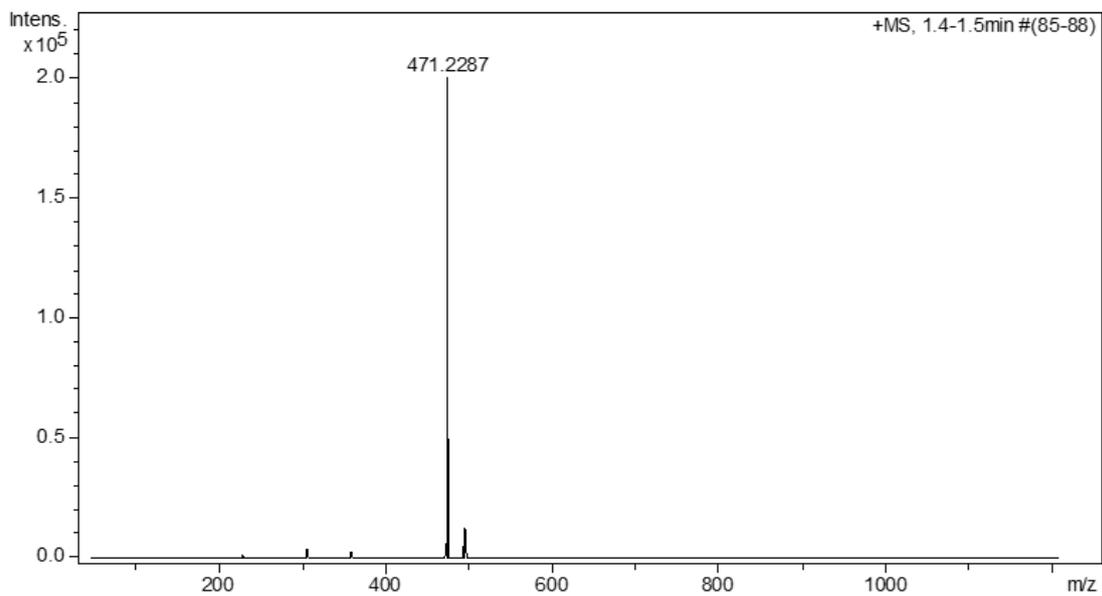
2D HSQC RMN (CDCl₃, 400 MHz)



FT-IR (ATR, cm⁻¹)

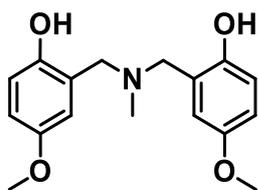
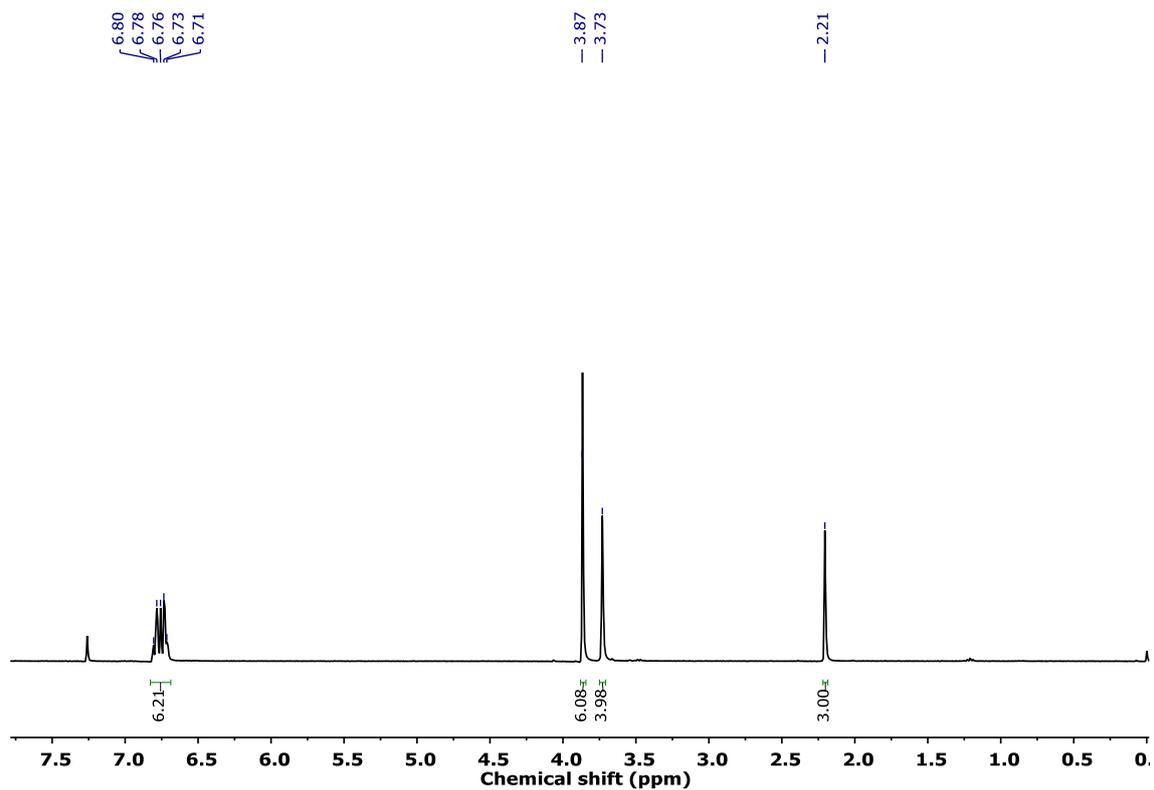


HR-ESI-MS (m/z)

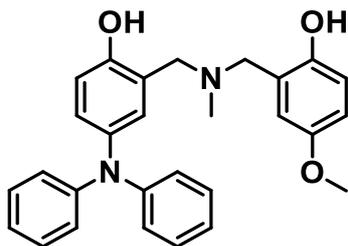


Meas. m/z	Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
471.2287	C ₂₉ H ₃₁ N ₂ O ₄	471.2278	-0.9	-1.9	28.6

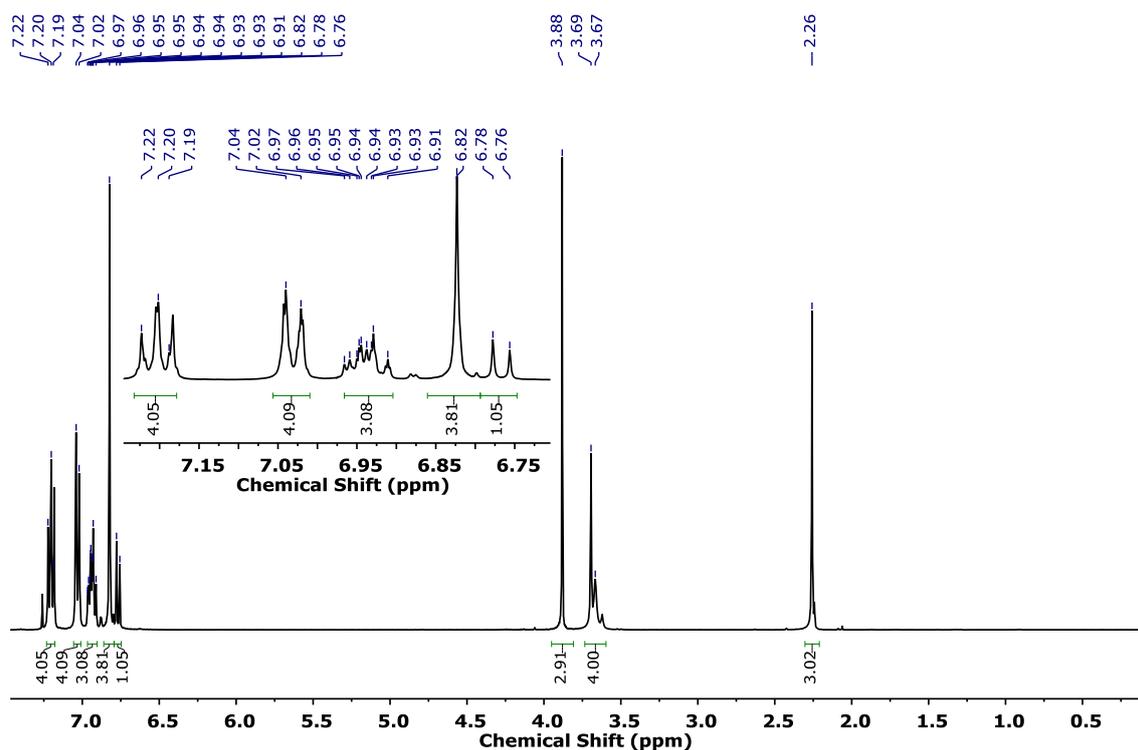
Modelo de polibenzixacina M-PhOMe

 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz)

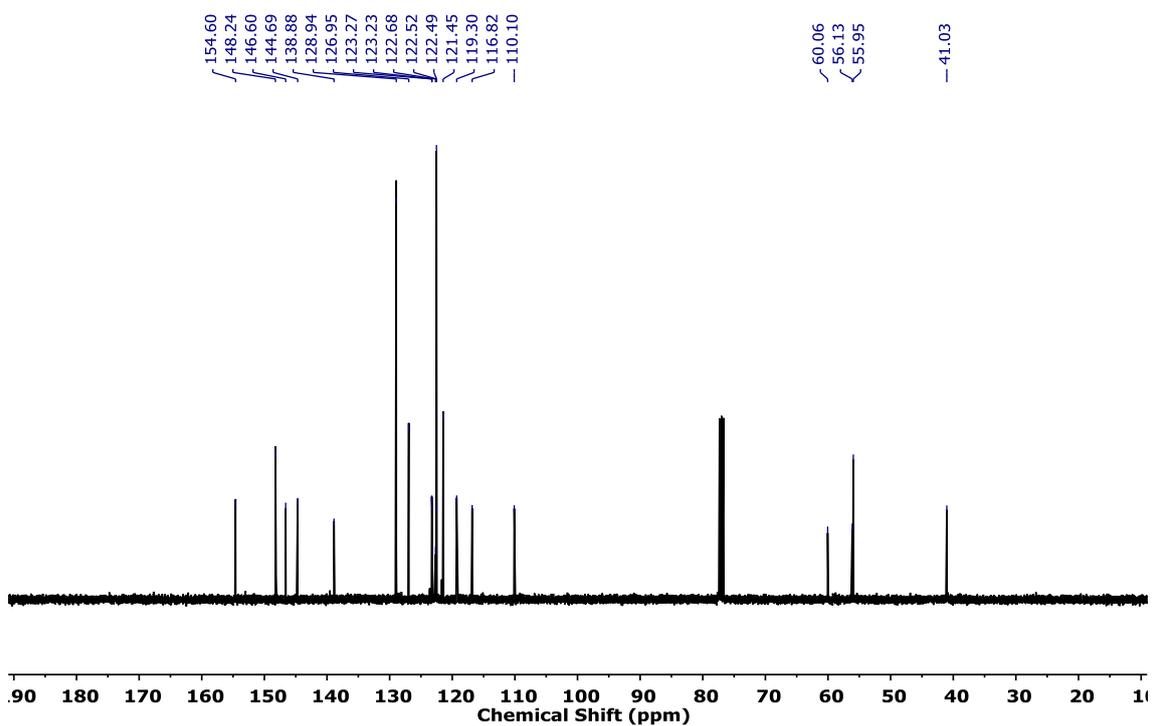
Modelo de polibenzoxazina M2



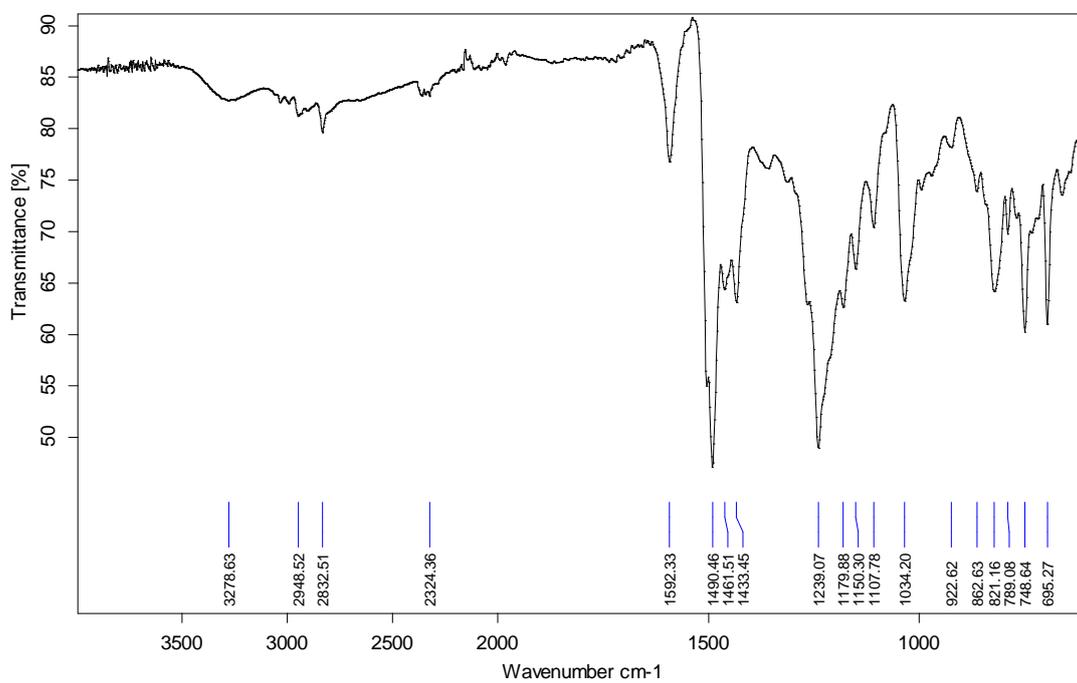
^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz)



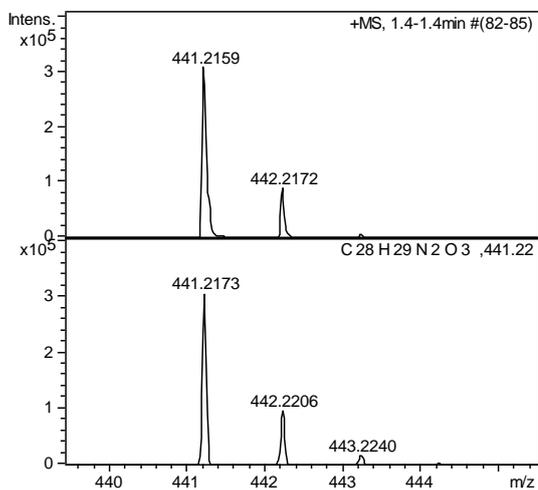
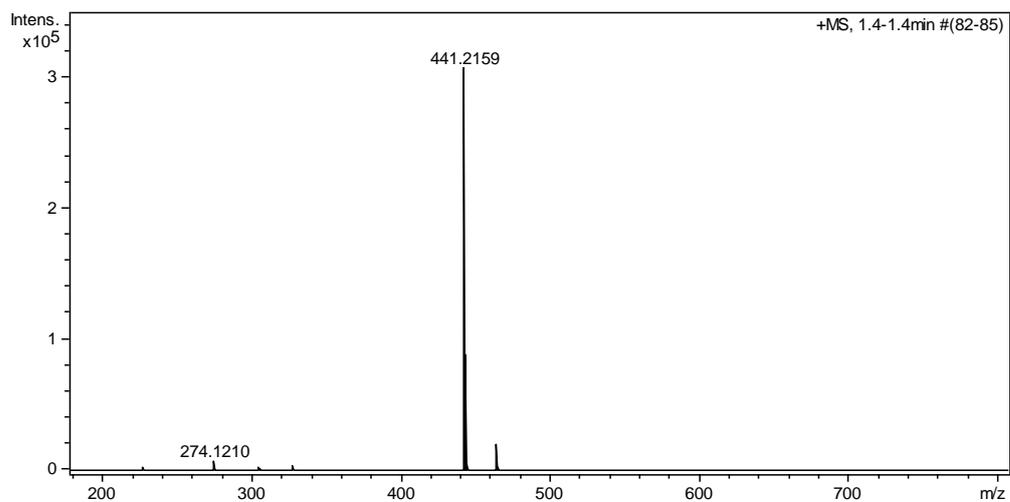
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

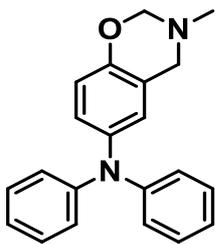


HR-ESI-MS (m/z)

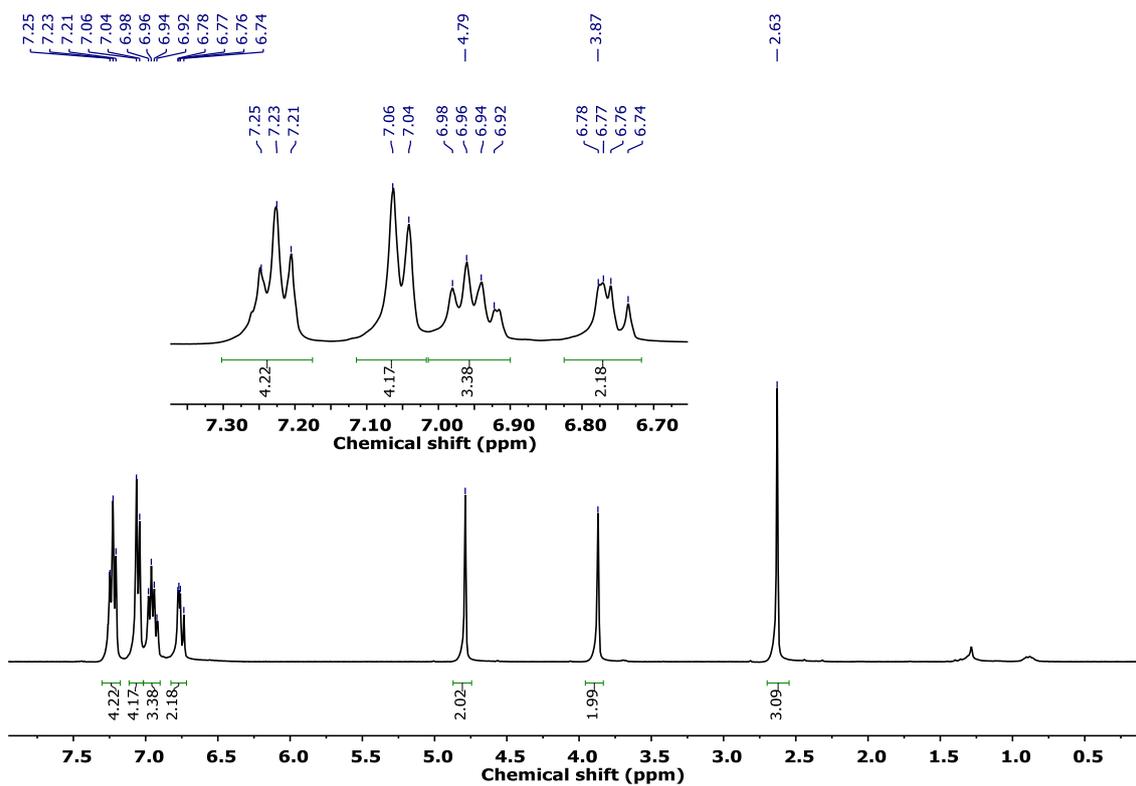


Meas. m/z	Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
441.2159	C ₂₈ H ₂₉ N ₂ O ₃	441.2173	1.4	3.2	20.9

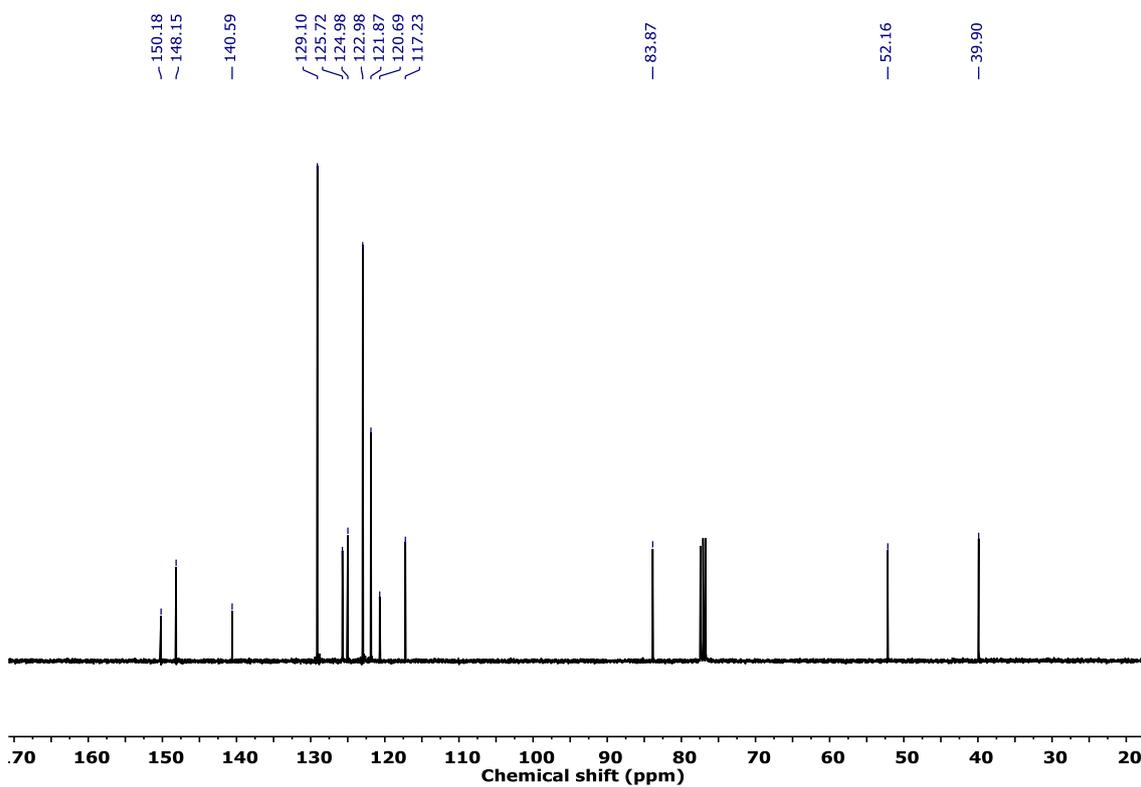
3-methyl-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxTPA)



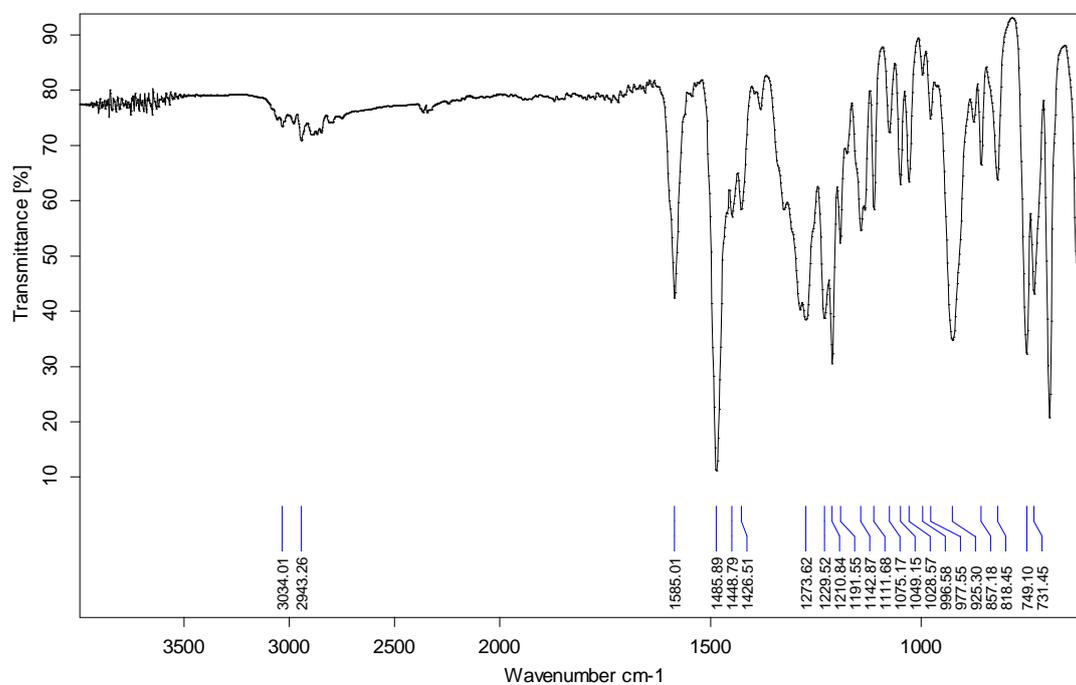
^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)



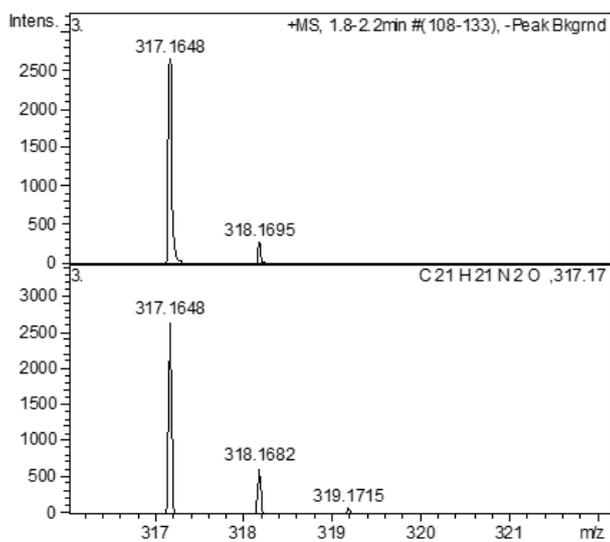
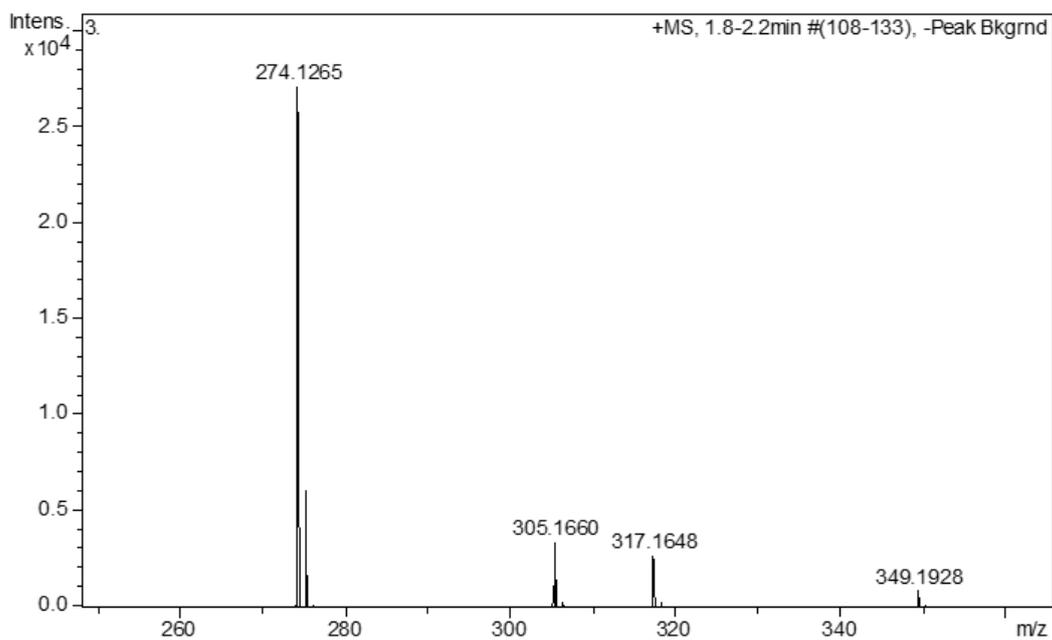
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 90 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

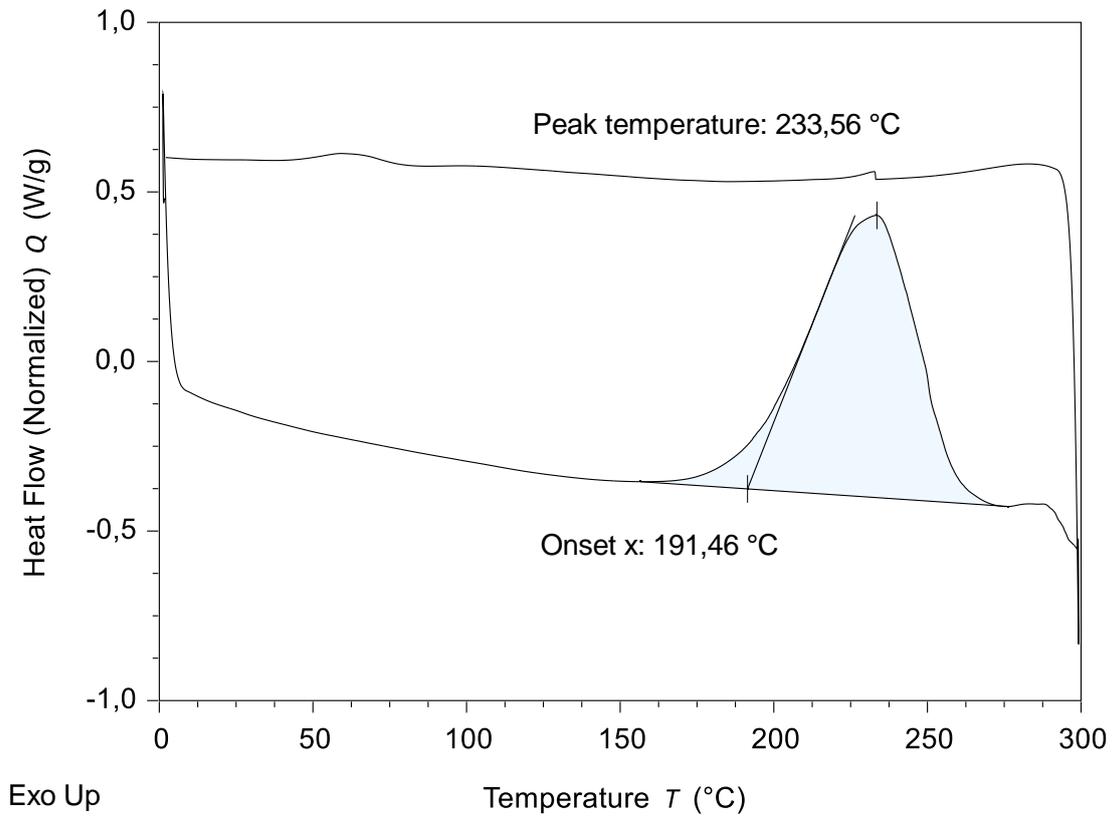


HR-ESI-MS (m/z)

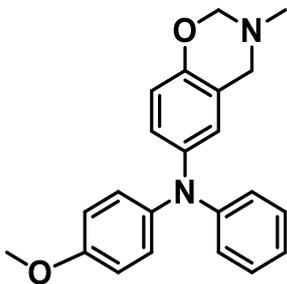


<u>Meas. m/z</u>	<u>Formula</u>	<u>m/z</u>	<u>err [mDa]</u>	<u>err [ppm]</u>	<u>mSigma</u>
317.1648	C ₂₁ H ₂₁ N ₂ O	317.1648	0.1	0.2	136.2

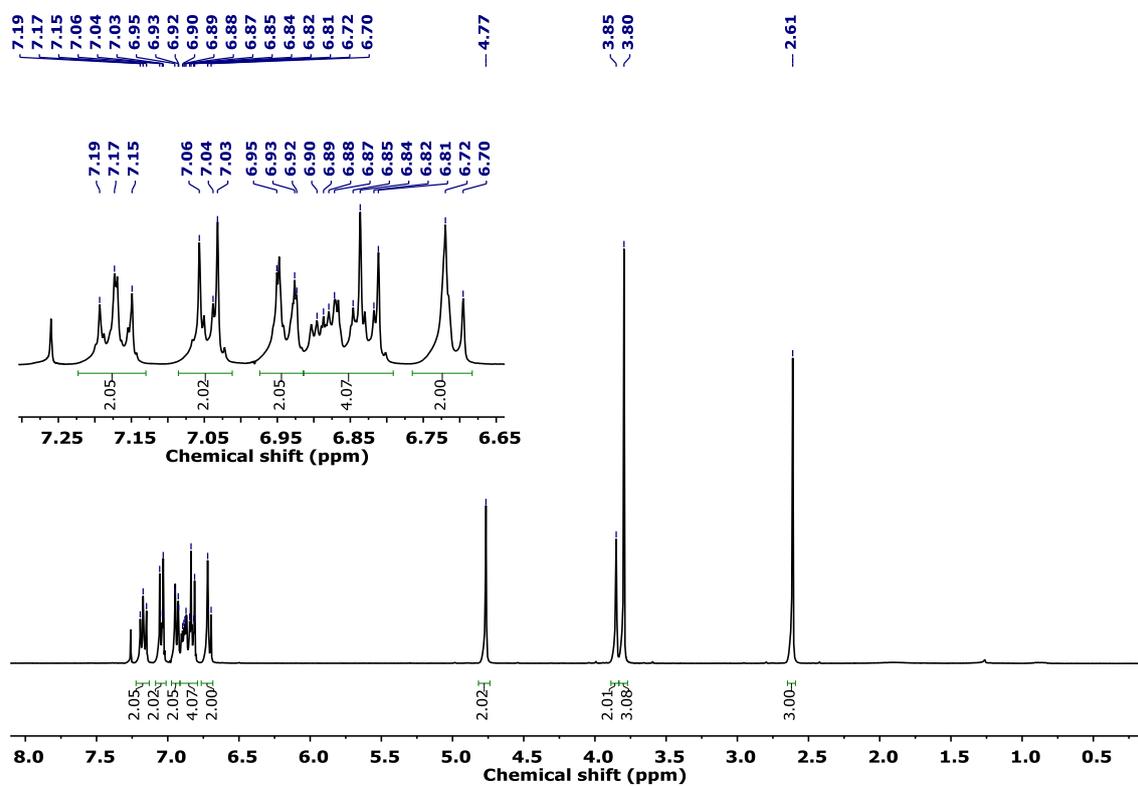
Termograma DSC



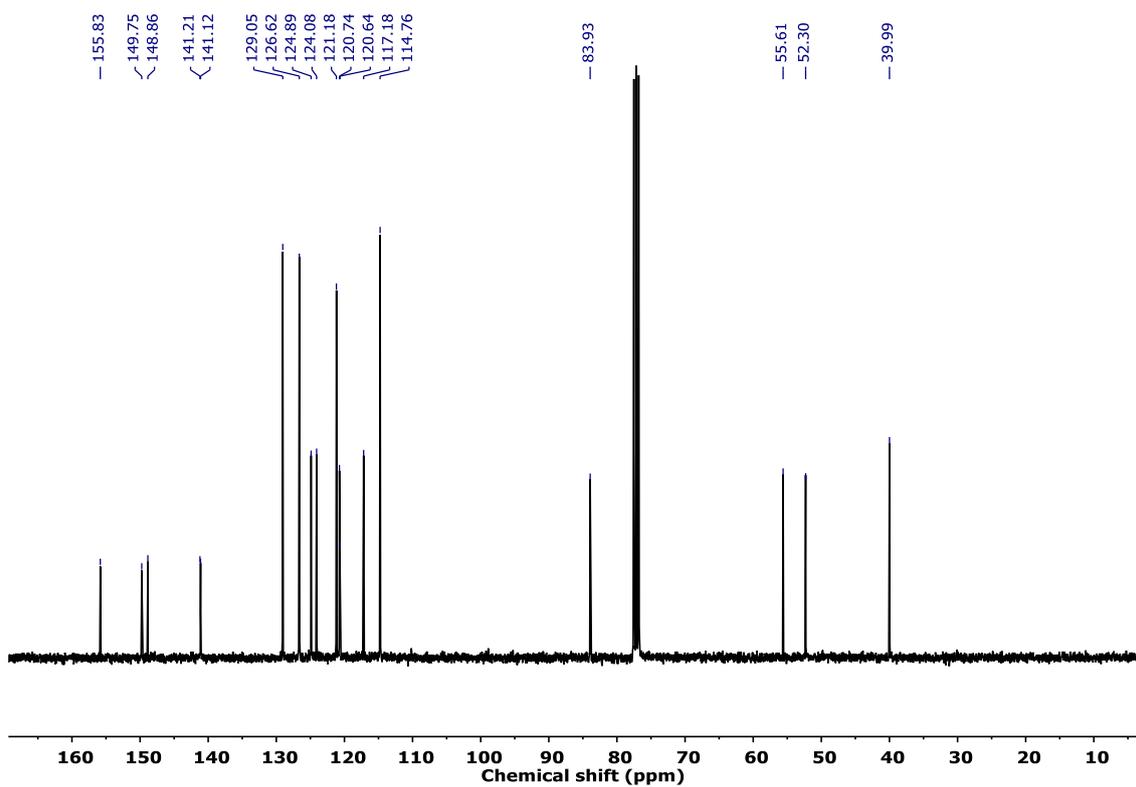
***N*-(4-metoxifenil)-3-metil-*N*-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina
(BzxTPAOMe)**



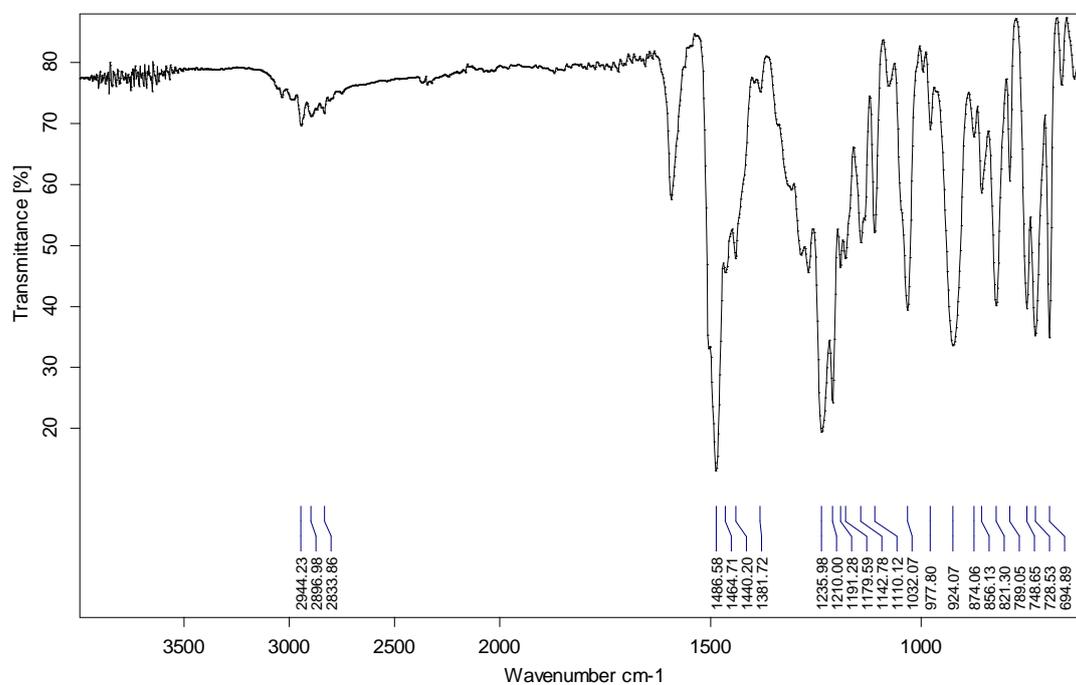
^1H -RMN (CDCl_3 , 360 MHz)



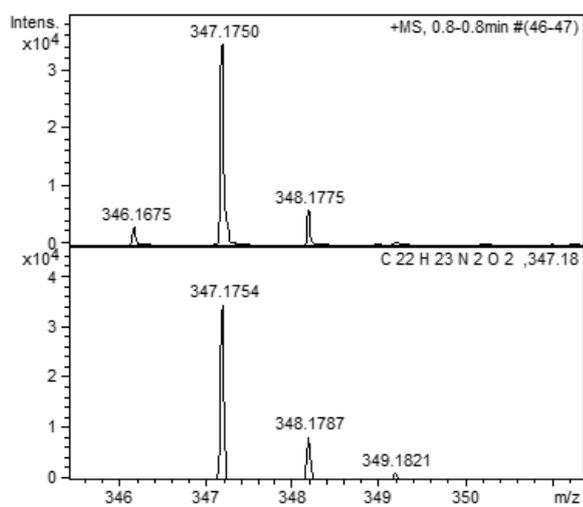
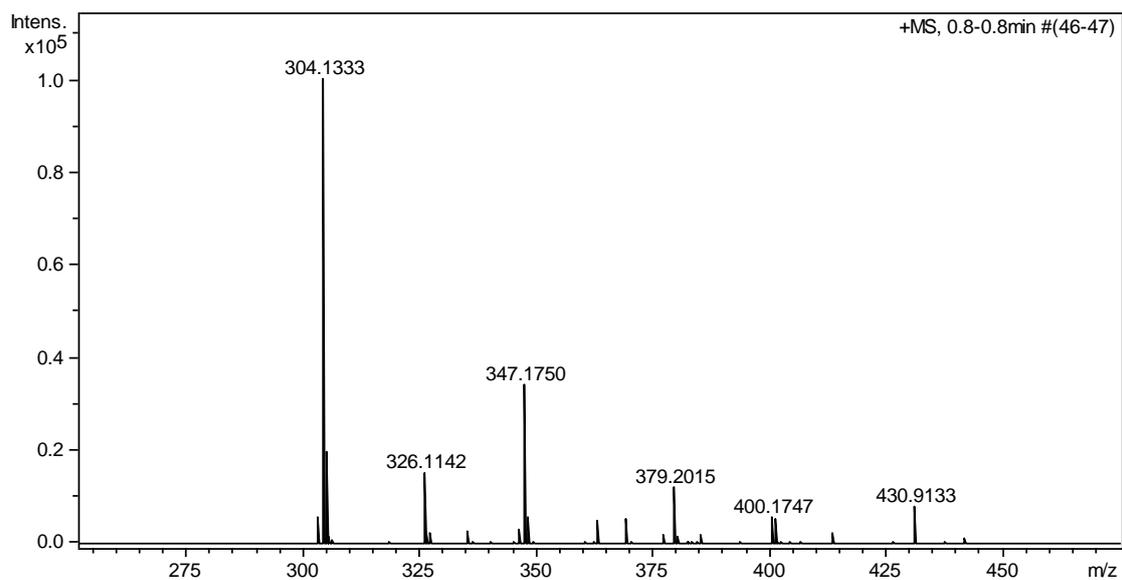
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 90 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

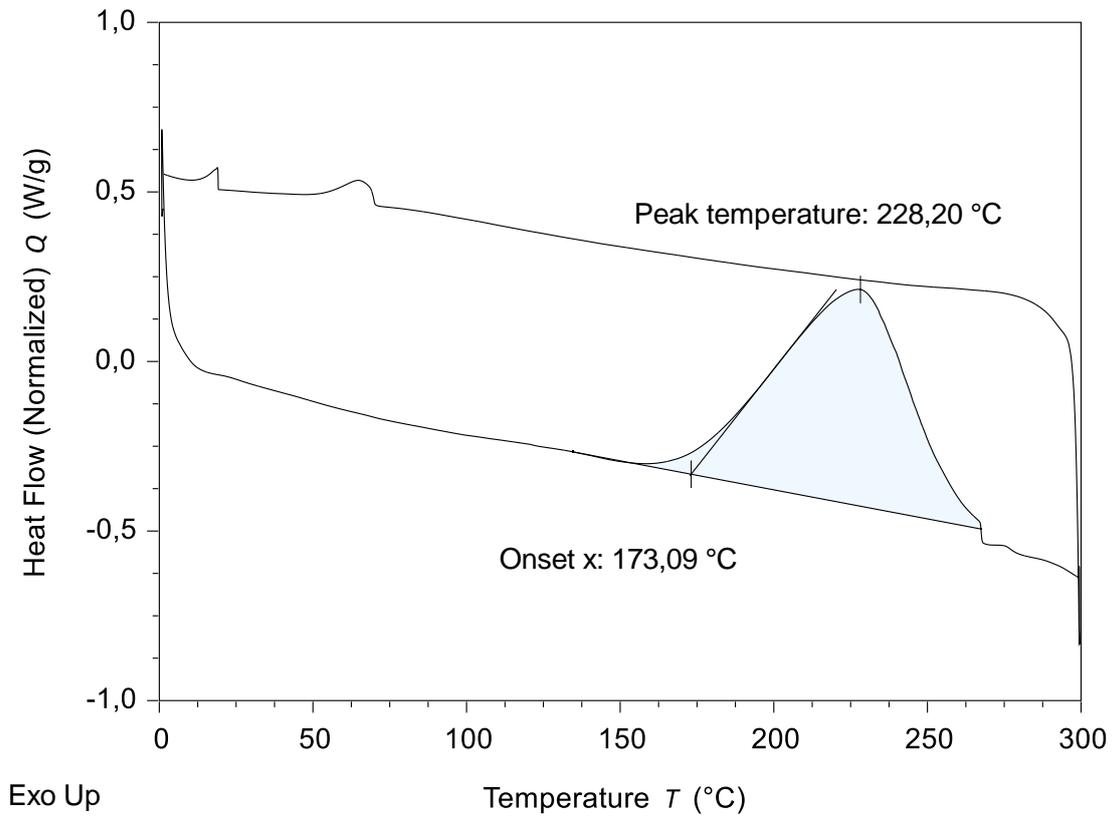


HR-ESI-MS (m/z)

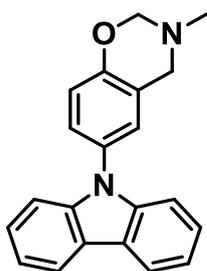


Meas. m/z	Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
347.1750	C 22 H 23 N 2 O 2	347.1754	0.4	1.2	43.3

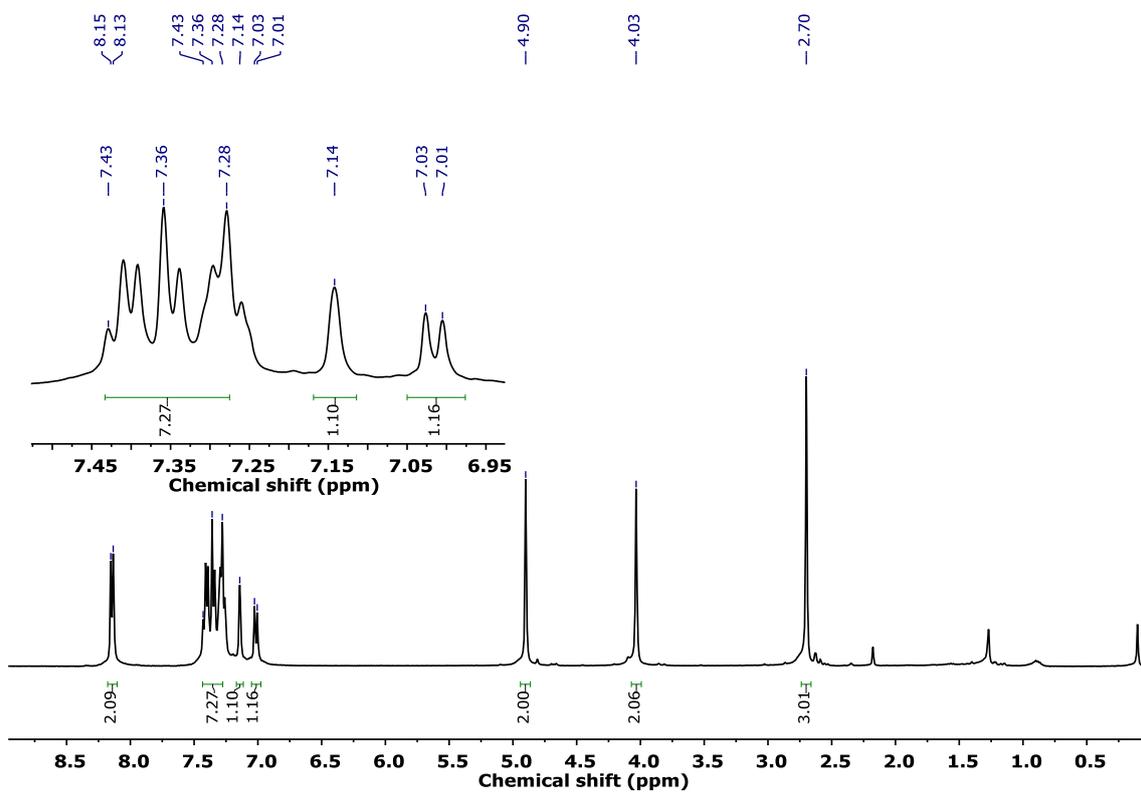
Termograma DSC



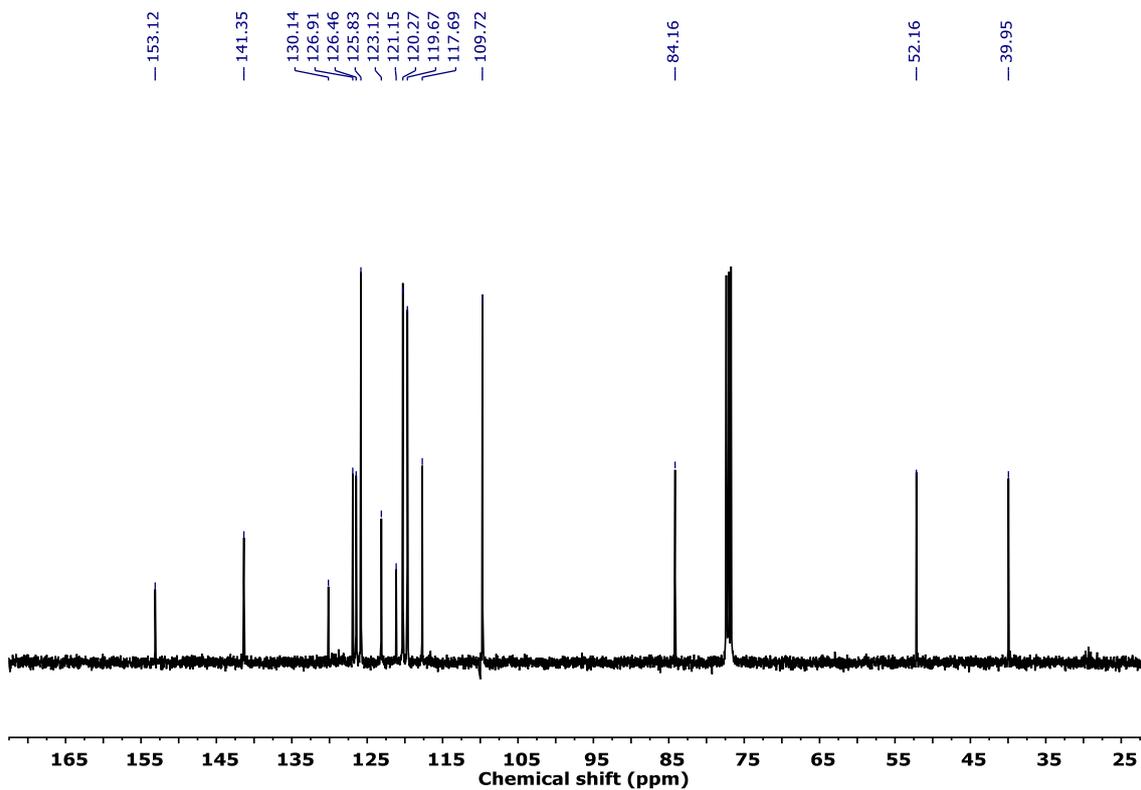
6-(9H-carbazol-9-il)-3-metil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (BzxCbz)



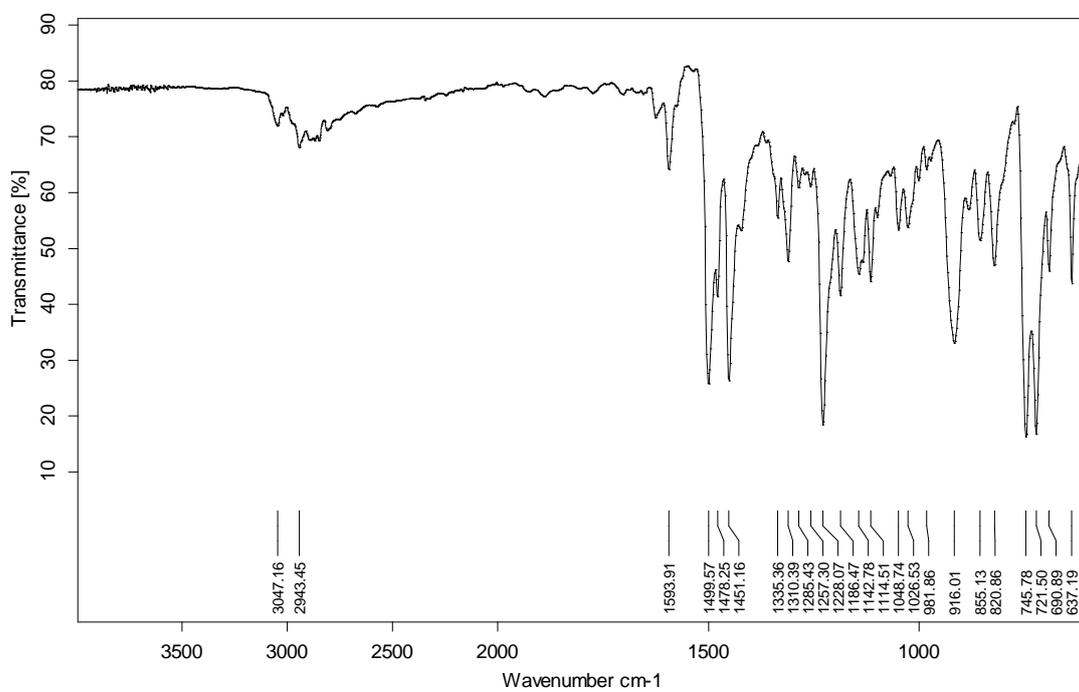
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz)



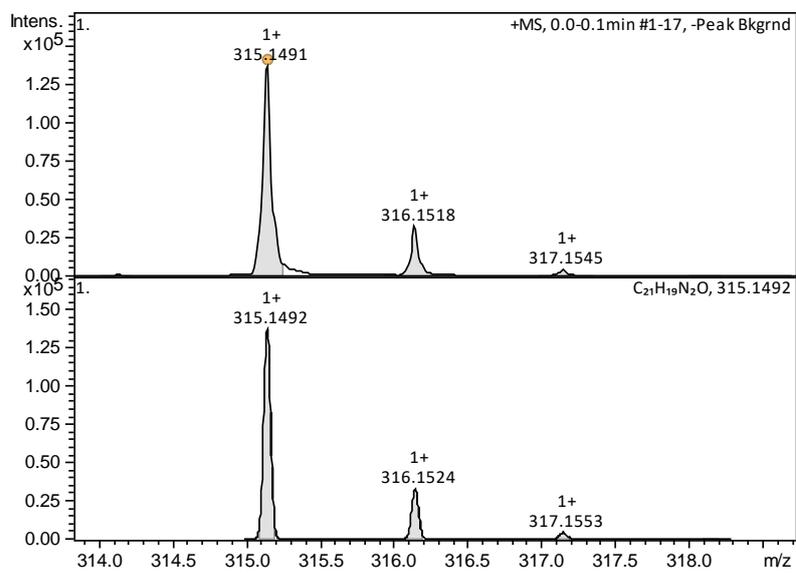
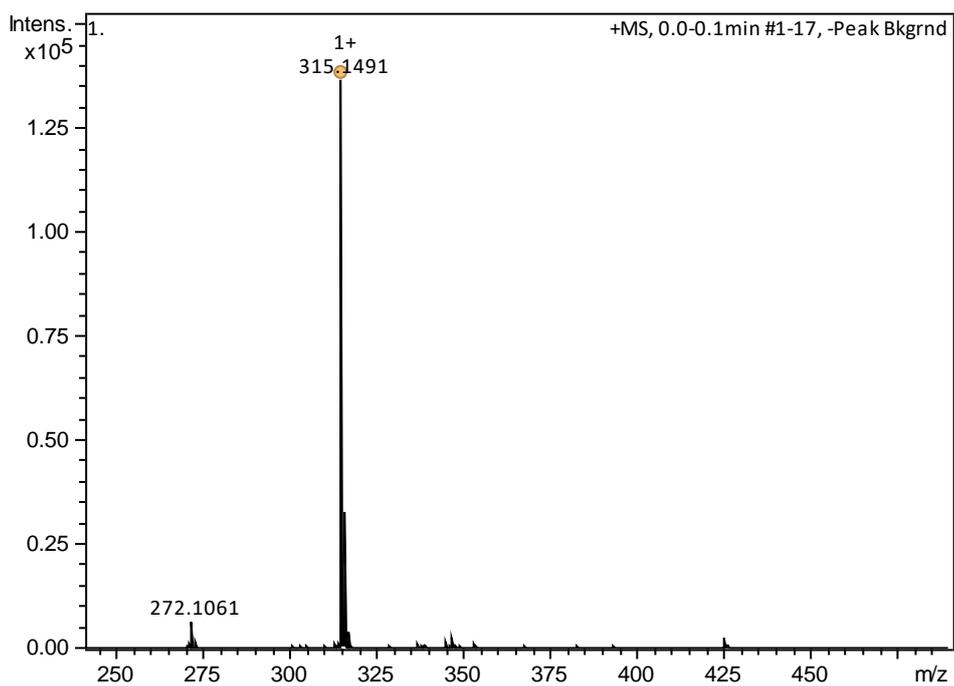
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

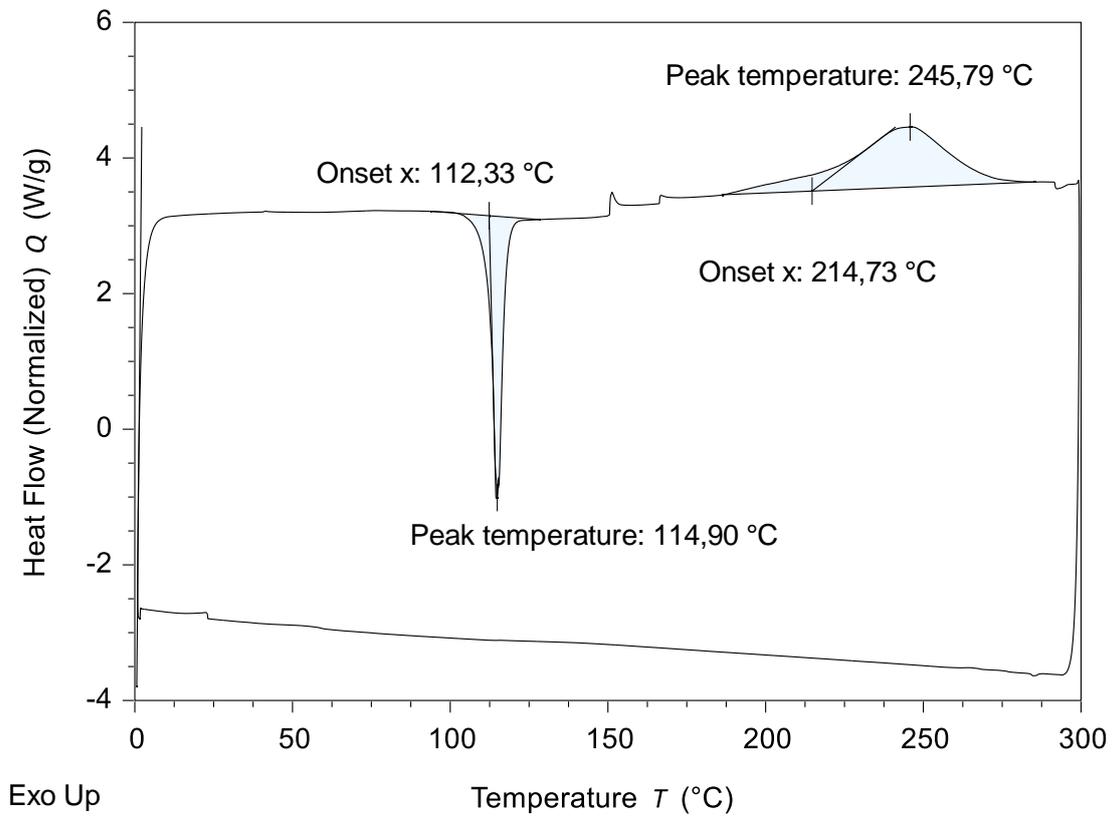


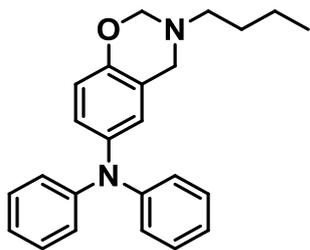
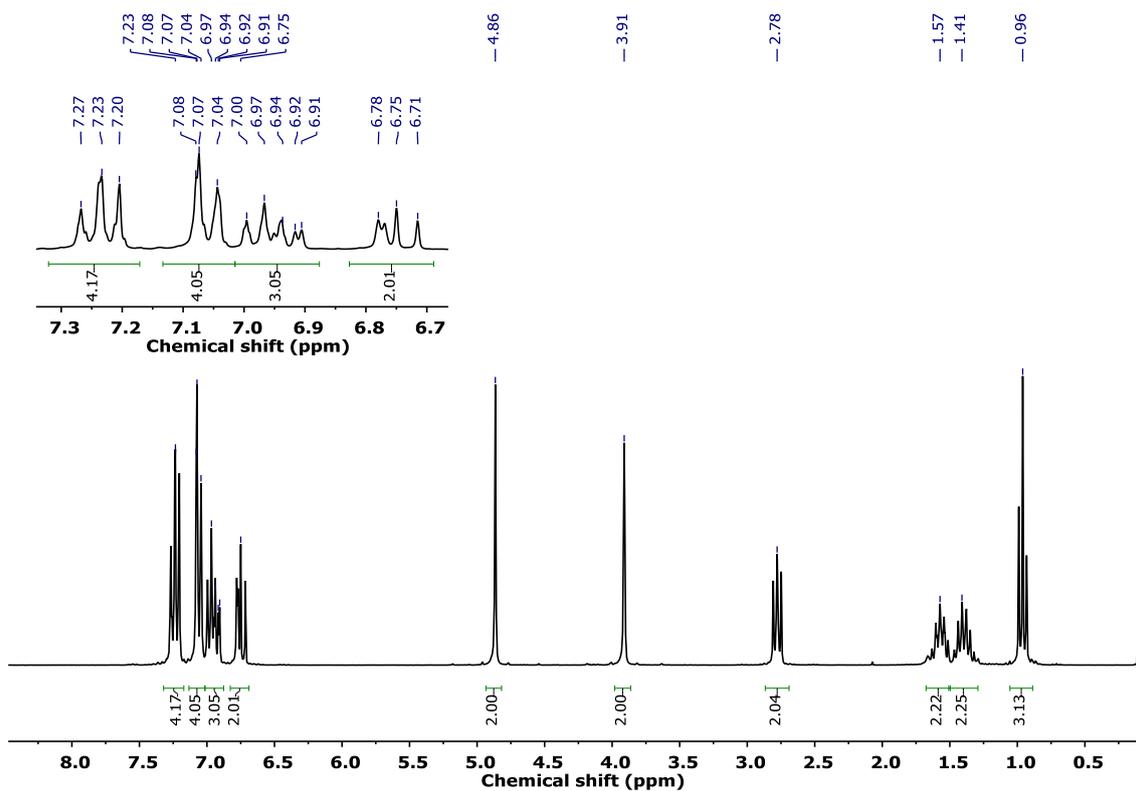
HR-ESI-MS (m/z)



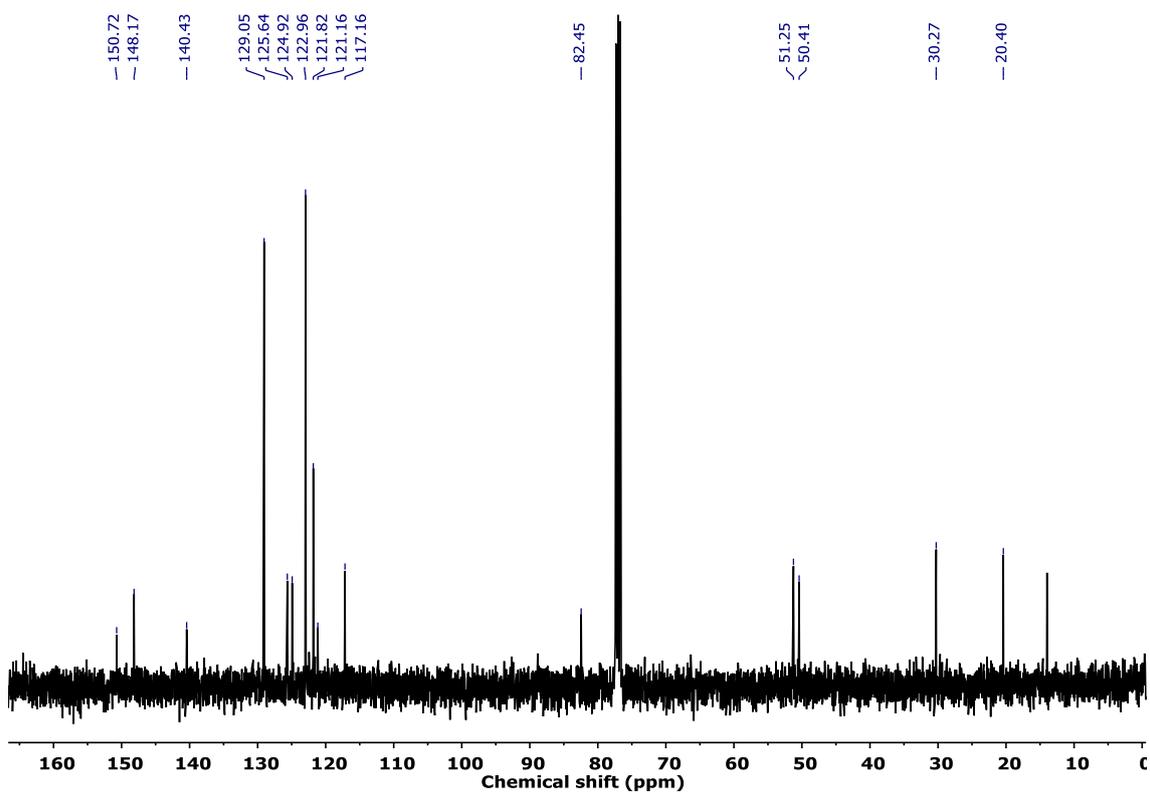
Meas. m/z	#	Ion Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
315.149093	1	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O	315.149190	0.1	0.3	1.5

Termograma DSC

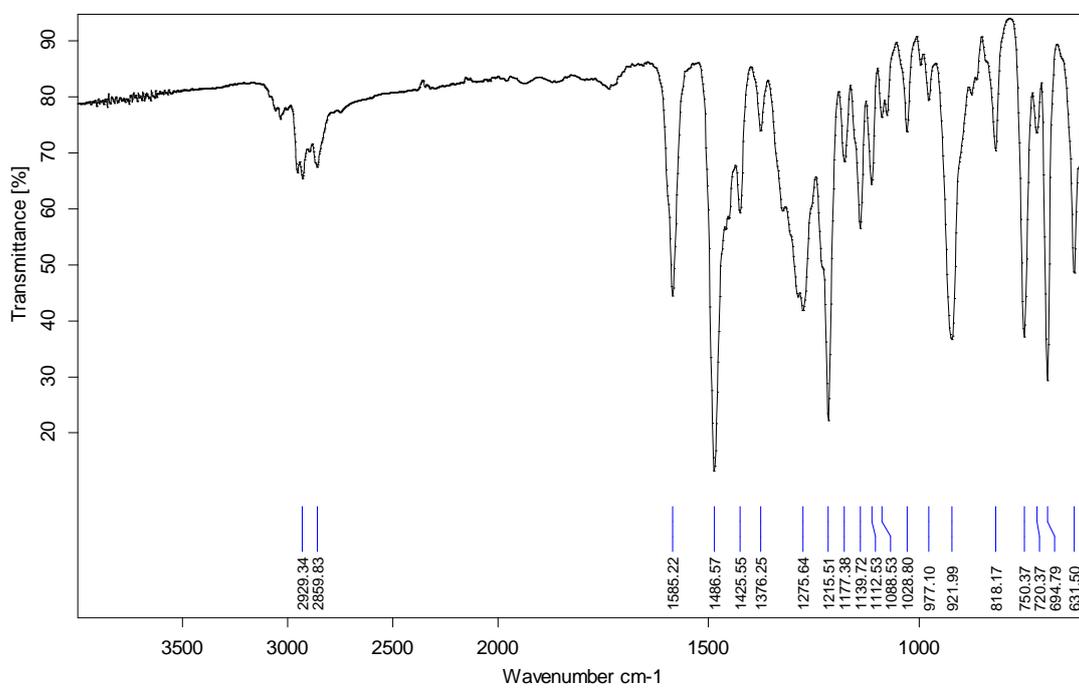


3-butil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (4CBzxTPA) ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz)

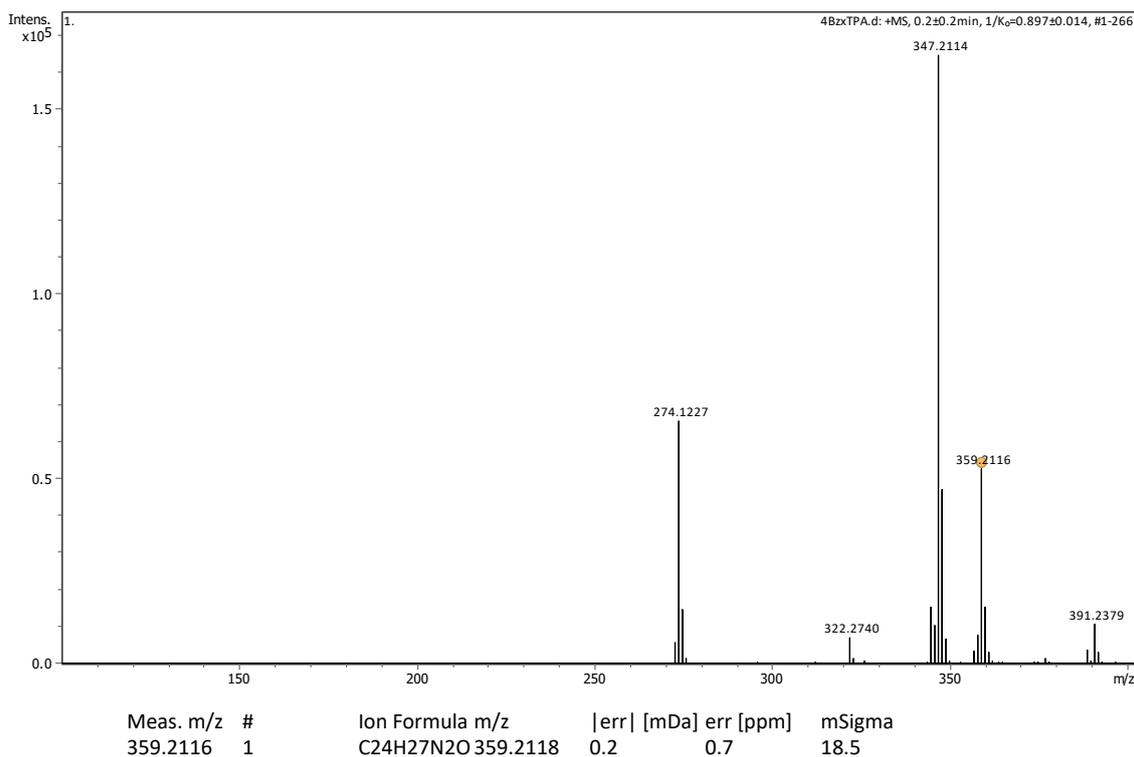
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



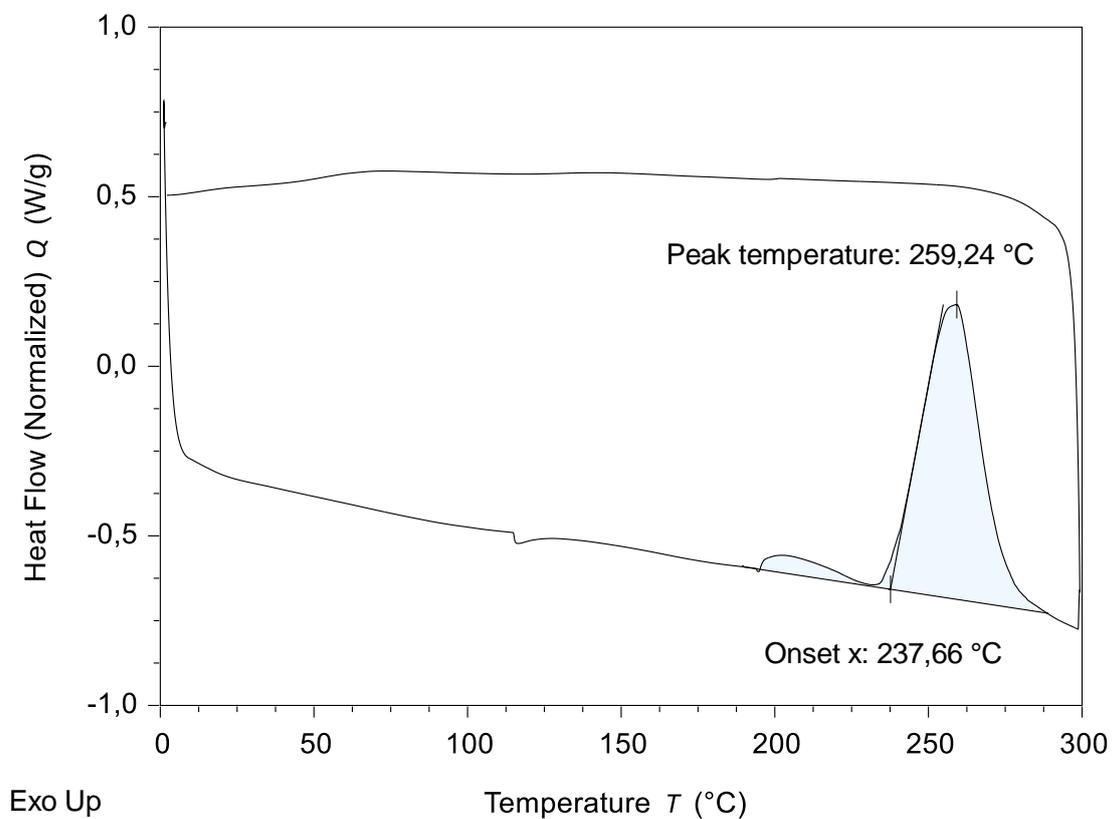
FT-IR (ATR, cm^{-1})



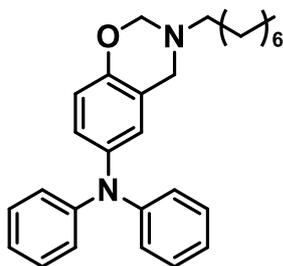
HR-ESI-MS (m/z)



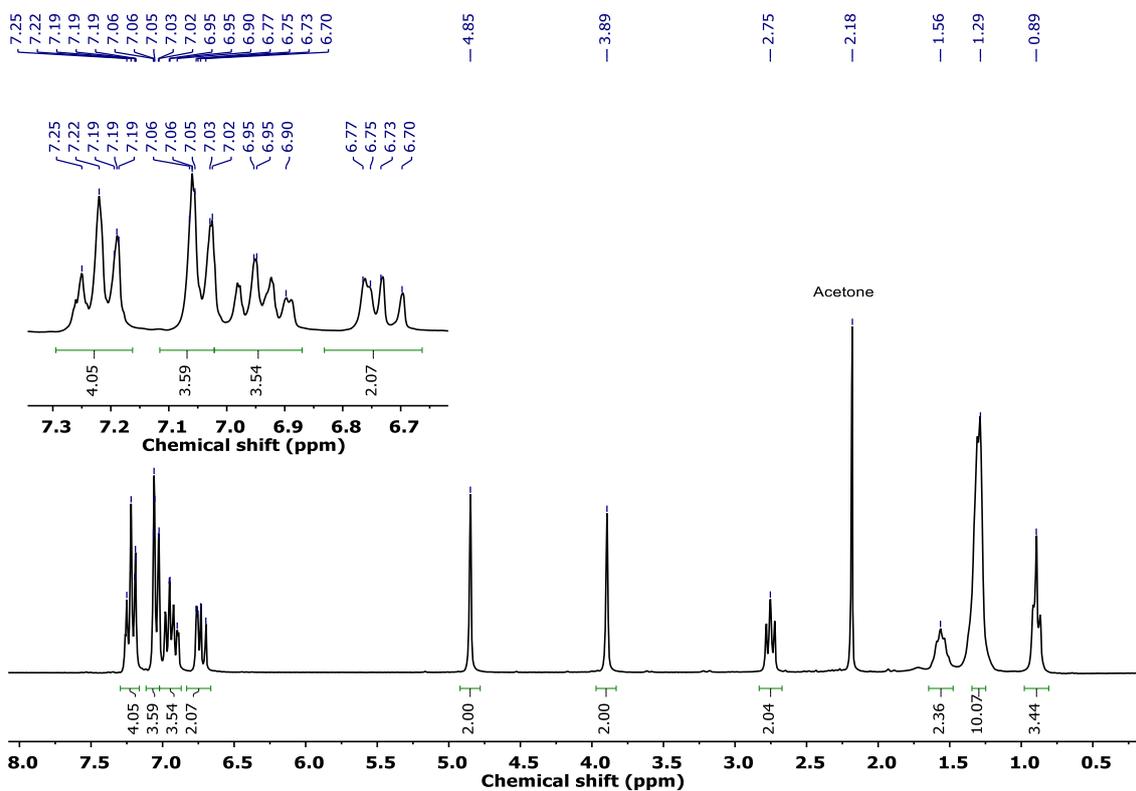
Termograma DSC



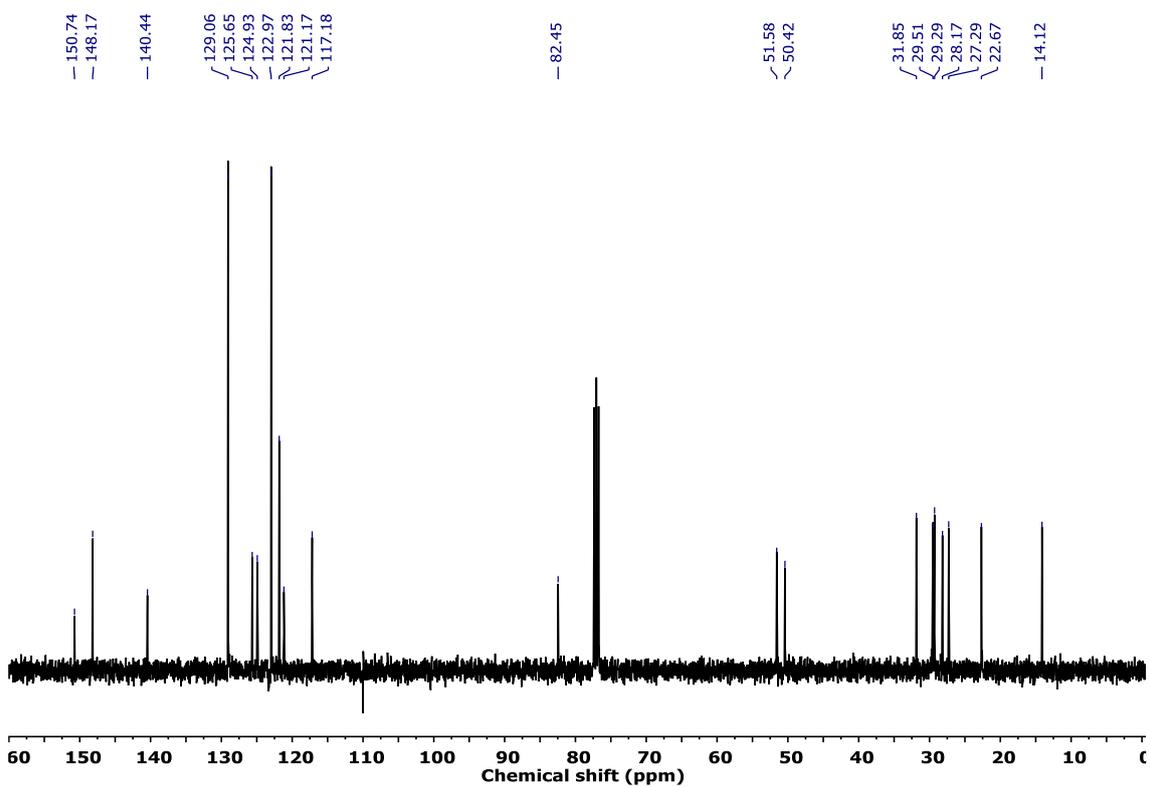
3-octil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (8CBzxTPA)



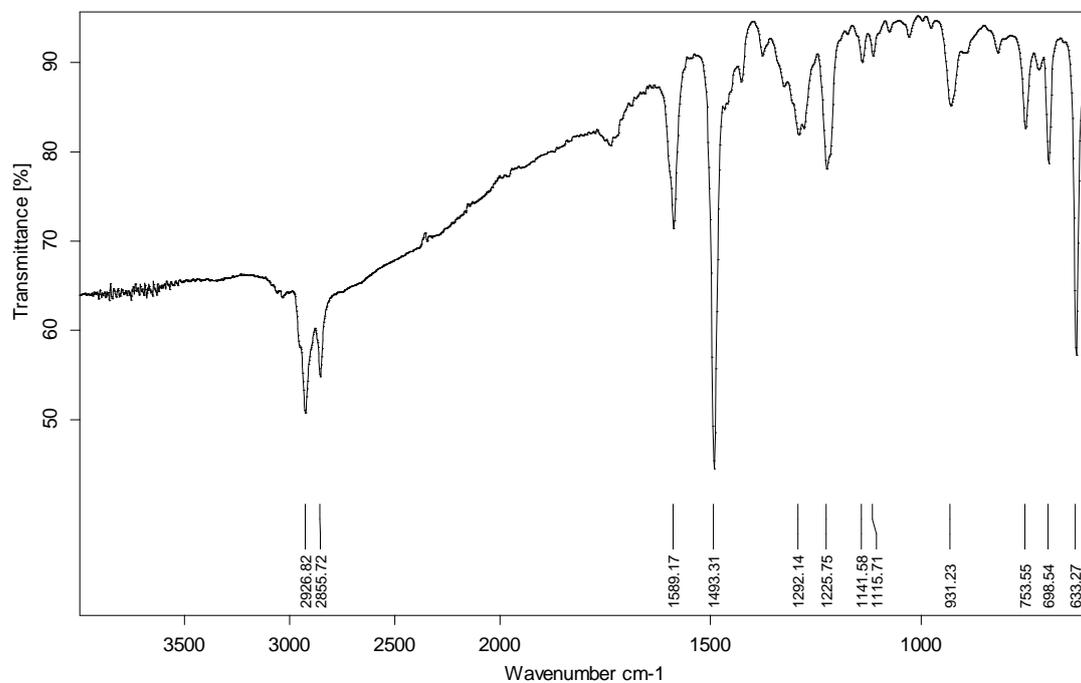
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz)



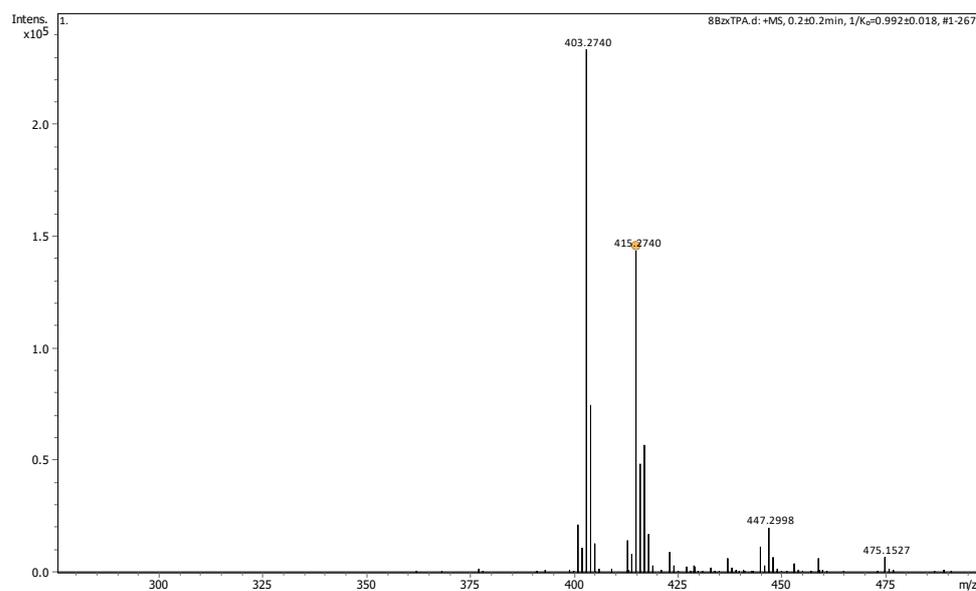
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

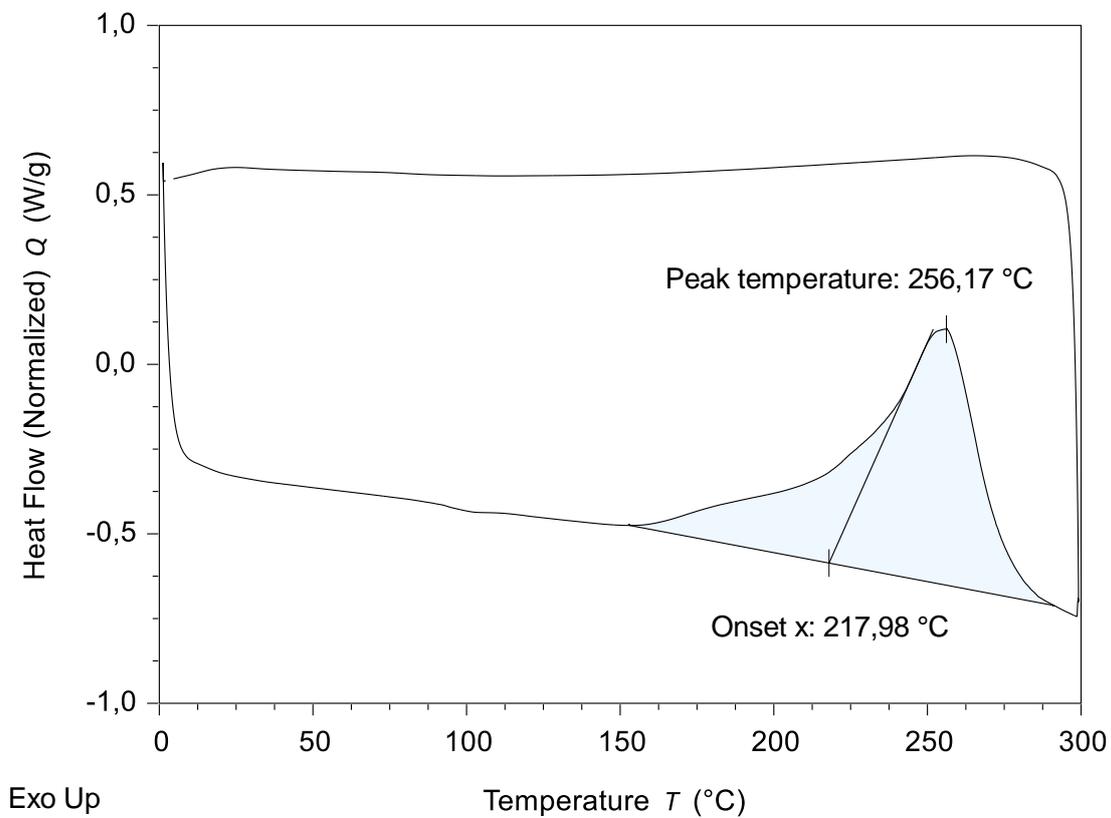


HR-ESI-MS (m/z)

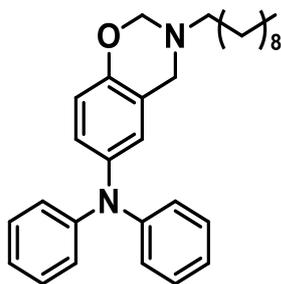


Meas. m/z #	Ion	Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
415.2740	1	C ₂₈ H ₃₅ N ₂ O	415.2744	0.4	1.1	200.4

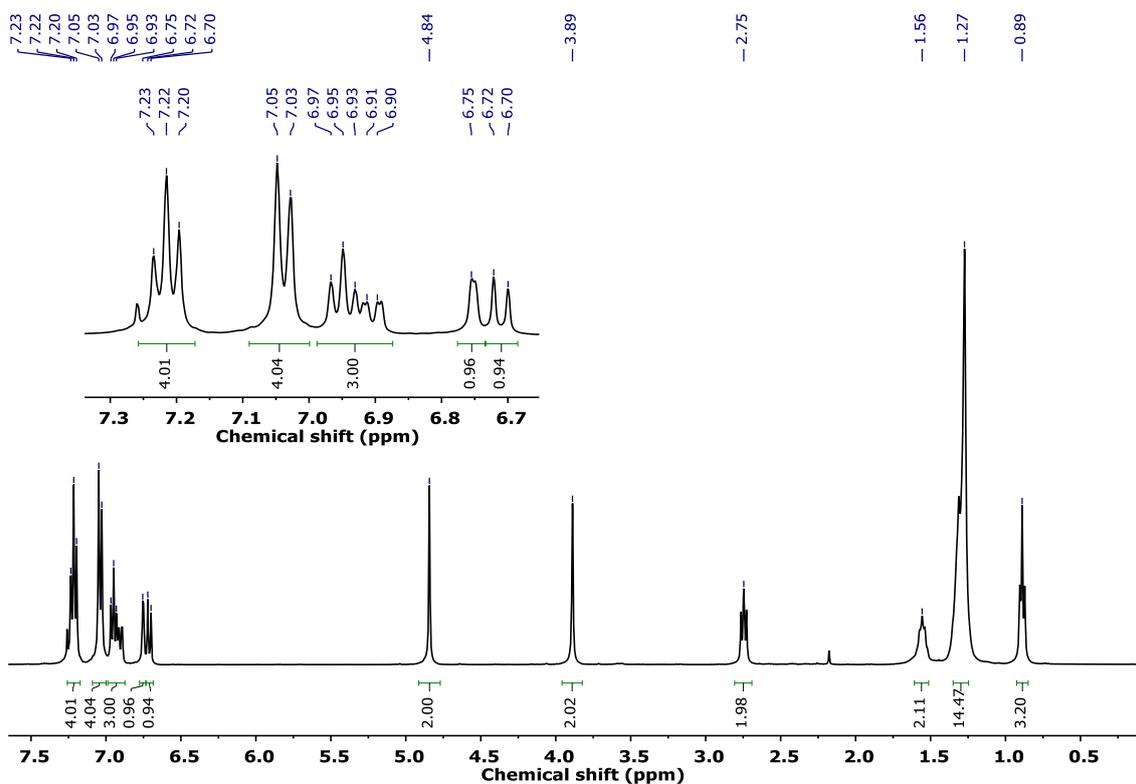
Termograma DSC



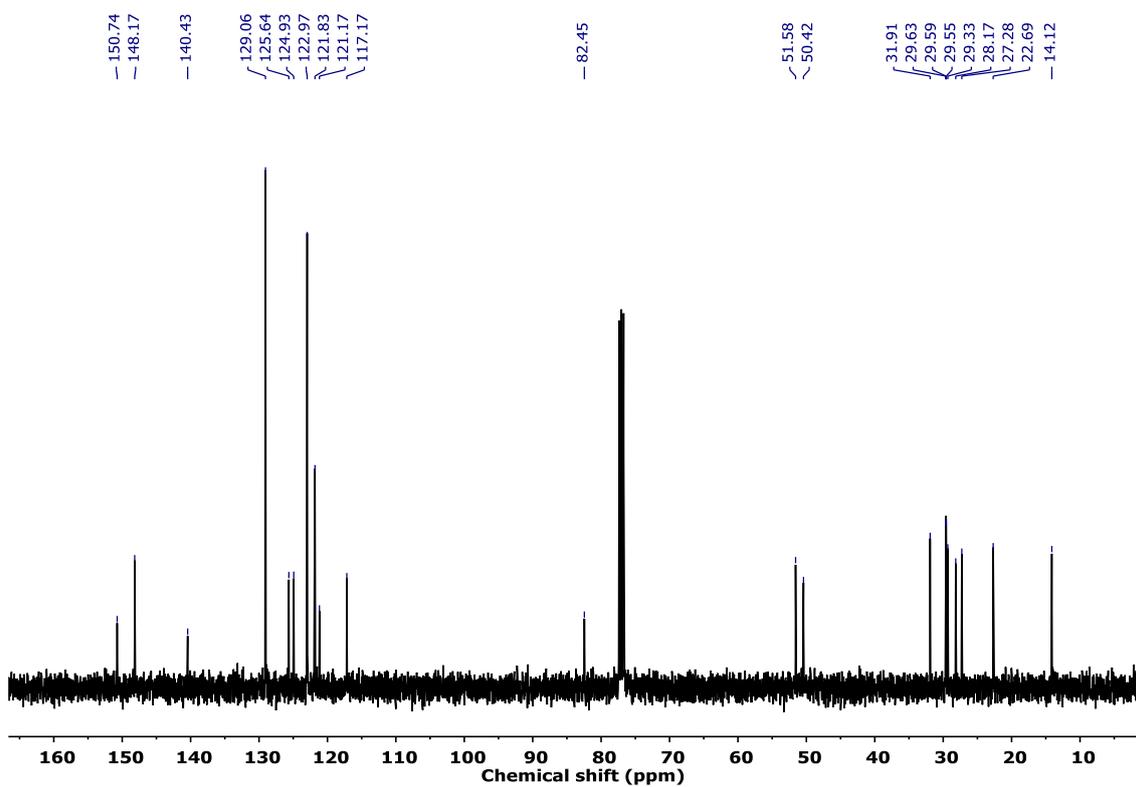
3-decil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (10CBzxTPA)



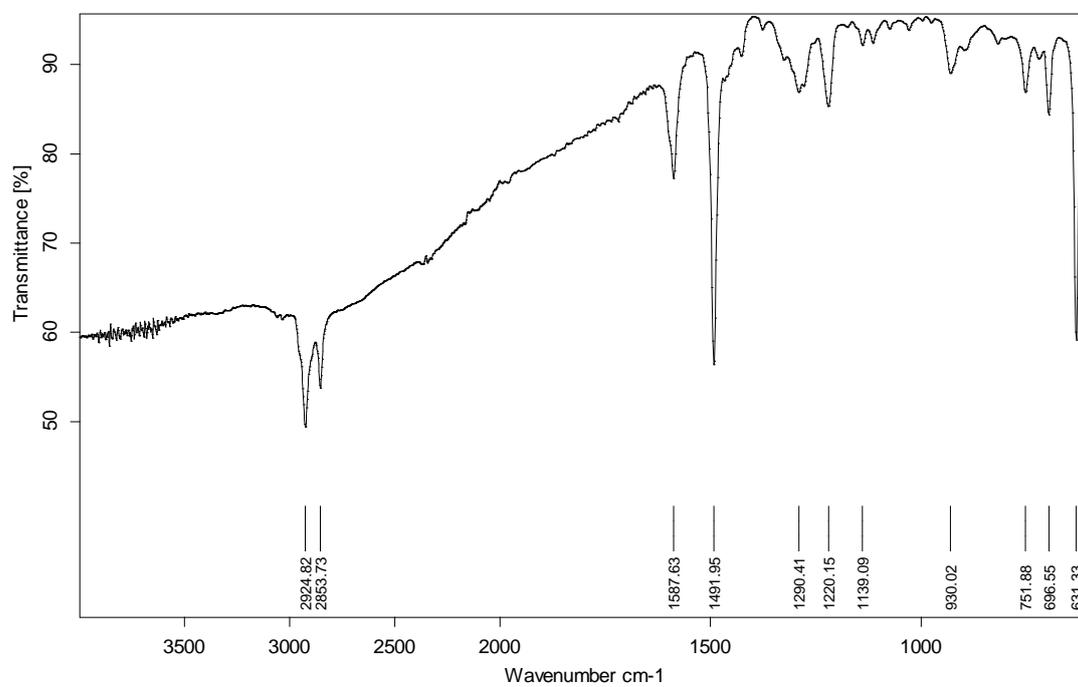
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz)



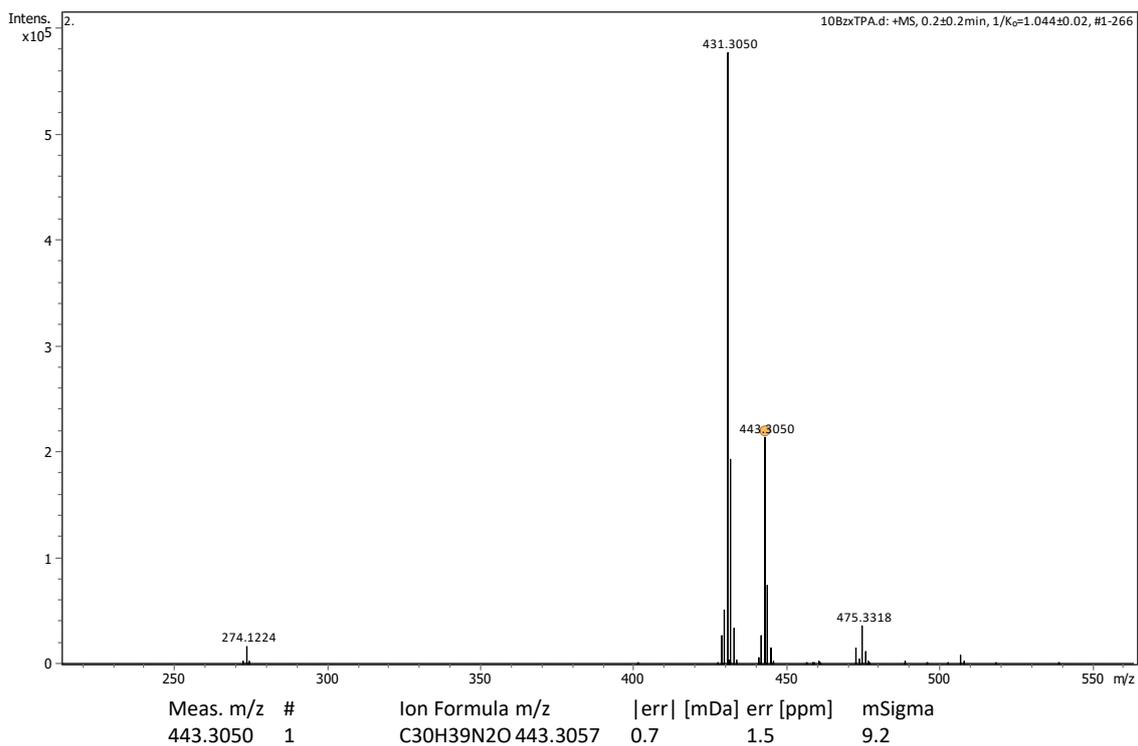
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



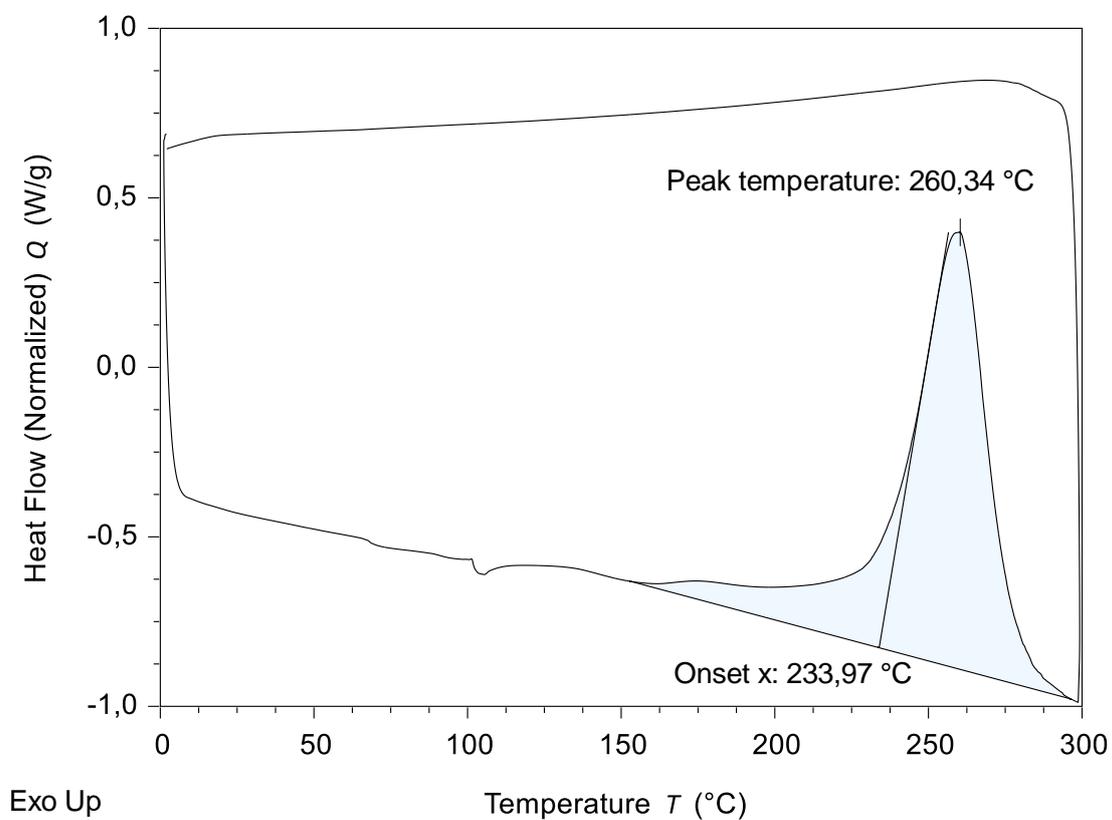
FT-IR (ATR, cm^{-1})



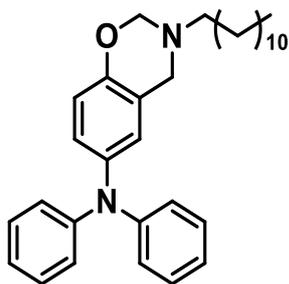
HR-ESI-MS (m/z)



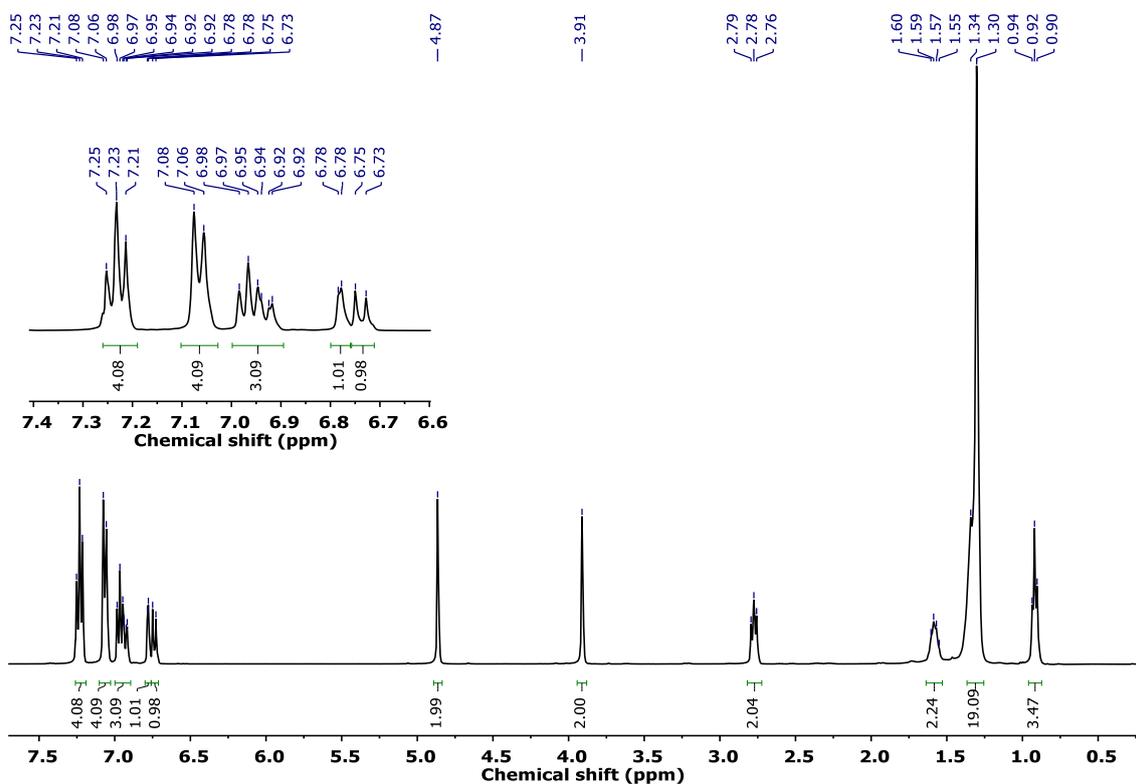
Termograma DSC



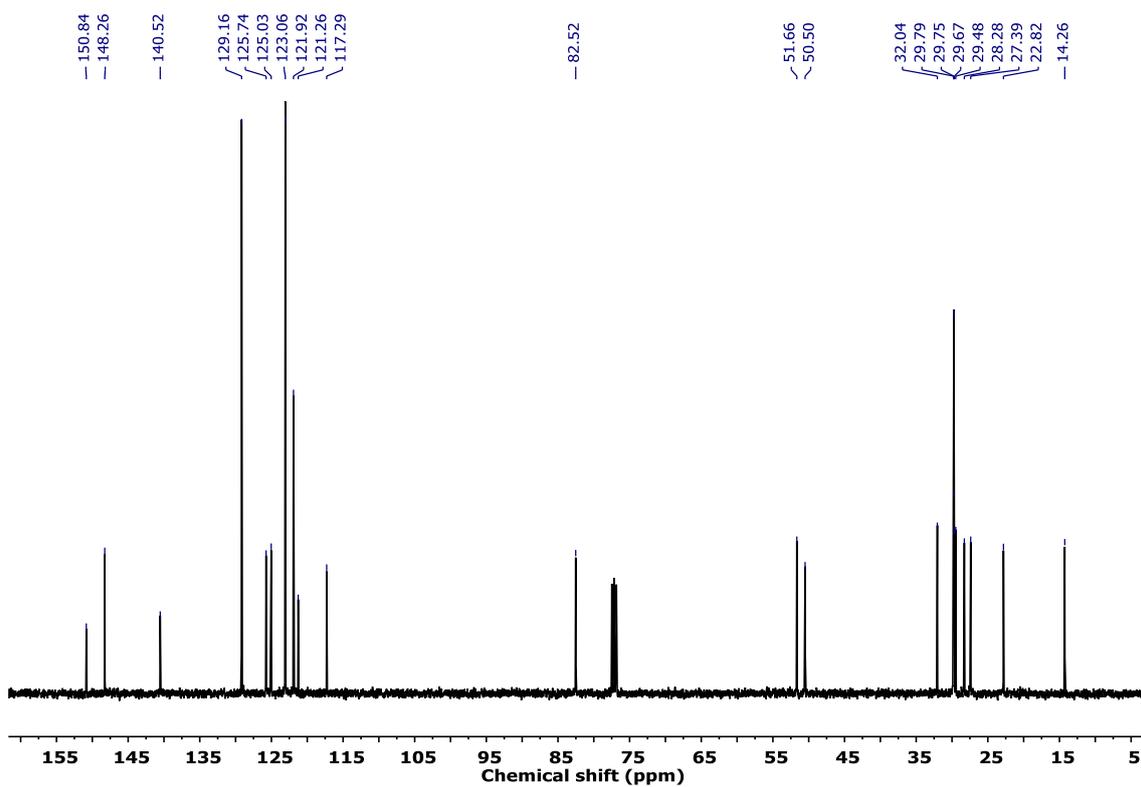
3-dodecil-N,N-difenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (12CBzxTPA)



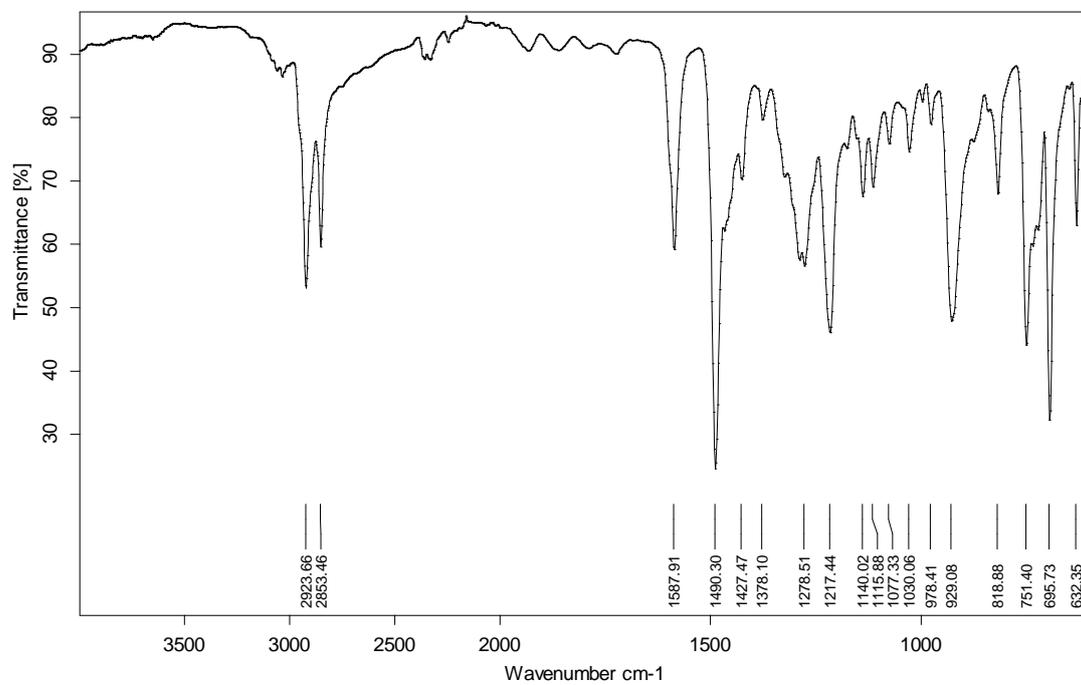
^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz)



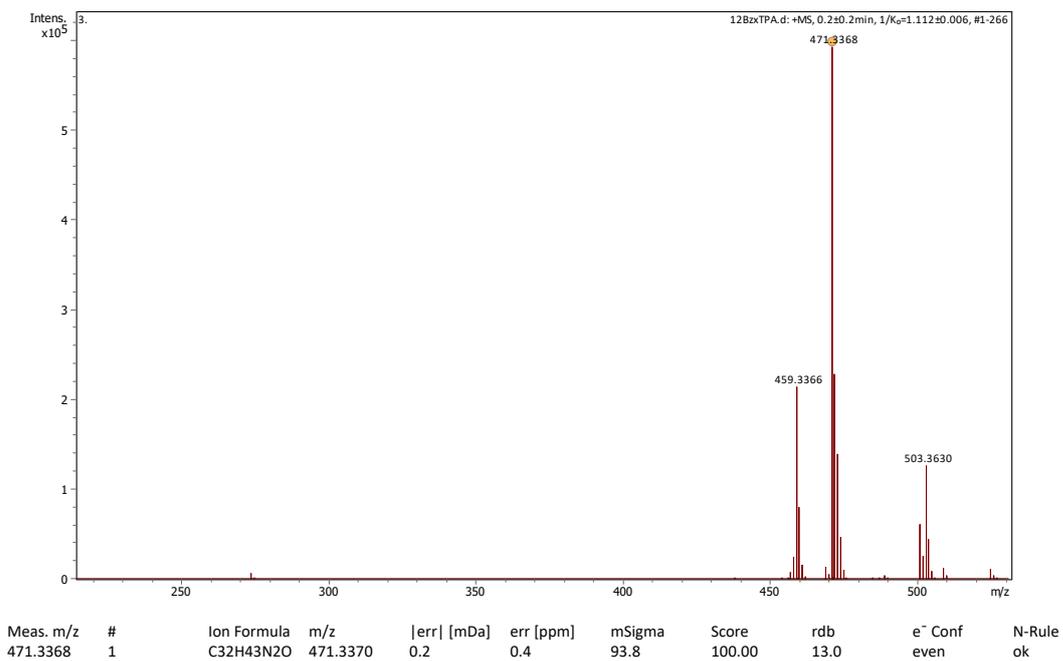
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz)



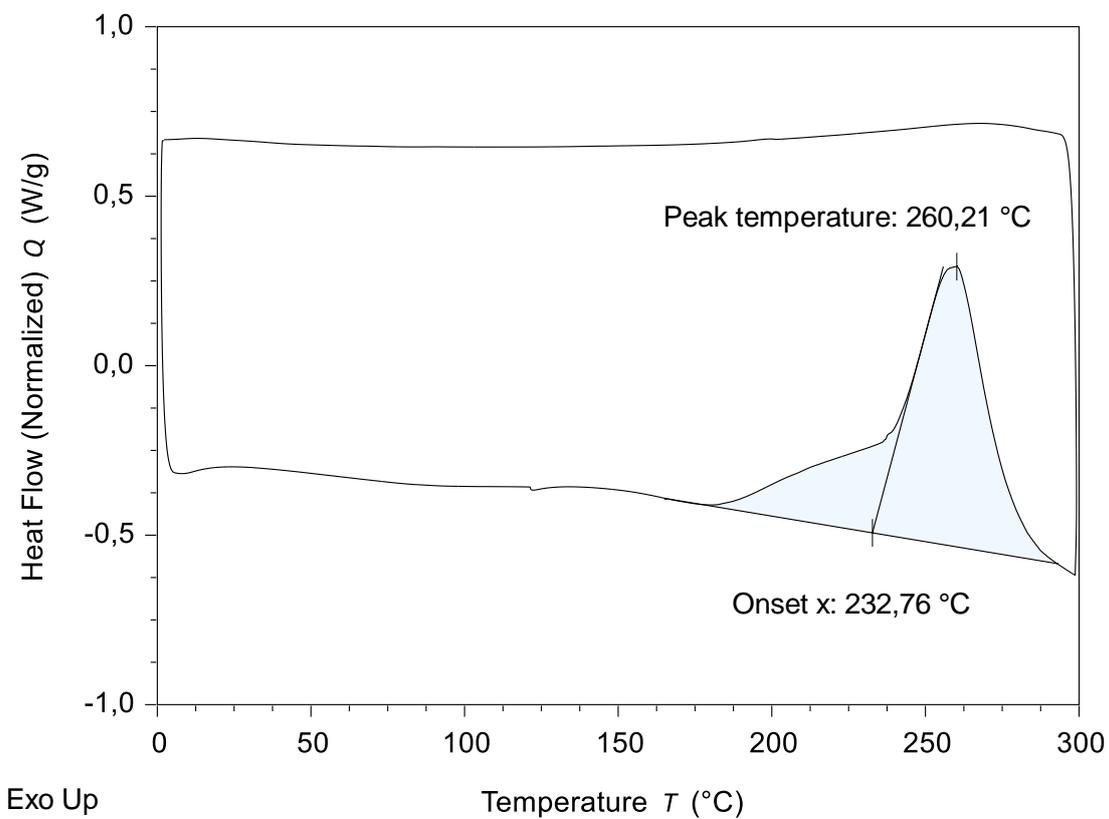
FT-IR (ATR, cm^{-1})



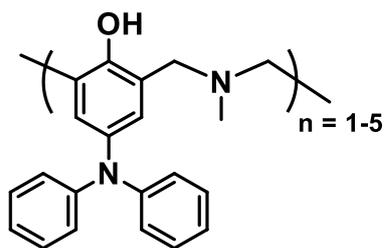
HR-ESI-MS (m/z)



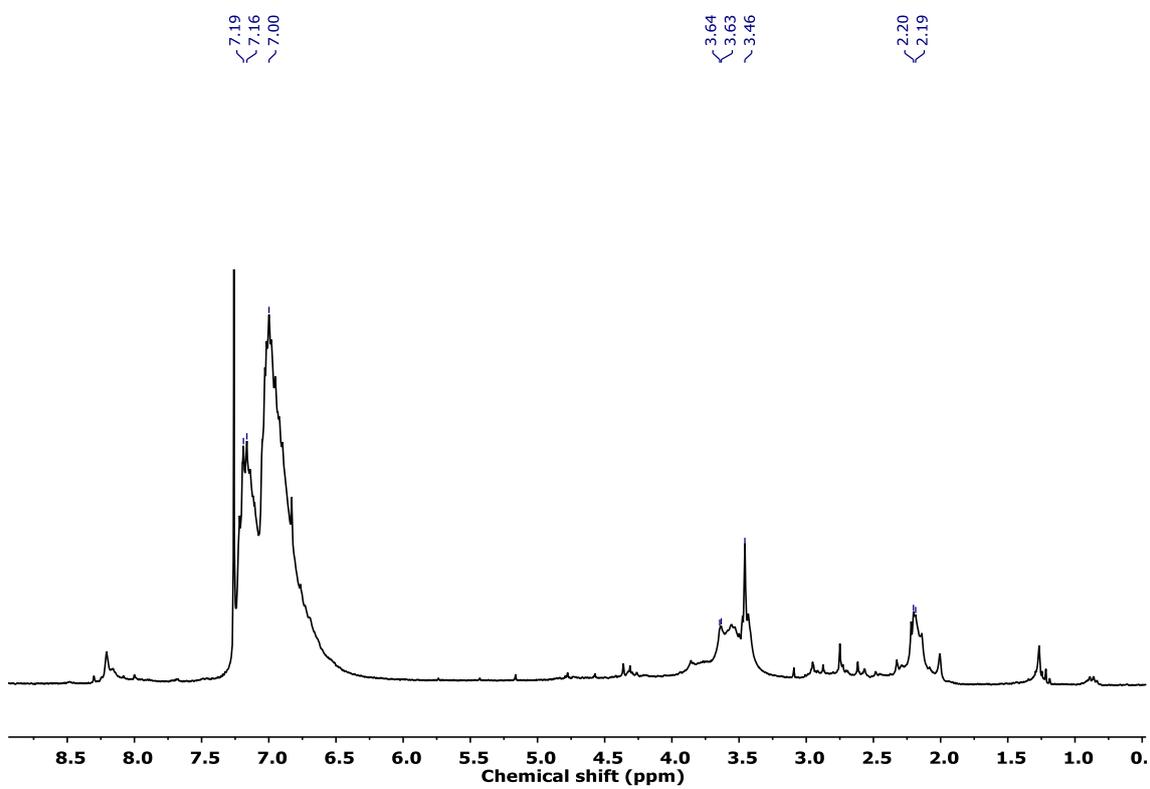
Termograma DSC



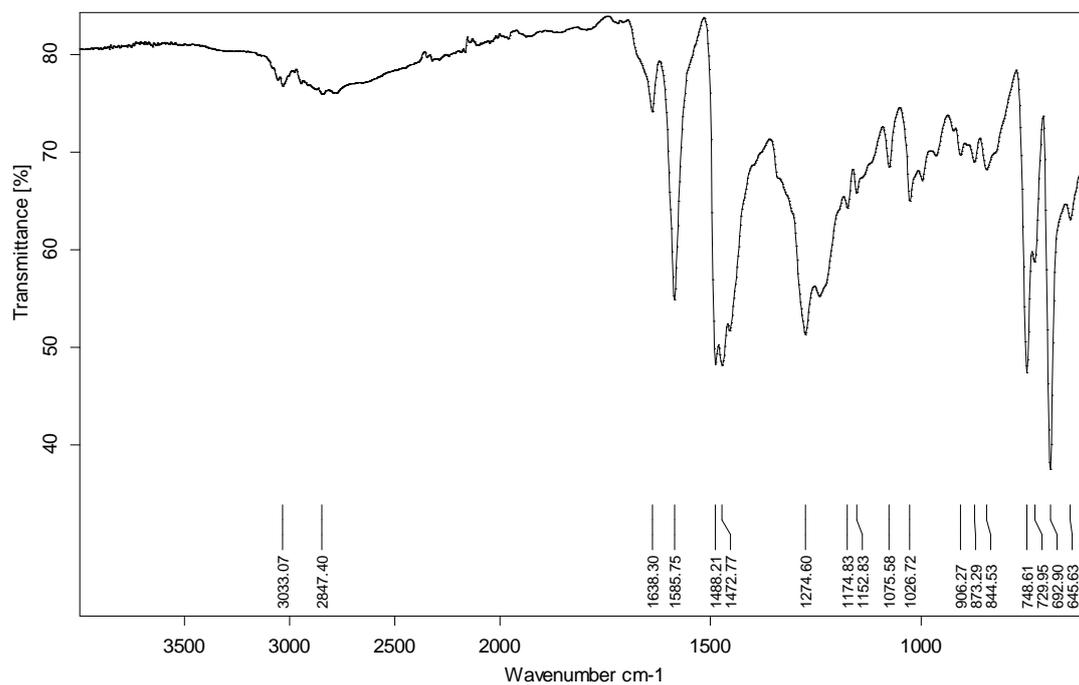
Polibenzoxazina PBzxTPA



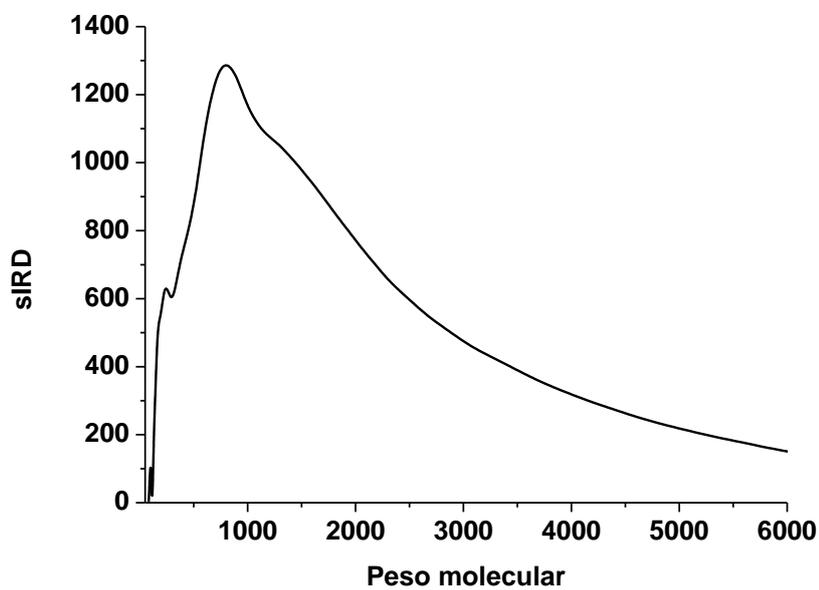
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



FT-IR (ATR, cm⁻¹)

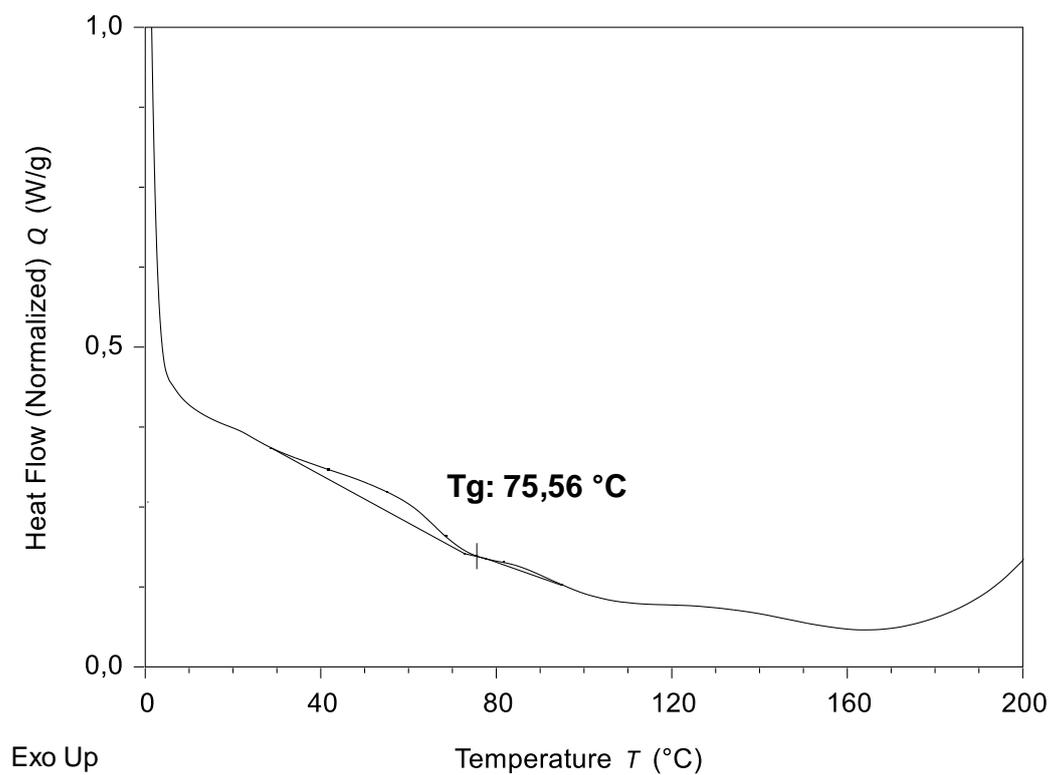


Elugrama DSC

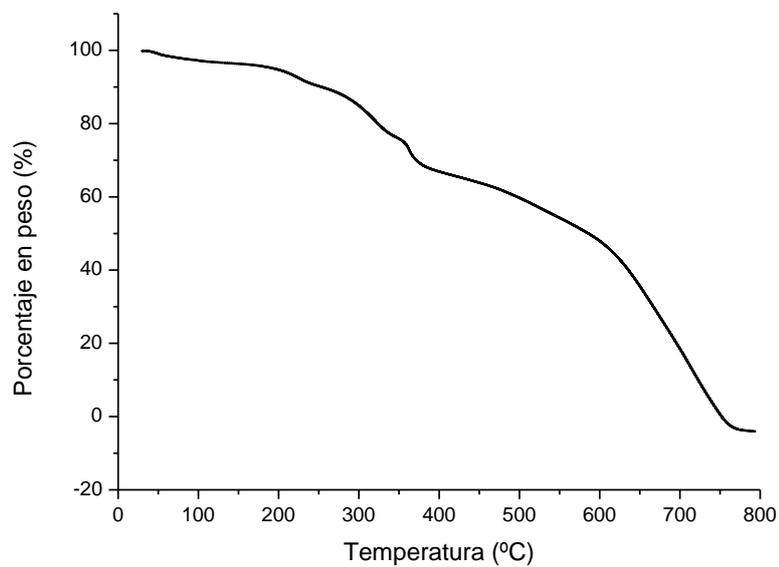


Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
1551	2510	1.61758

Termograma DSC

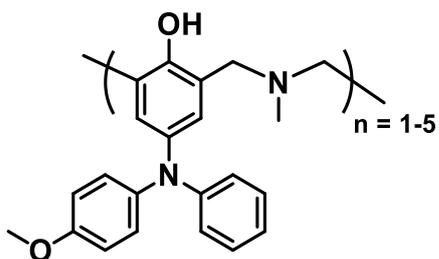


Termograma TGA

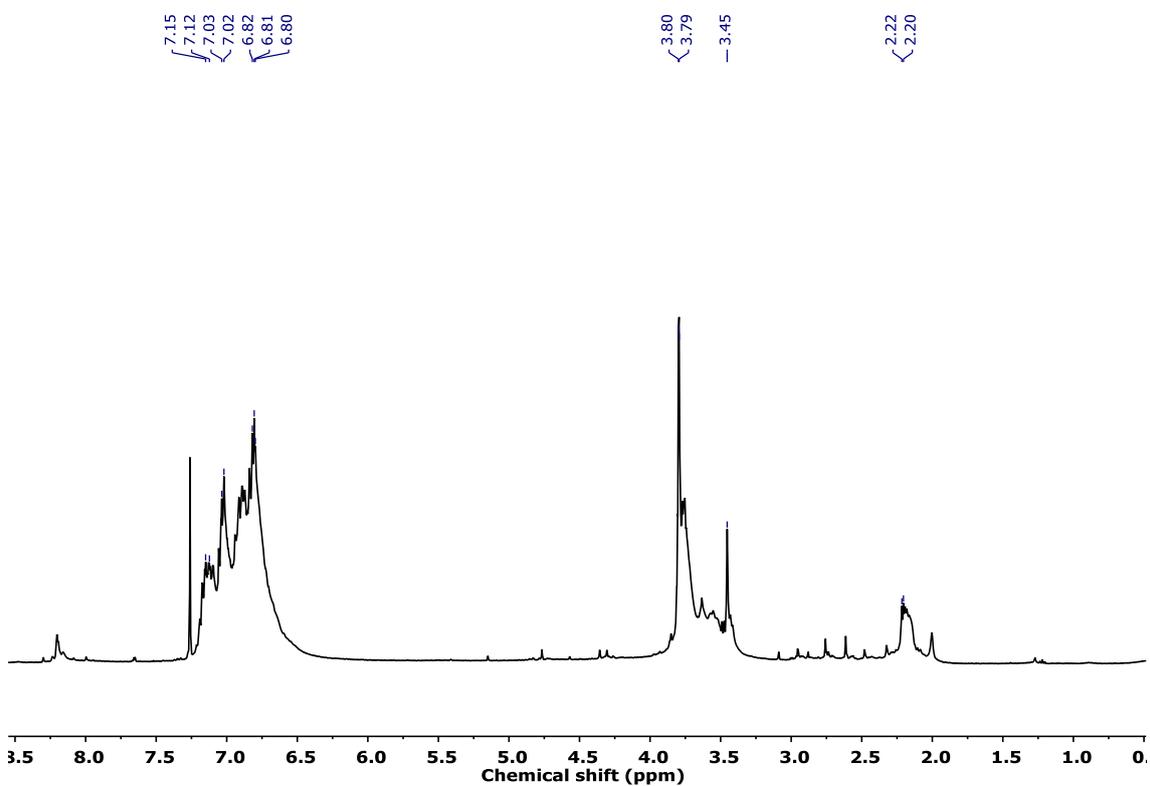


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
194 °C	251 °C

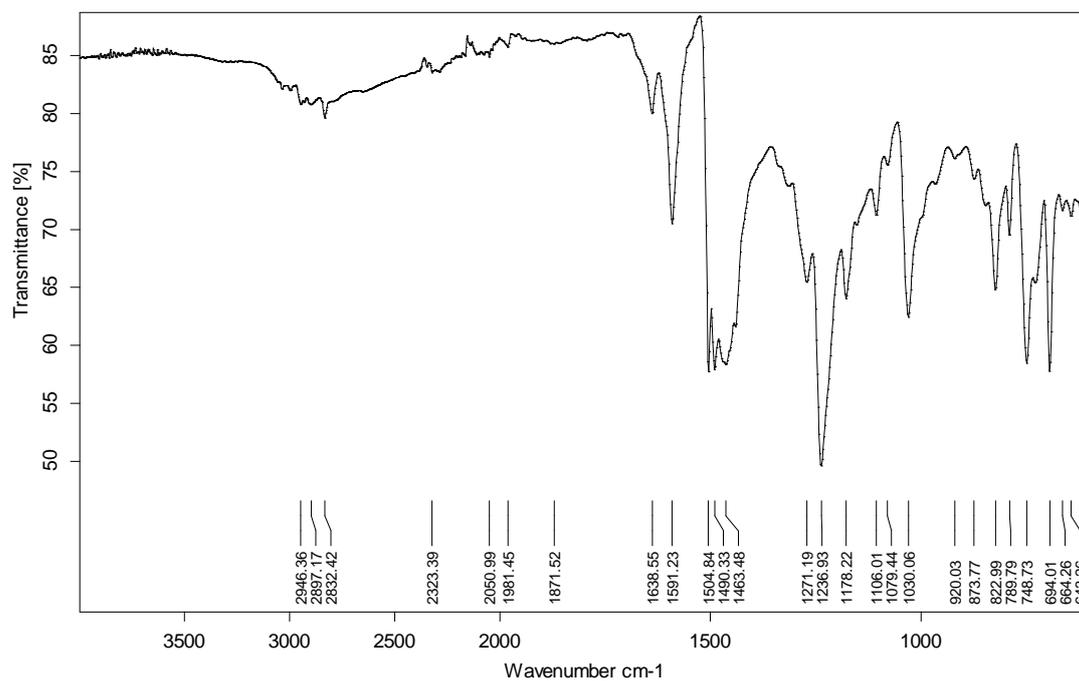
Polibenzoxazina PBzxTPAOMe



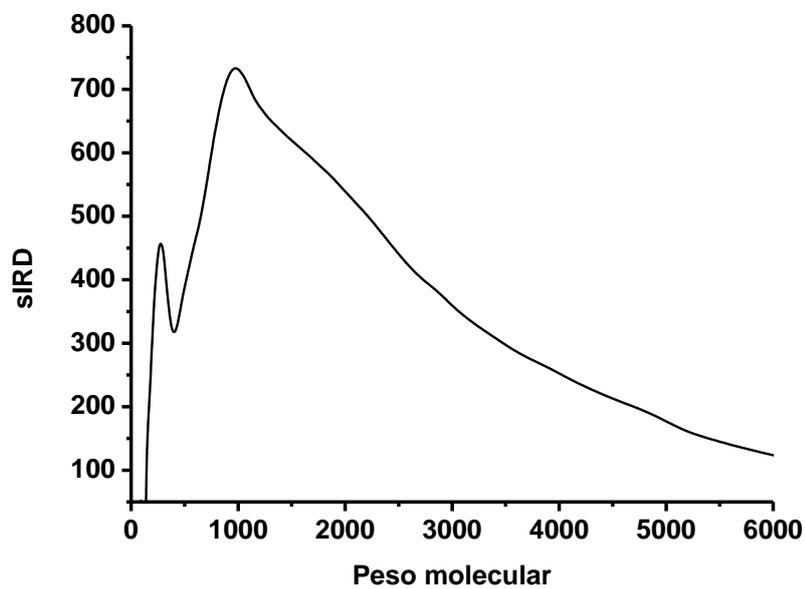
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz)



FT-IR (ATR, cm⁻¹)

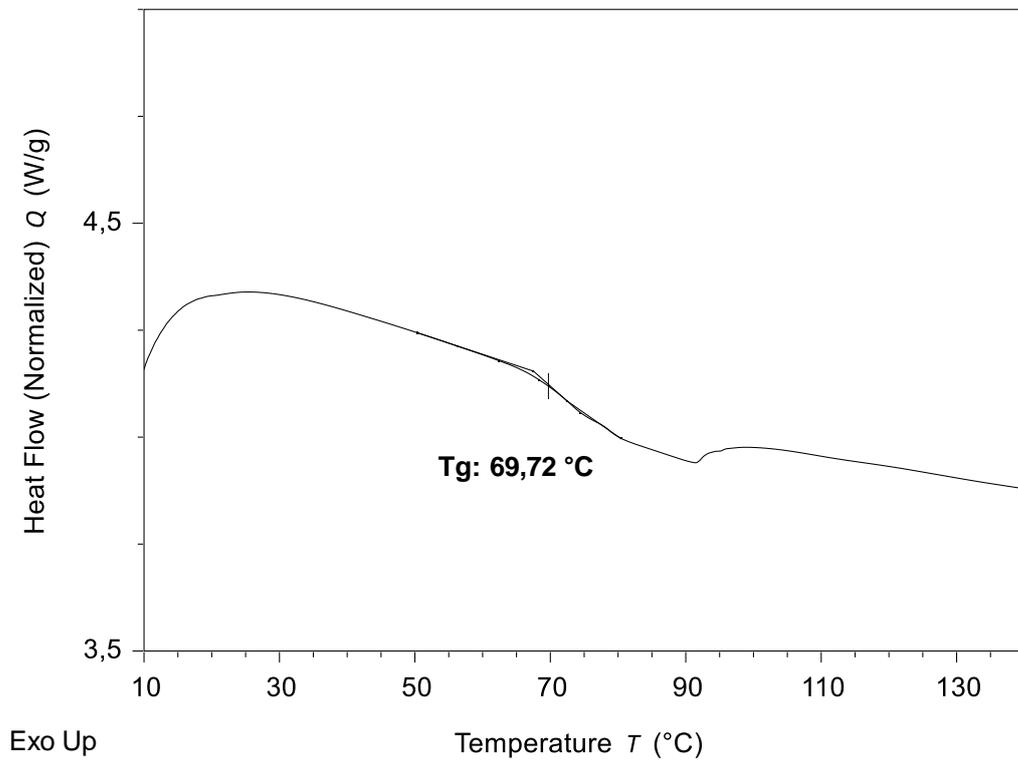


Elugrama DSC

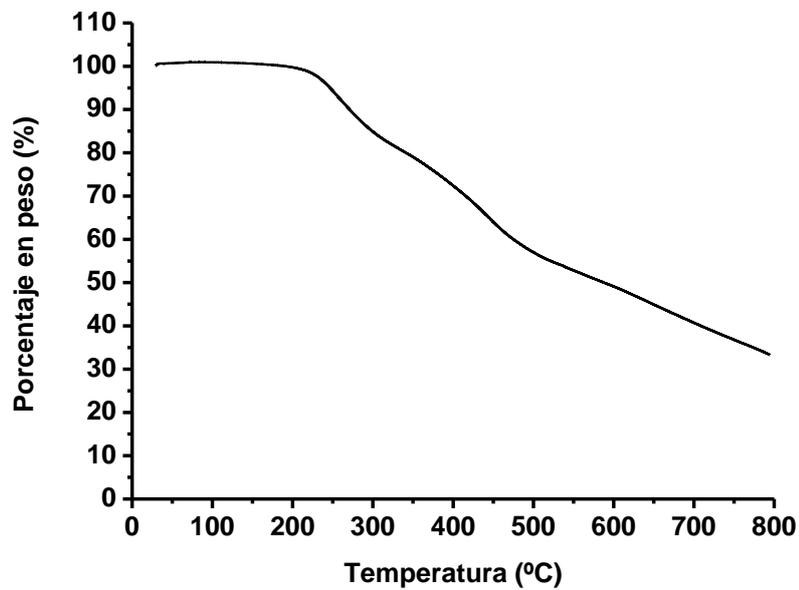


Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
2191	3923	1.7906

Termograma DSC

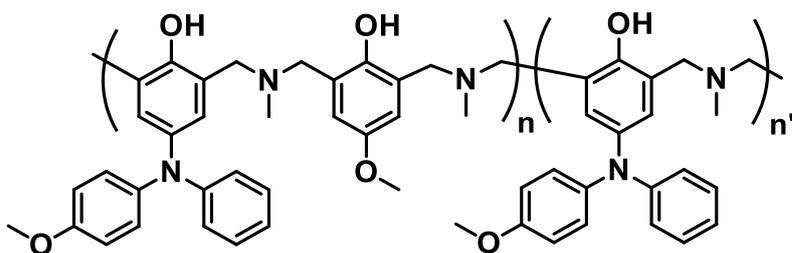


Termograma TGA

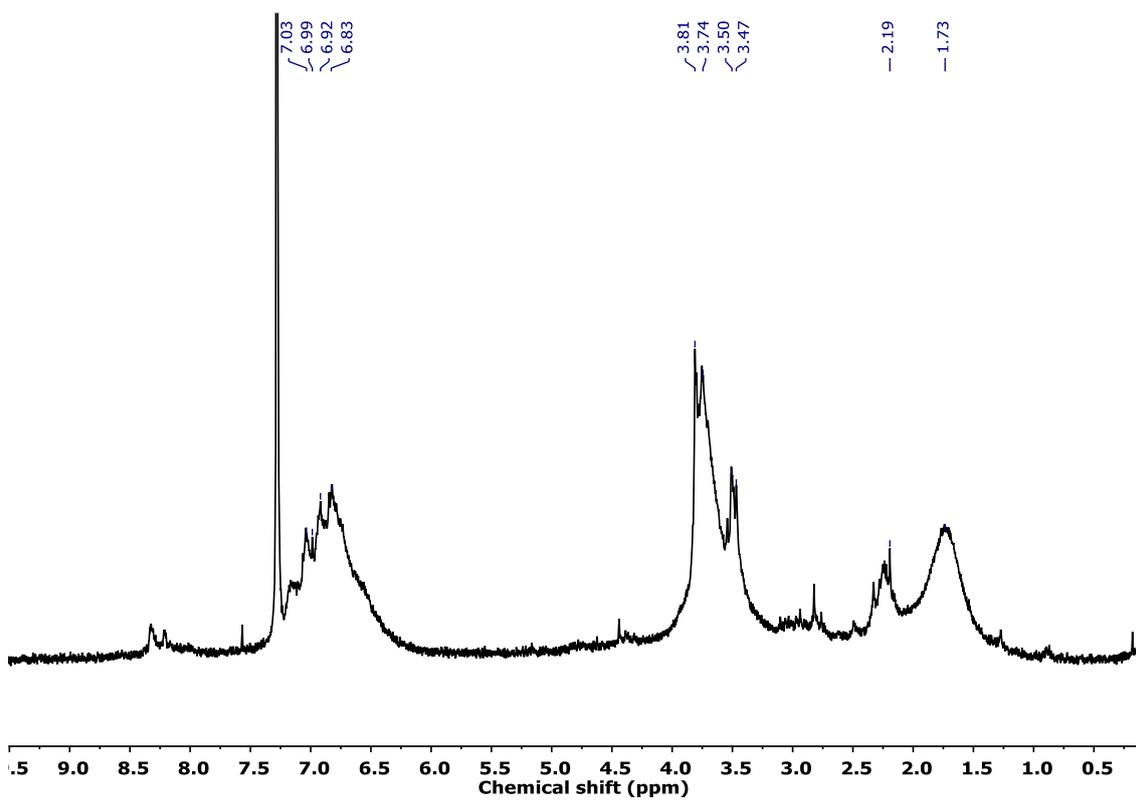


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
246 °C	268 °C

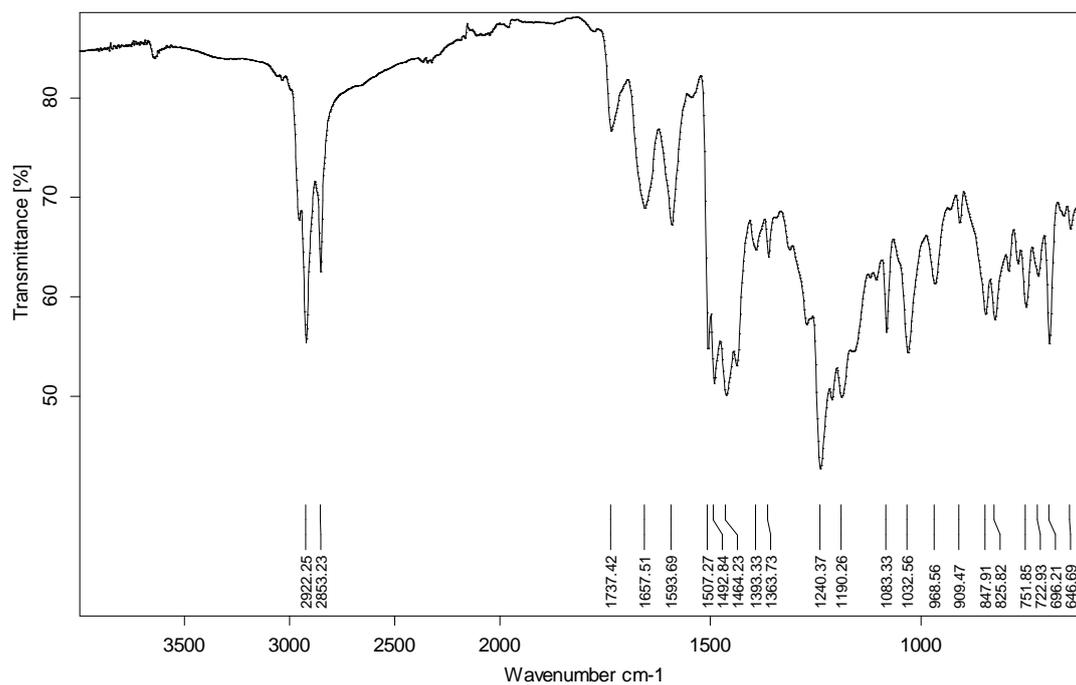
Polibenzoxazina CoPBzxOMe



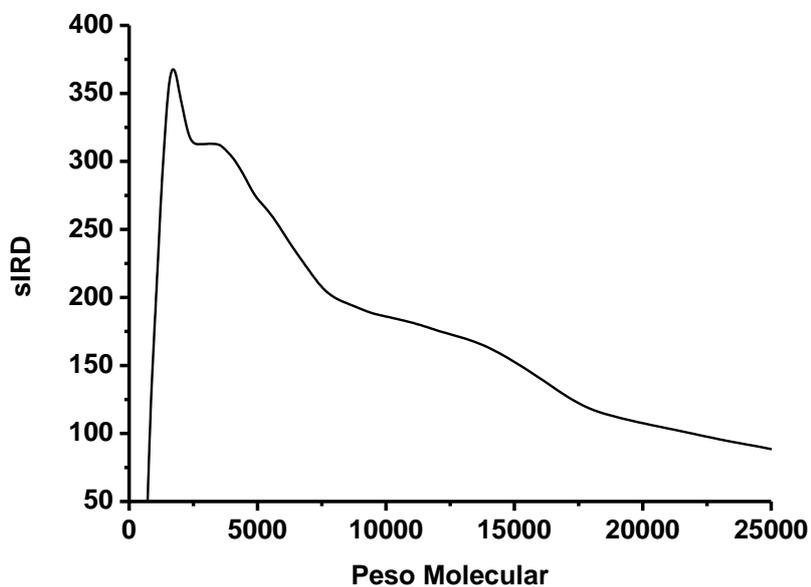
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 360 MHz)



FT-IR (ATR, cm⁻¹)

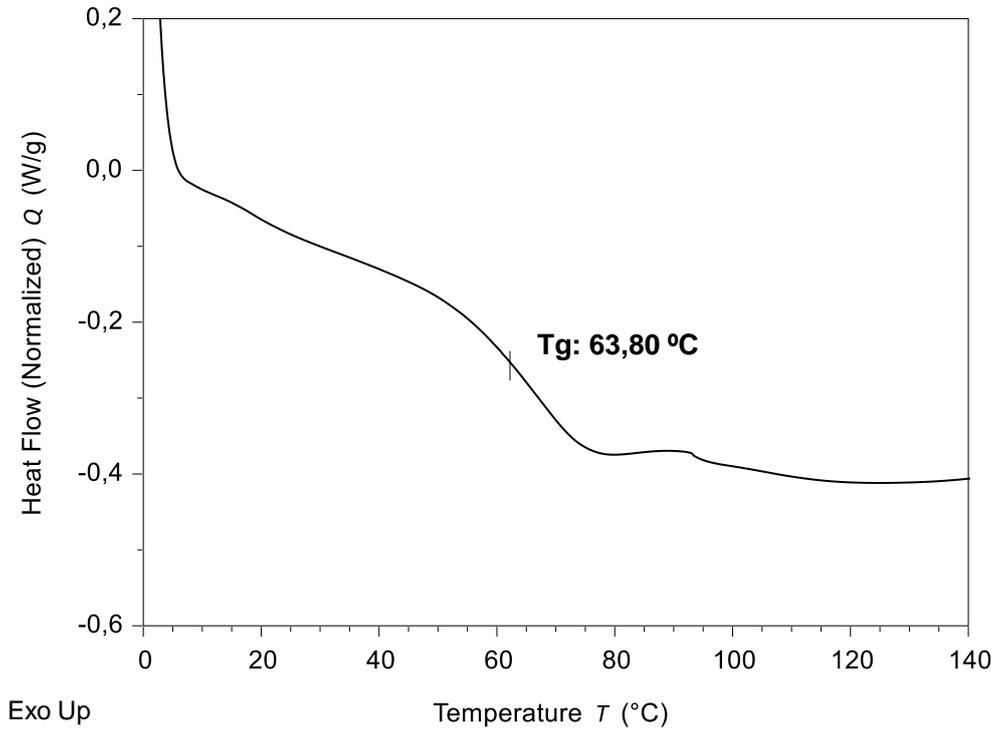


Elugrama DSC

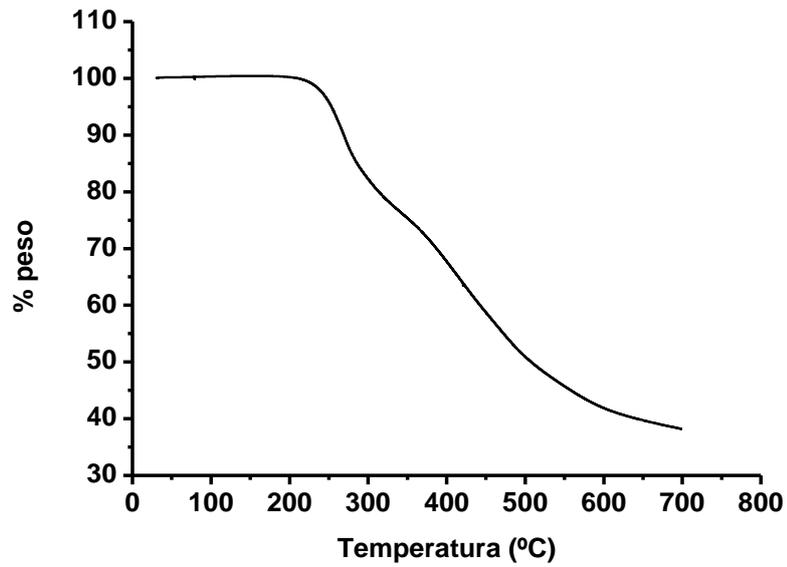


Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
2805	10980	3.9138

Termograma DSC

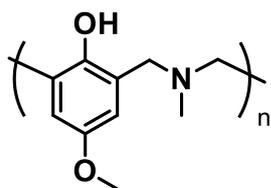


Termograma TGA

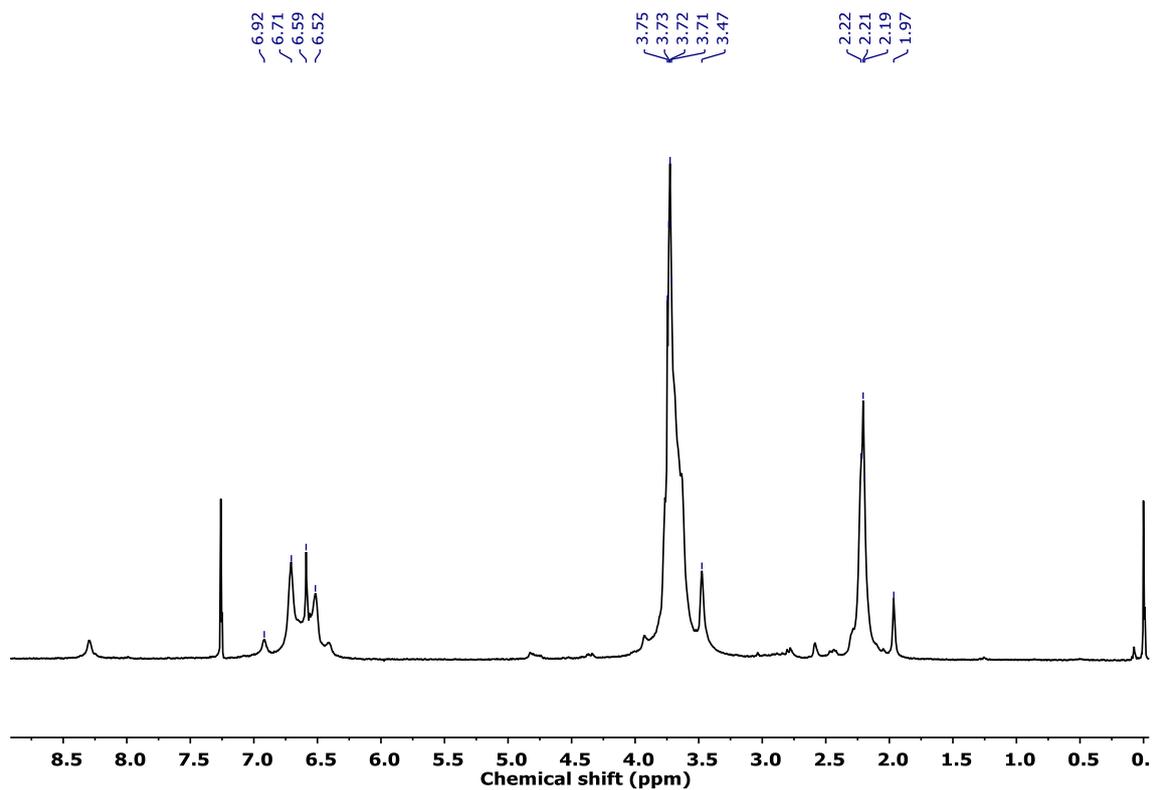


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
253 °C	269 °C

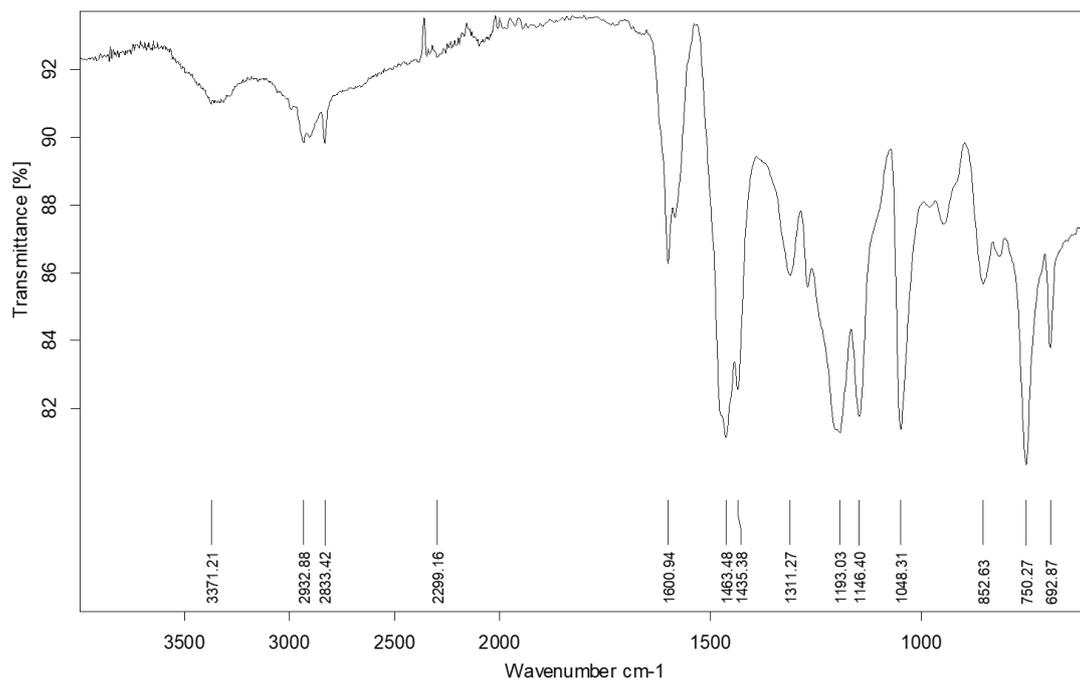
Polibenzoxazina PBzxOMe



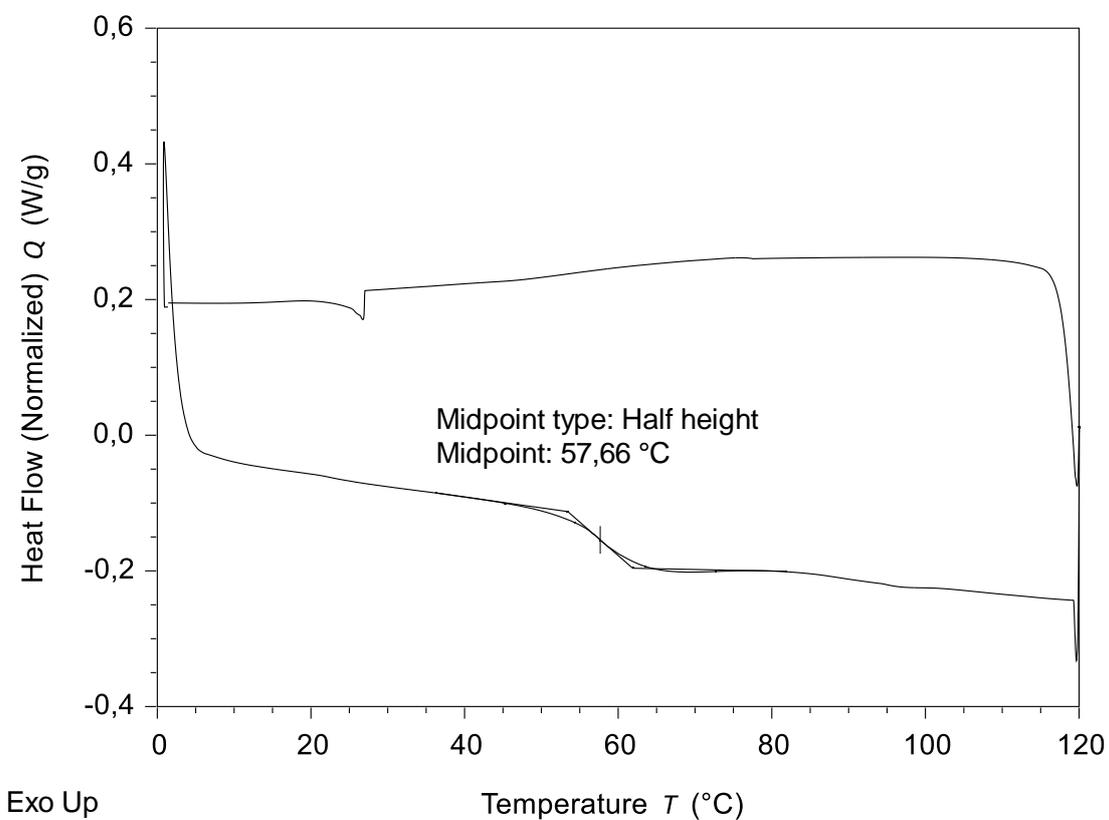
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



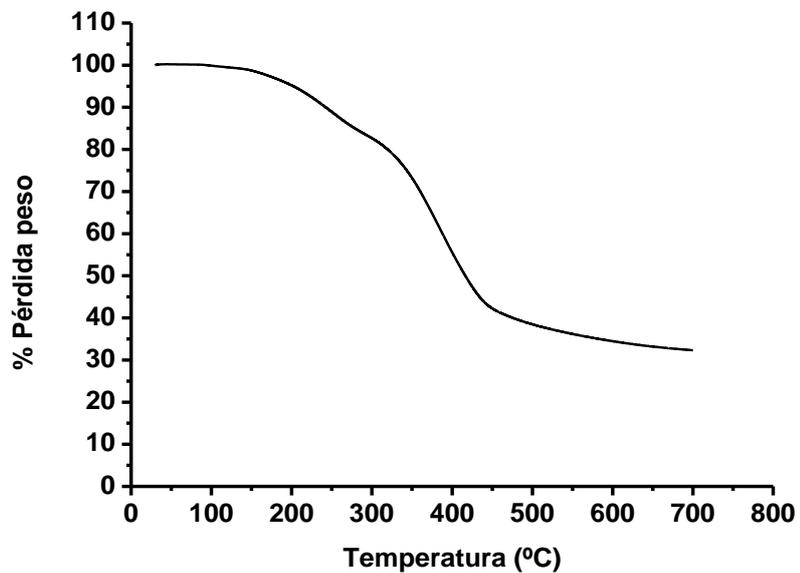
FT-IR (ATR, cm^{-1})



Termograma DSC

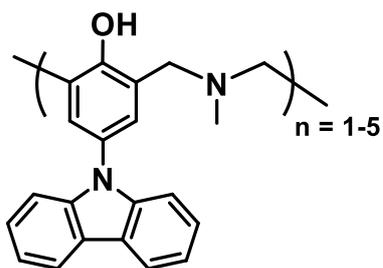


Termograma TGA

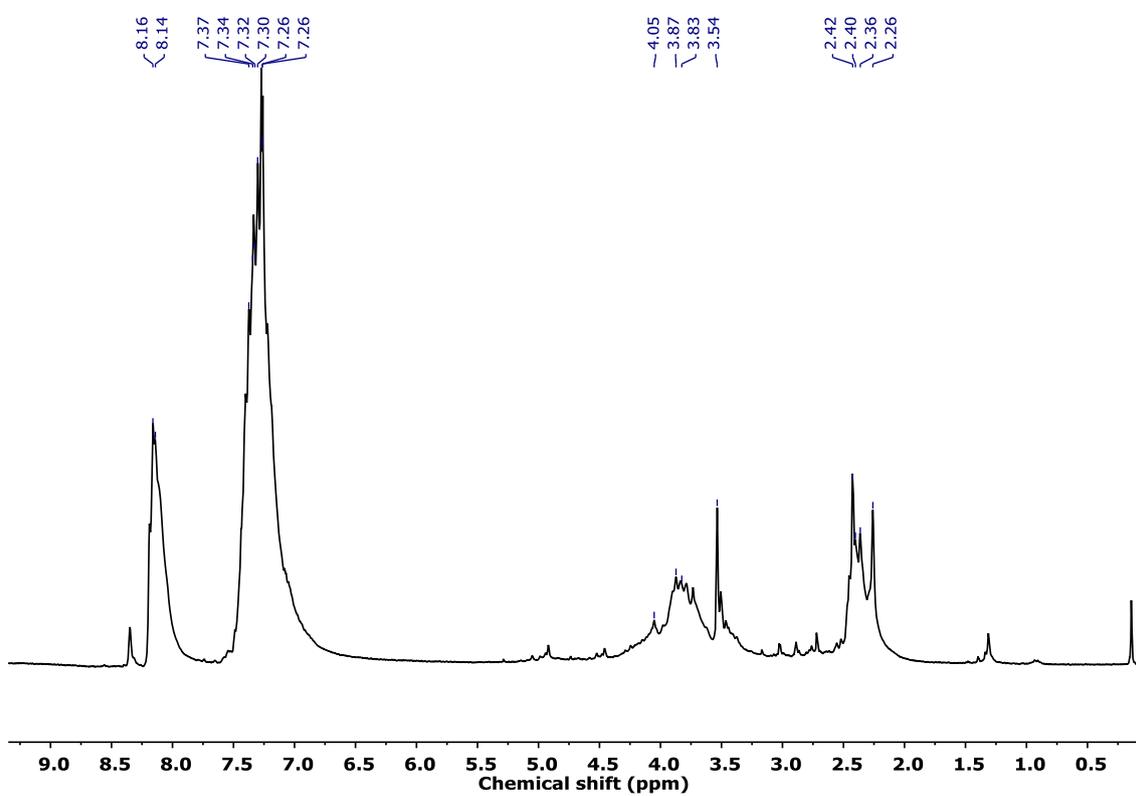


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
200 °C	243 °C

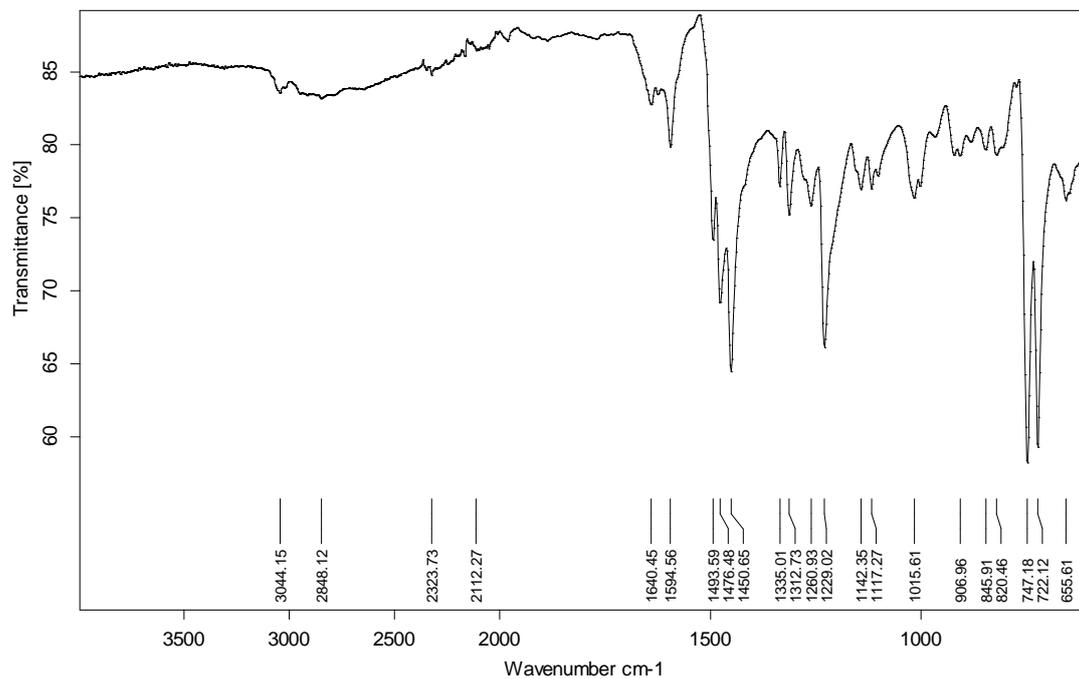
Polibenzoxazina PBzxCbz



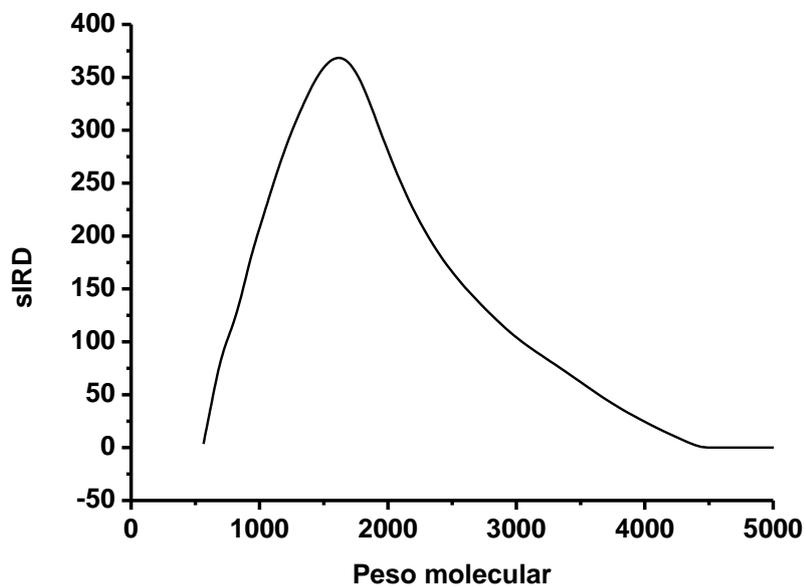
¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz)



FT-IR (ATR, cm⁻¹)

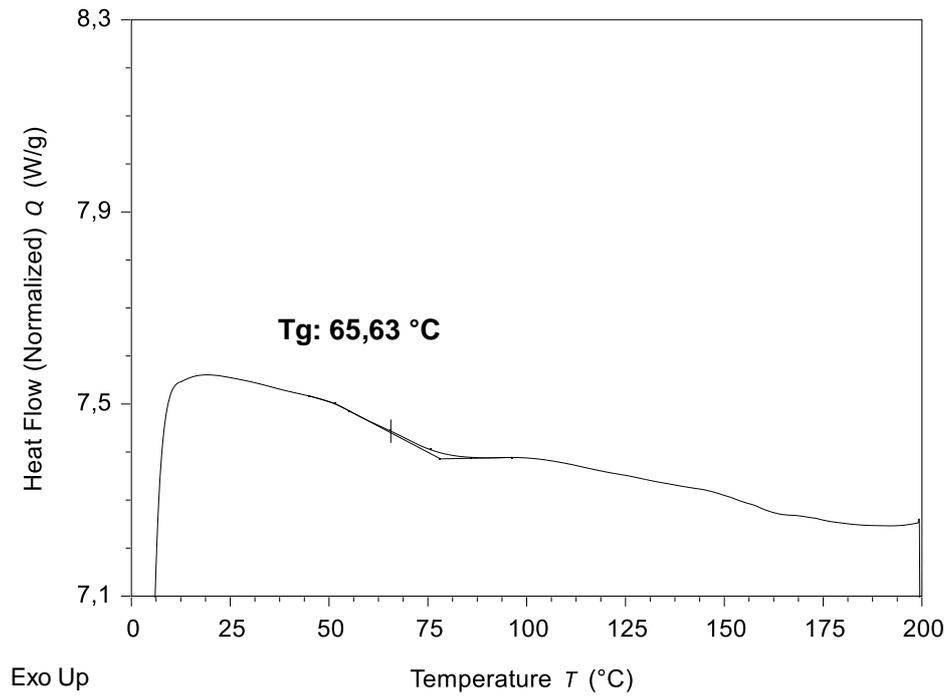


Elugrama DSC

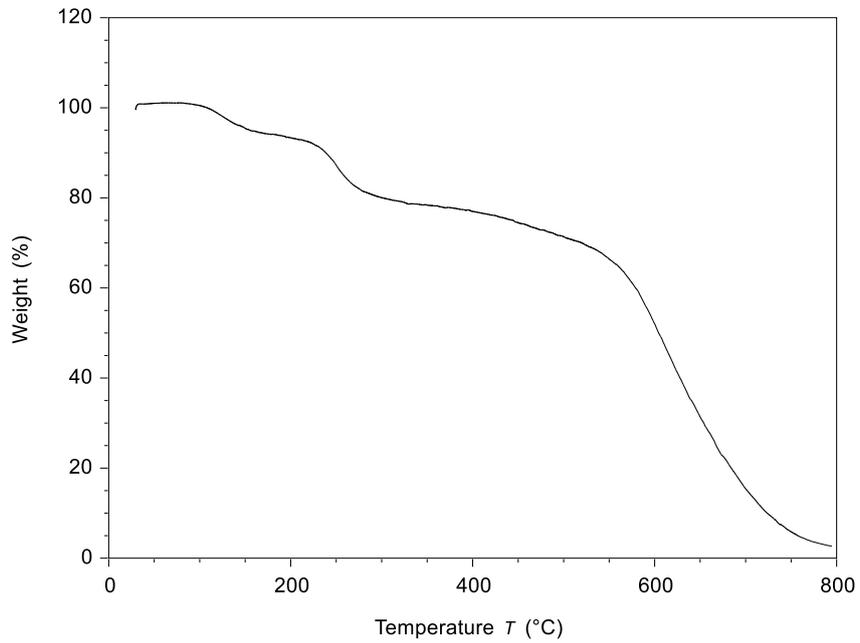


Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
1406	1655	1.1770

Termograma DSC

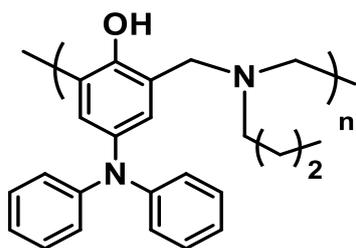


Termograma TGA

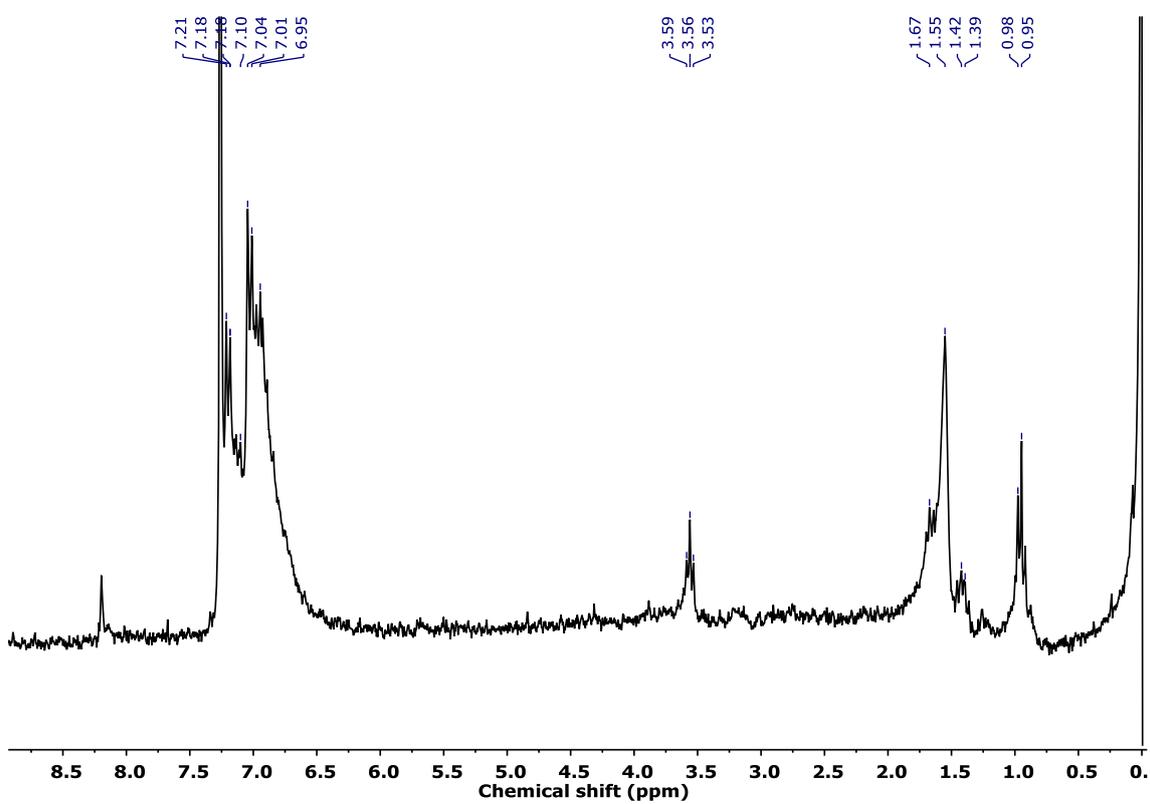


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
154 °C	238 °C

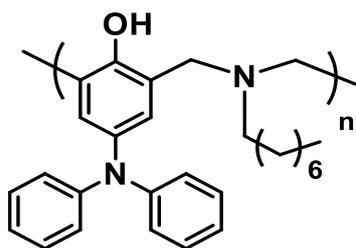
Polibenzoxazina P4CBzxTPA



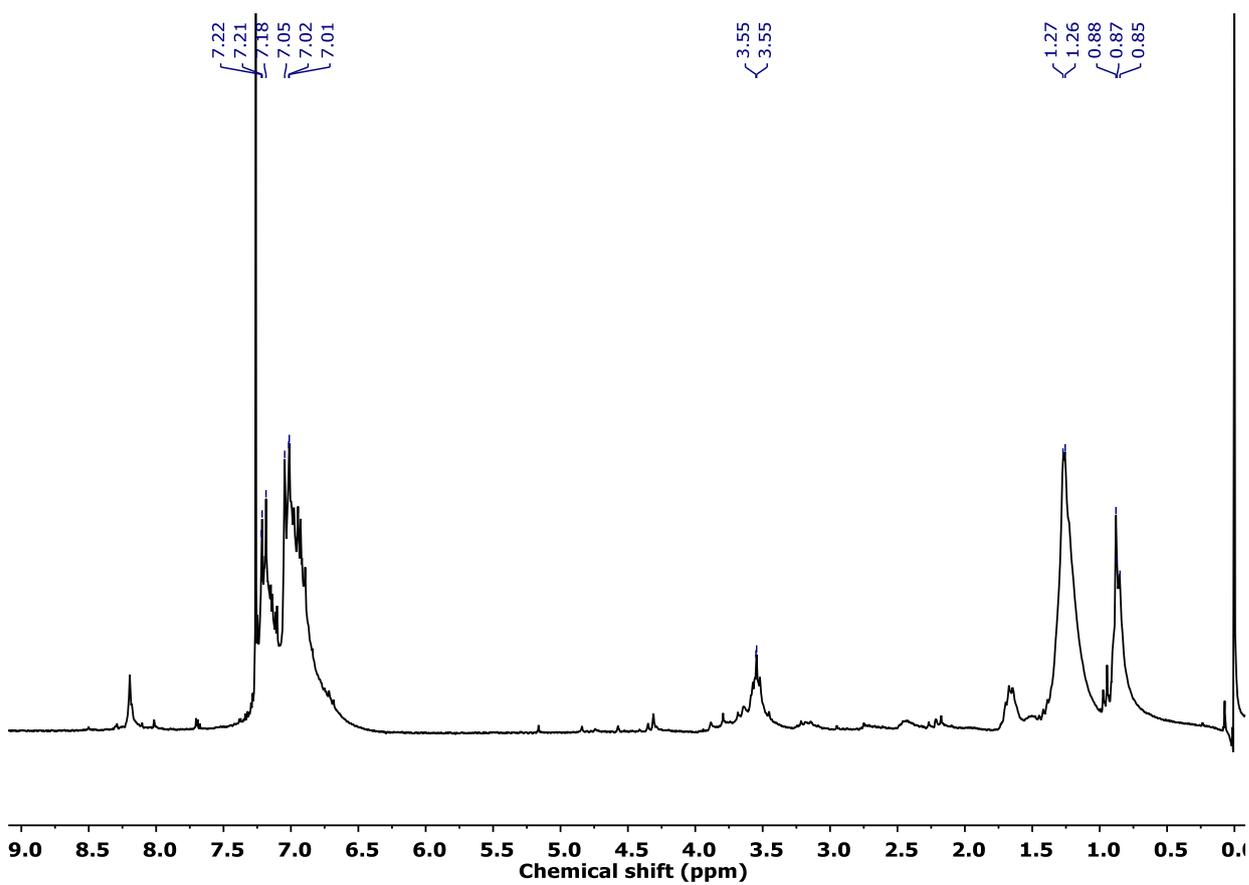
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



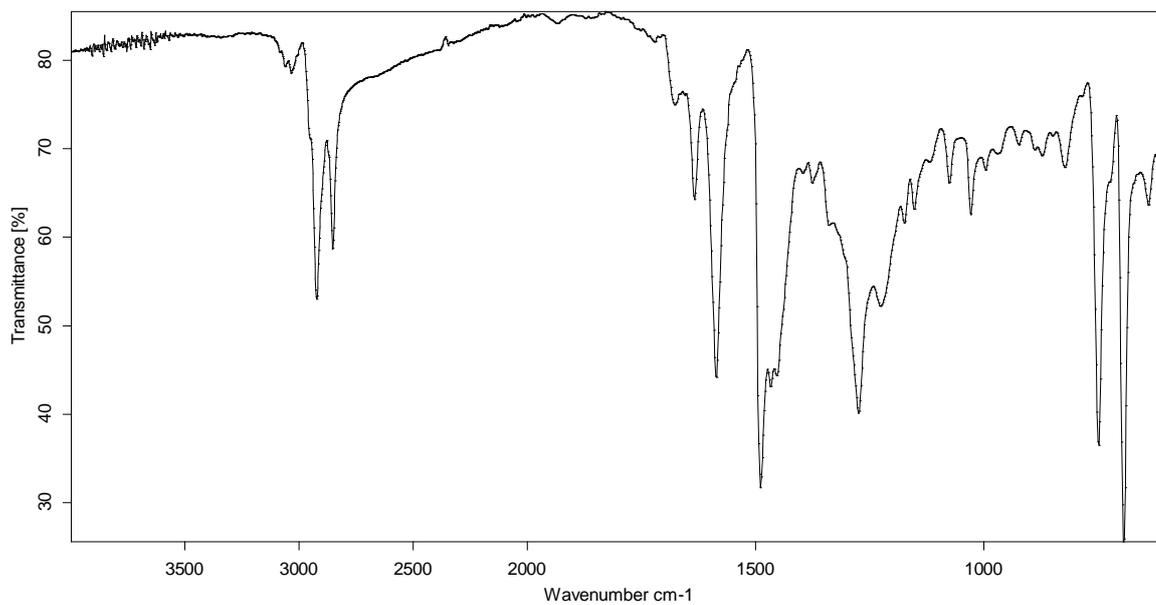
Polibenzoxazina P8CBzxTPA



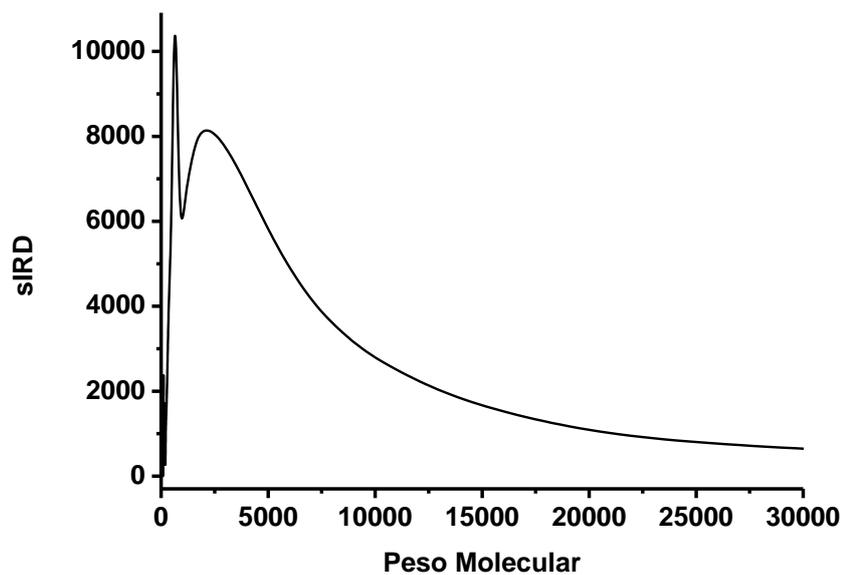
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

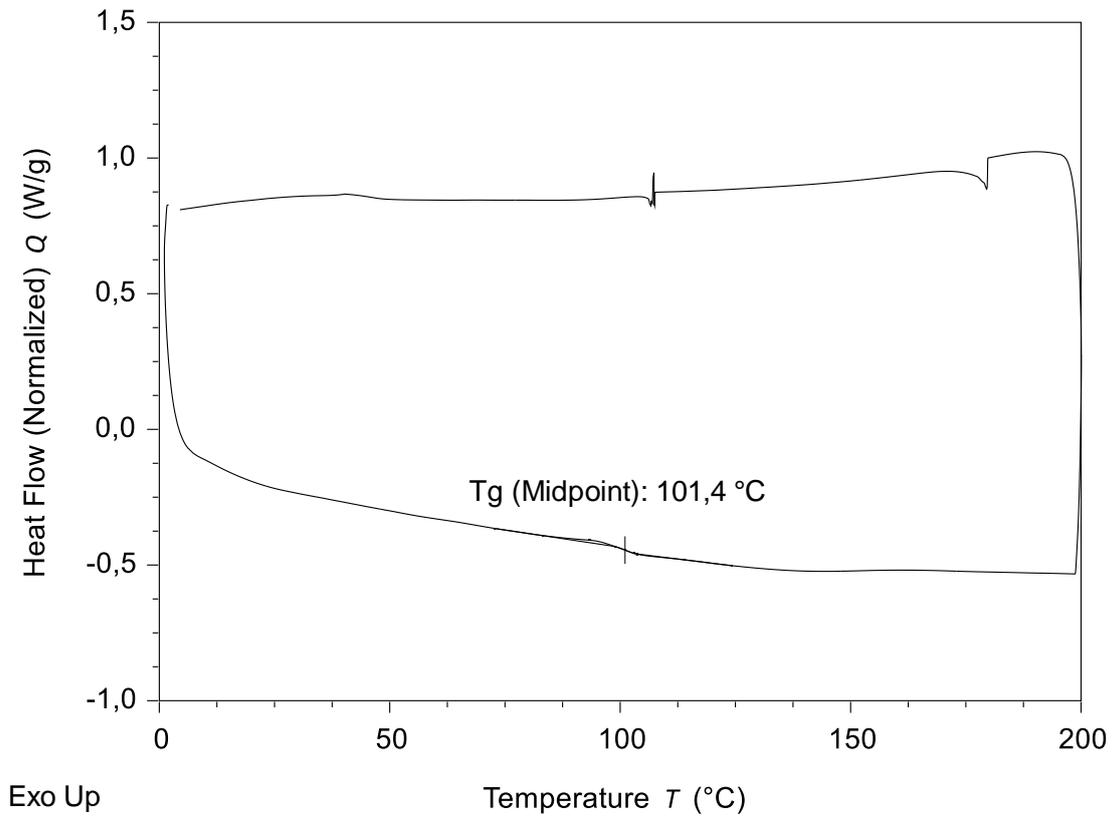


Elugrama DSC

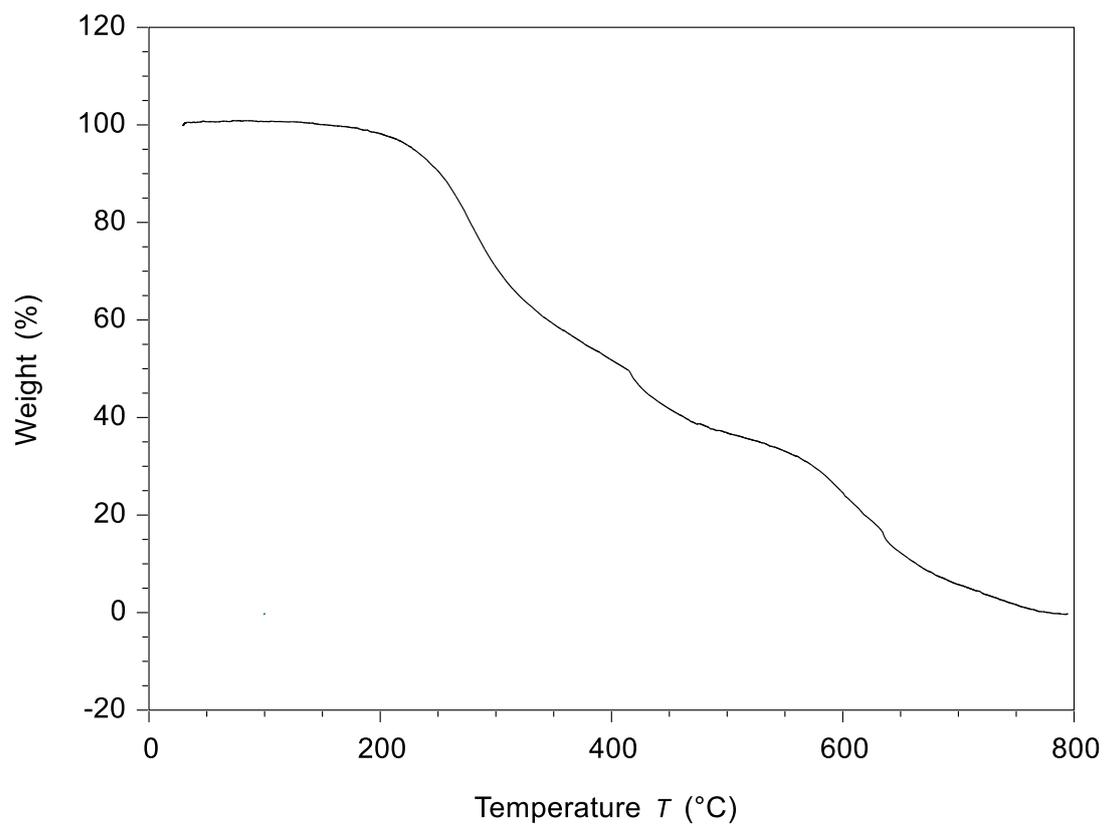


Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
2451	2947	1.2024

Termograma DSC

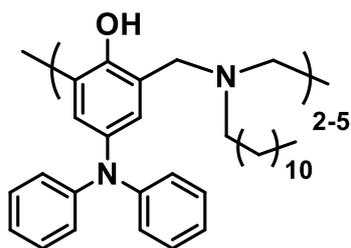


Termograma TGA

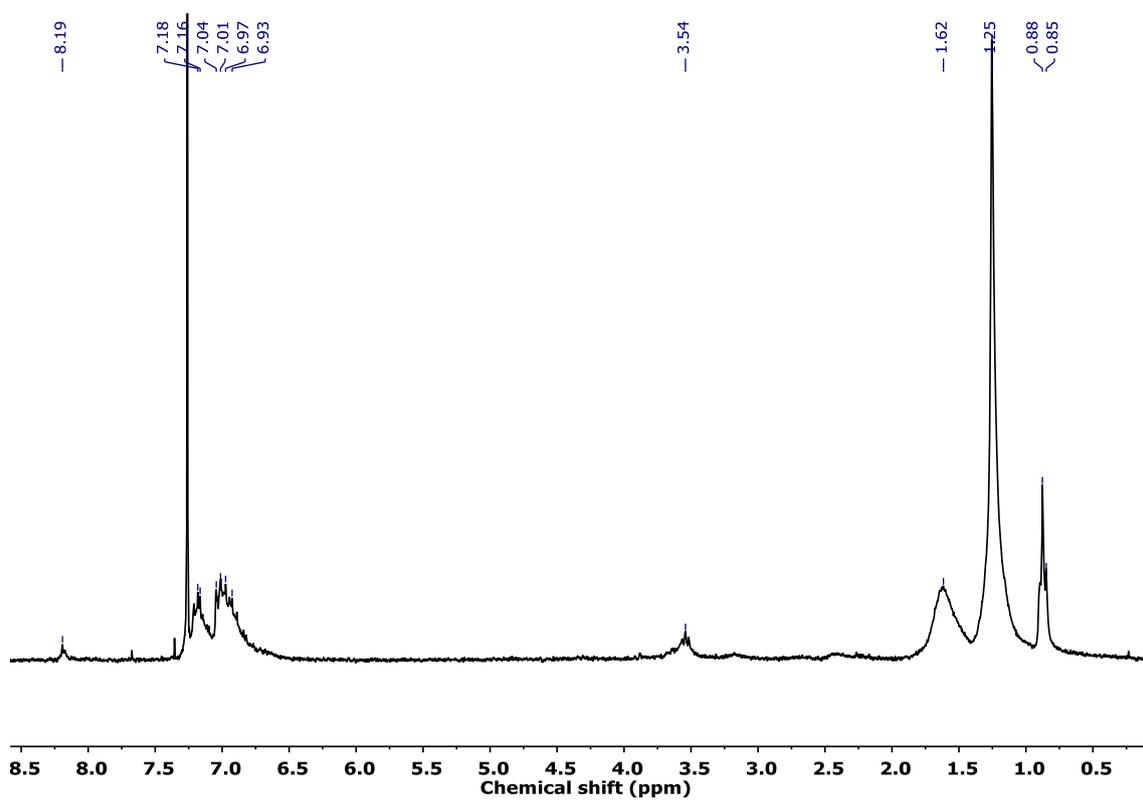


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
229 °C	252 °C

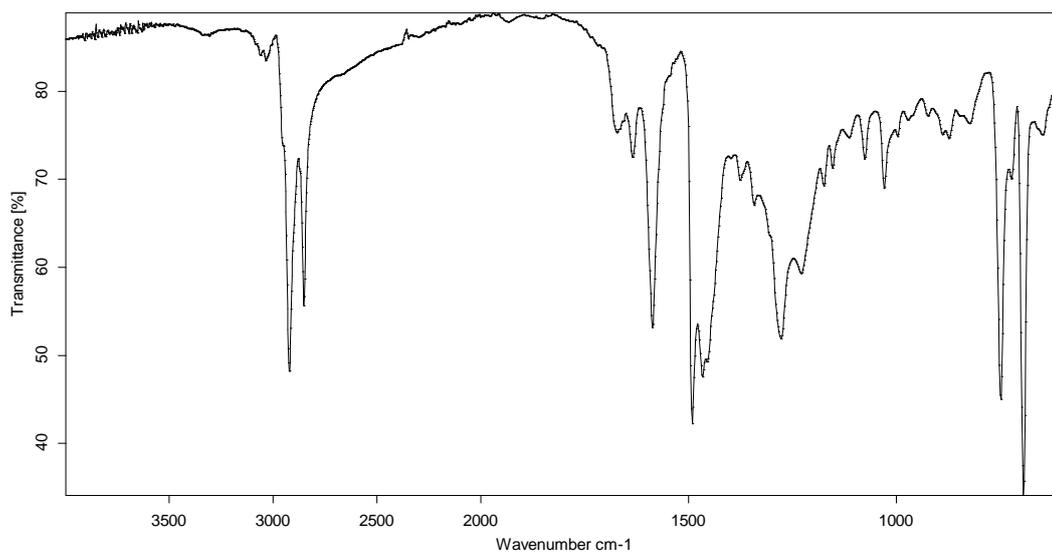
Polibenzoxazina P12CBzxTPA



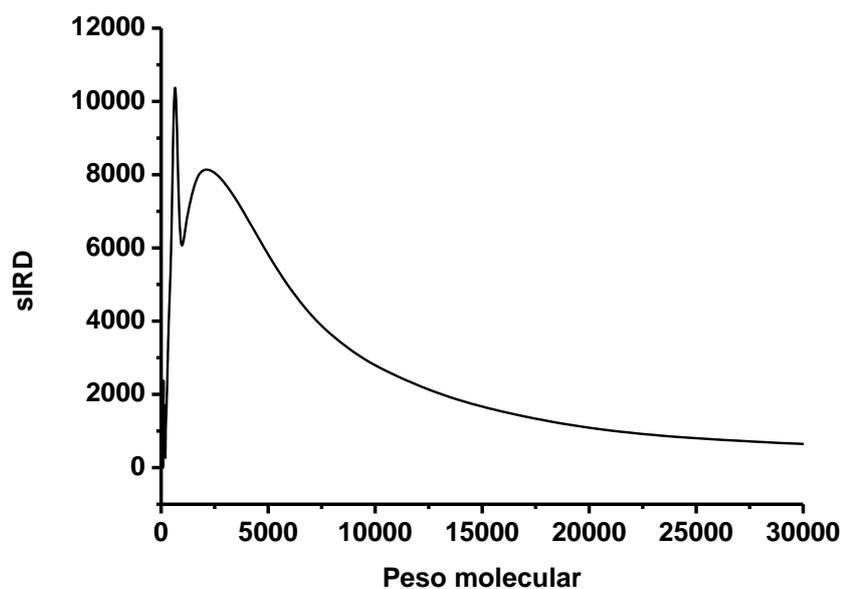
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



FT-IR (ATR, cm^{-1})

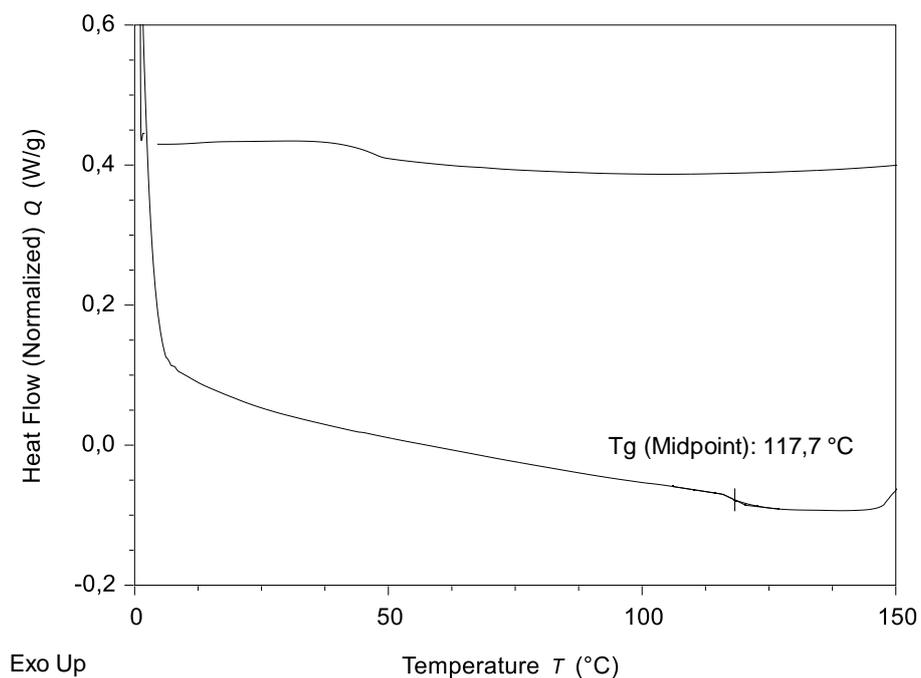


Elugrama DSC

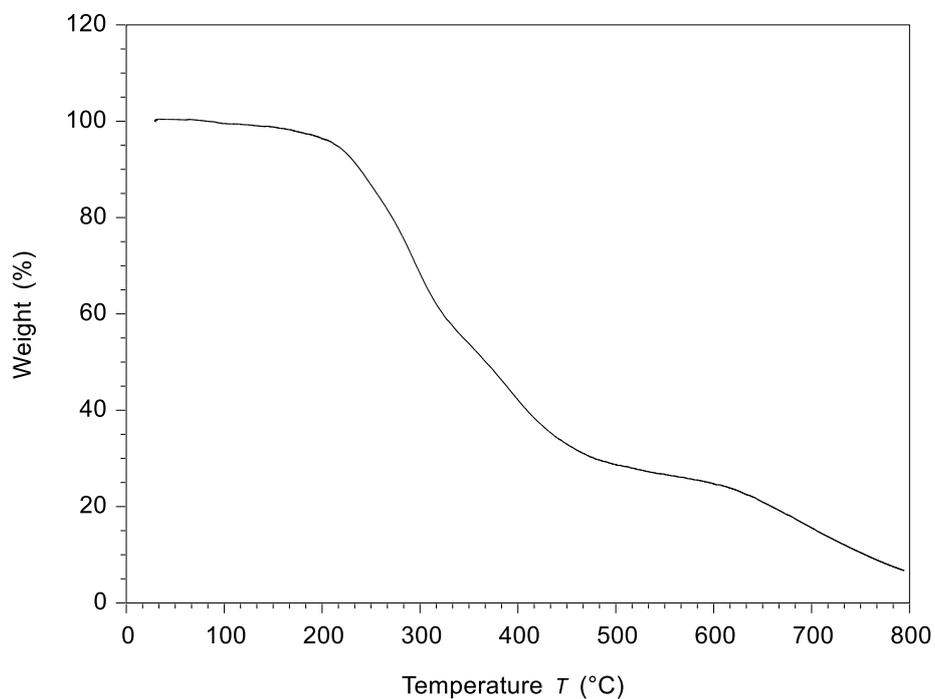


Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
2939	3922	1.3340

Termograma DSC

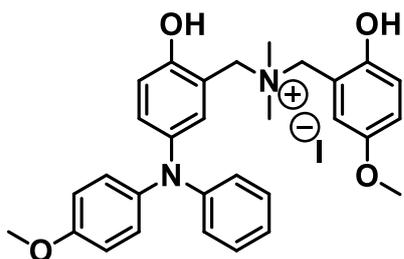


Termograma TGA

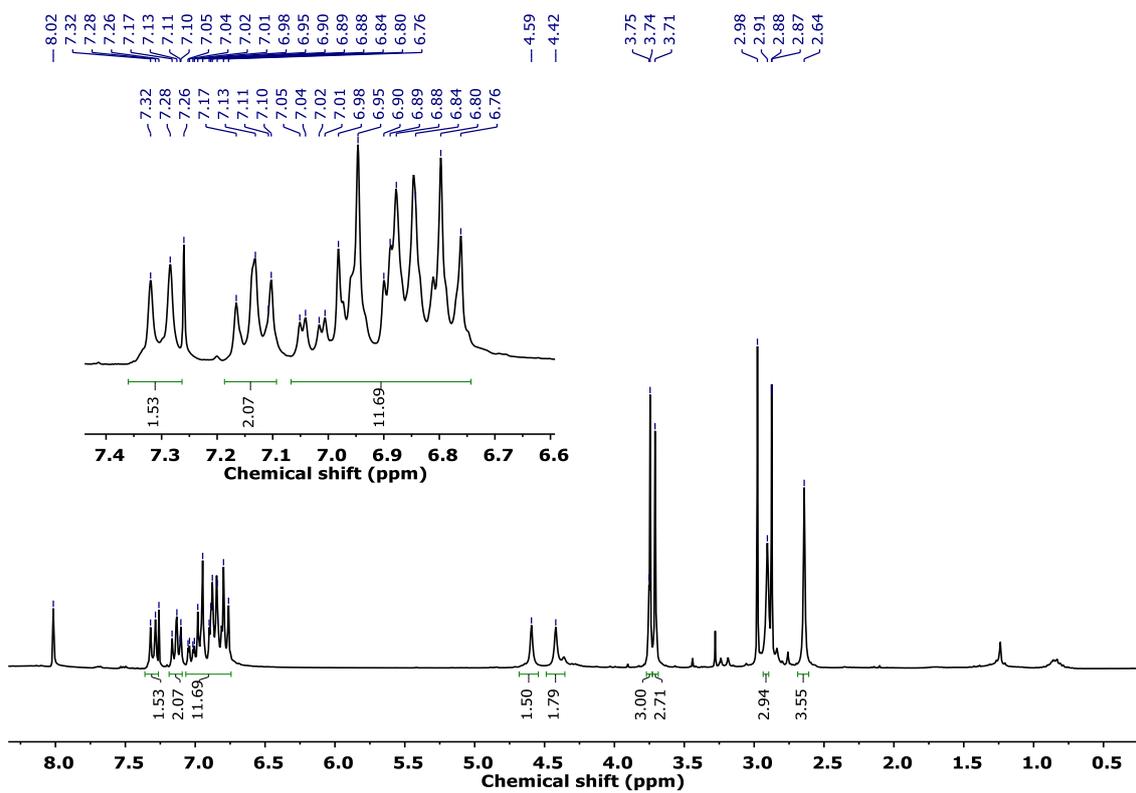


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
214 °C	239 °C

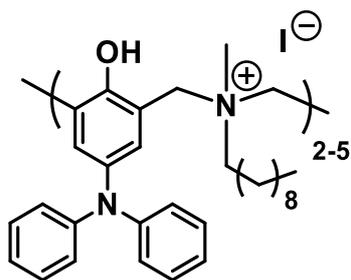
Modelo de polibenzoxazina iónica M1MeI



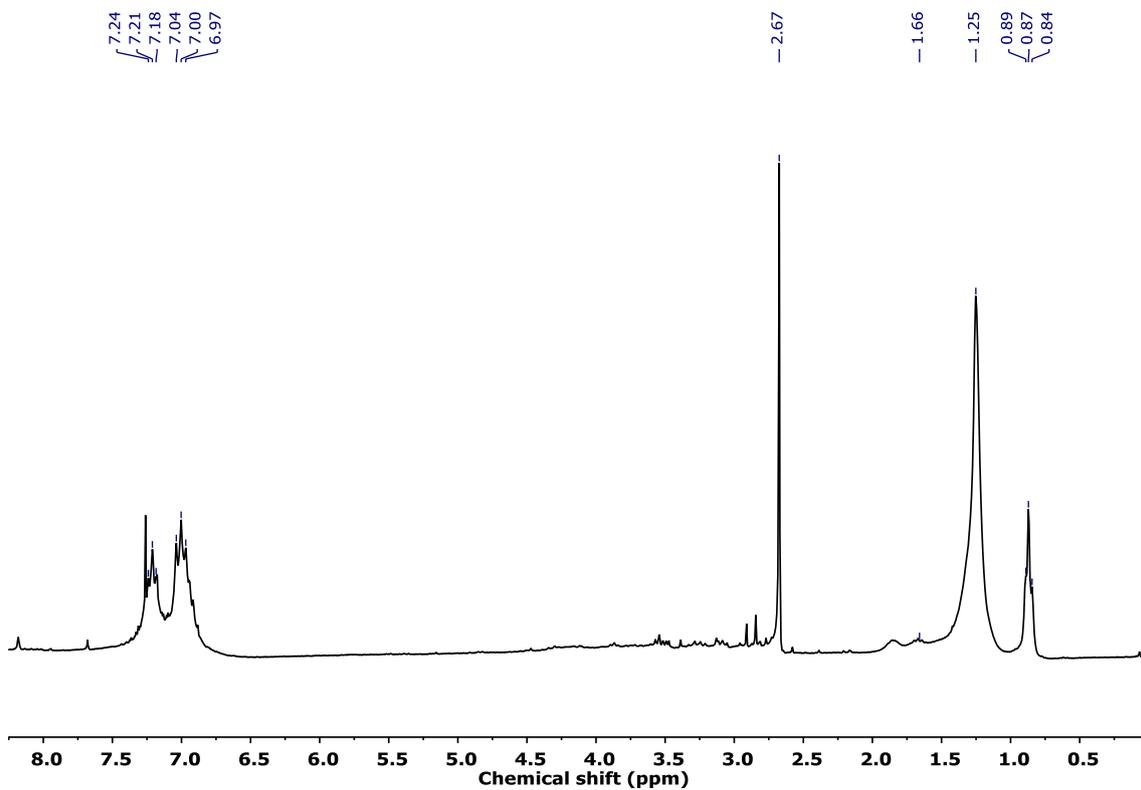
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



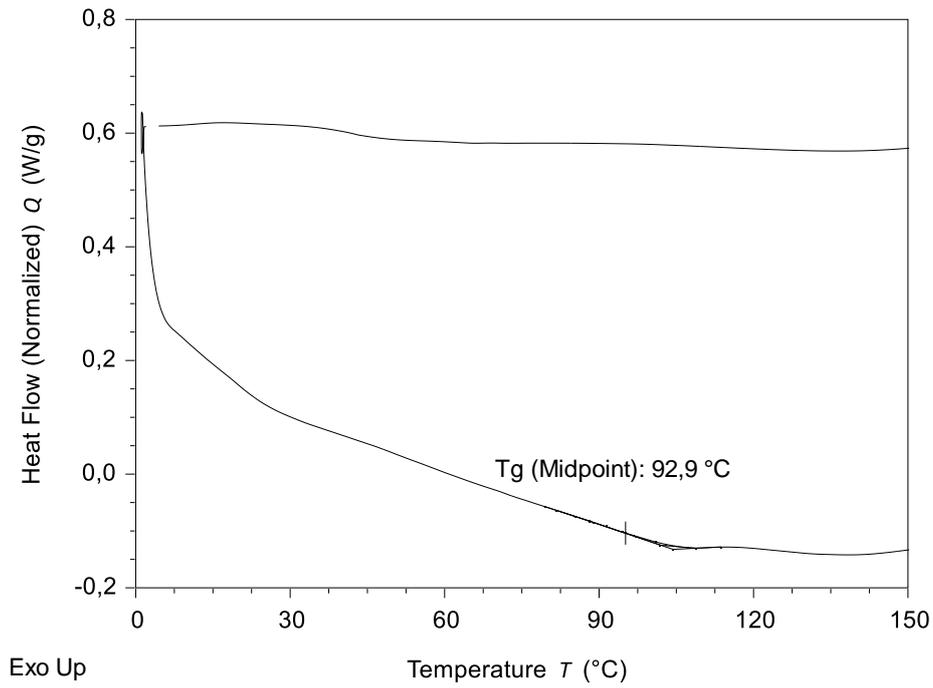
Polibenzoxazina iónica MeP10CBzxTPA



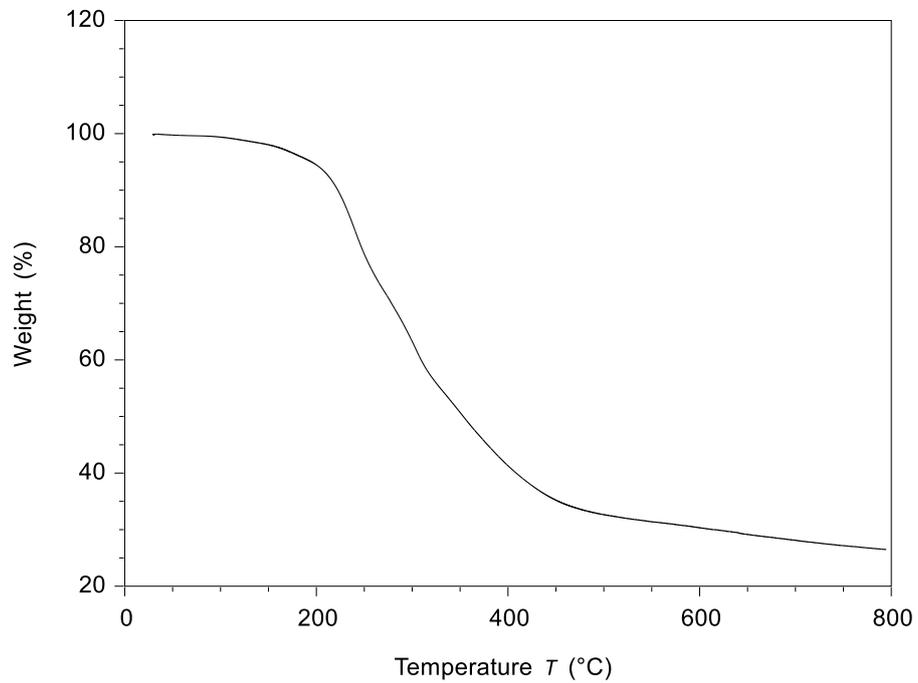
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



Termograma DSC

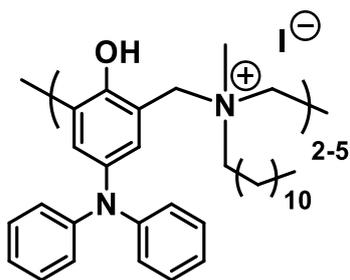
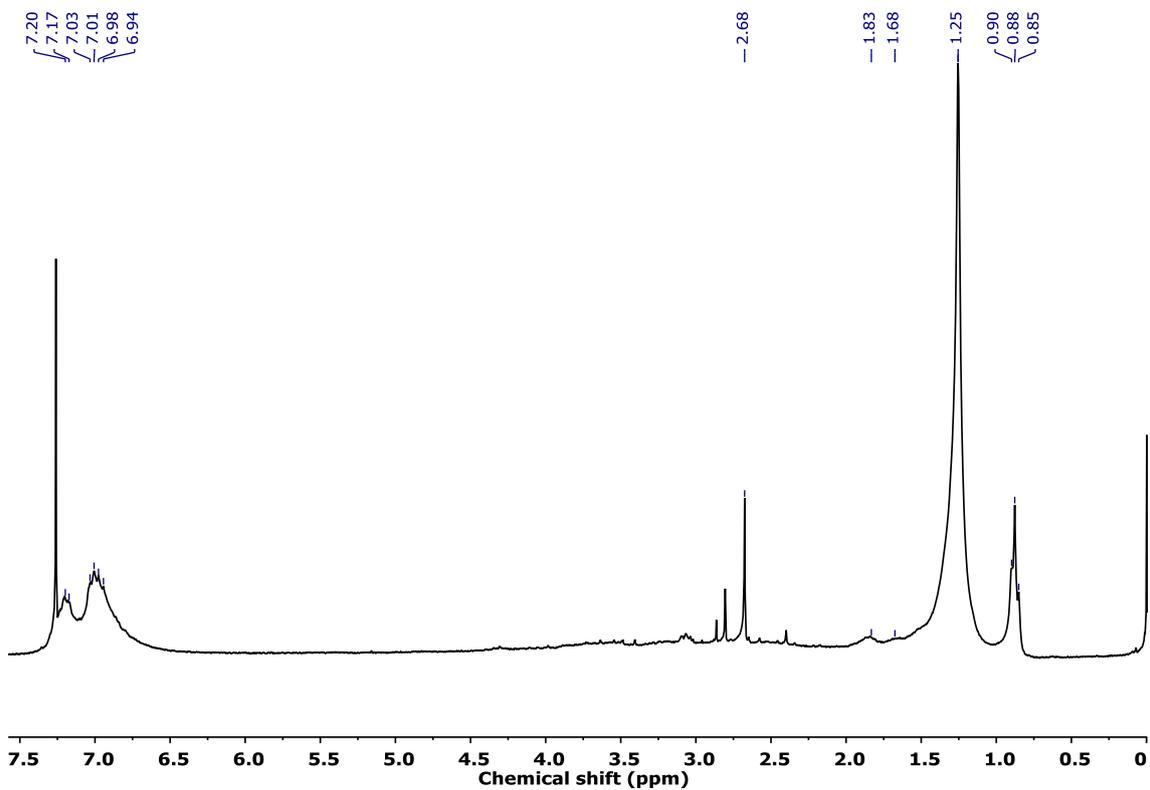


Termograma TGA

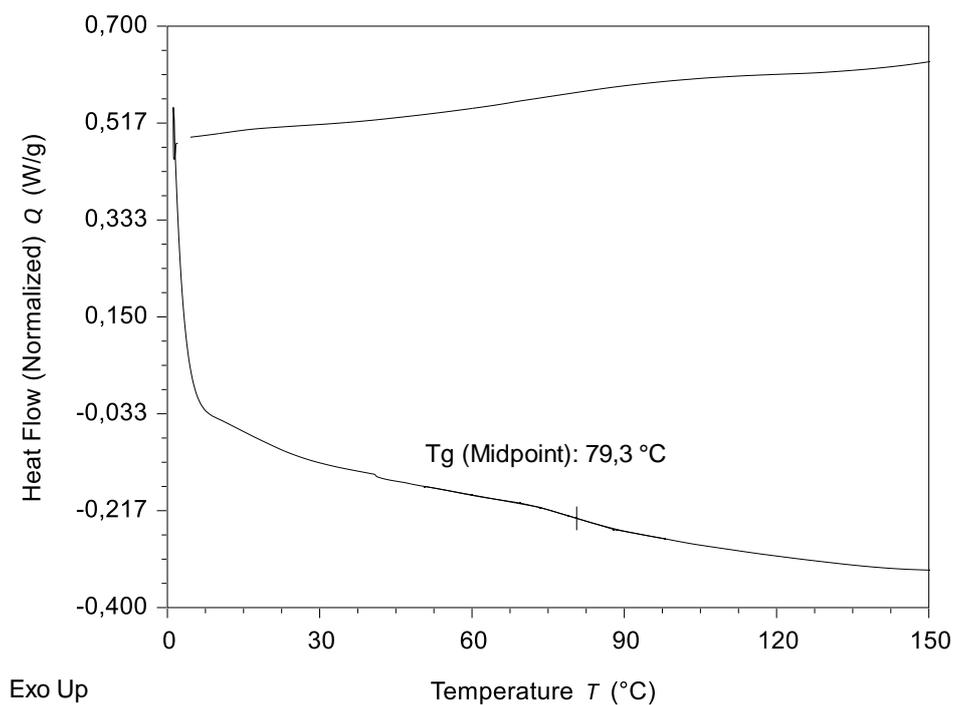


Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
191 °C	222 °C

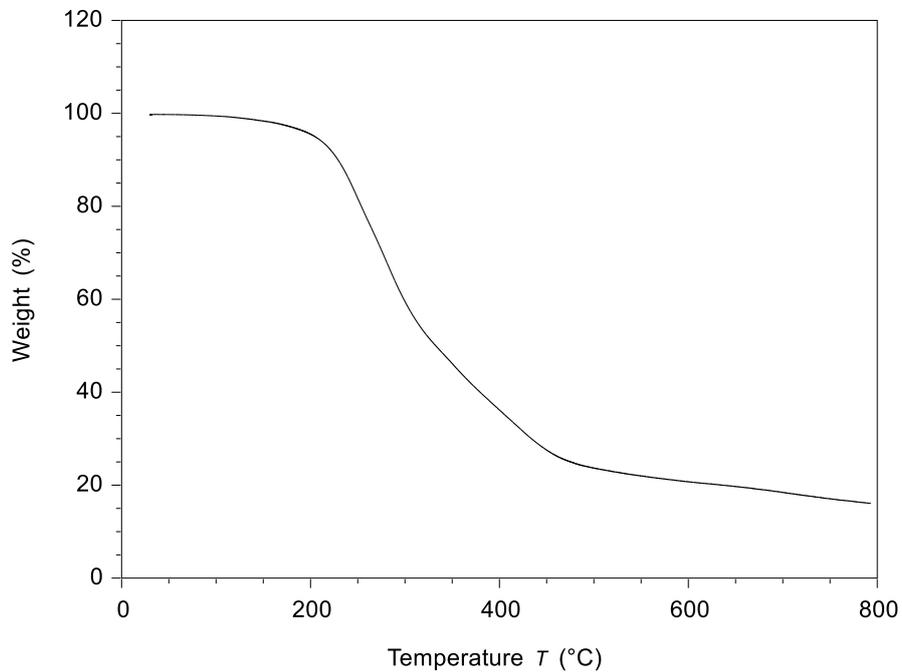
Polibenzoxazina iónica MeP12CBzxTPA

 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)

Termograma DSC



Termograma TGA



Pérdida 5 % en peso ($T_{d5\%}$)	Pérdida 10 % en peso ($T_{d10\%}$)
204 °C	229 °C

