

AVANCES EN LA CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA GENERADA POR ELECTROOXIDACIÓN DE PIRENO EN SOLUCIÓN DE SOLVENTE ORGÁNICO-AGUA

Esther L. Svartman¹, José A. Caram¹, María V. Mirífico^{1,2,*}

¹ INIFTA, CCT La Plata-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CC 16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina. ² Facultad de Ingeniería, Área Departamental Ingeniería Química, UNLP, calles 47 y 1, 1900 La Plata, Argentina. * e-mail: mirifi@inifta.unlp.edu.ar

1. Introducción

La literatura informa la electropolimerización de pireno (**P**) en solución de solventes anhidros o empleando **Ps**-sustituidos anclados a un electrodo en 0,5M H₂SO₄¹⁻⁵. Según nuestra información no existen publicados estudios con la finalidad de electrooxidar **P** en solución de solvente orgánico conteniendo agua y tampoco sobre la electrosíntesis de oligopireno (**OP**) funcionalizado con grupos carbonilo (**OPC**) ni sobre la estructura y propiedades de los mismos. Hemos informado previamente⁶ que la electrooxidación de **P** en solución de mezcla de solventes ACN-agua-electrolito soporte (ES) en un ánodo de Pt produce 1,6- y 1,8- pirenodicetonas (**PDCs**) en solución y una película adherida al electrodo. Los cambios de ES, pH, potencial aplicado (Eapl) y concentración inicial de **P** ($[P]_0$) no tienen efecto sobre rendimiento porcentual (R% ca. 6) de **PDCs** en solución. La relación entre las **PDCs** isómeras (1,6-/1,8-) es ca. 2,5. Si bien la síntesis de **PDCs** por electrooxidación es un procedimiento ambientalmente benigno comparado con la oxidación química contaminante^{7,8} el R% de **PDCs** es bajo. Estudios espectroscópicos FTIR, UV-vis y MALDI TOF realizados sobre el material adherido al electrodo una vez despegado del mismo, indica que está formado por **OP** de hasta 11 unidades de **P** acopladas α,α - y sus derivados hidroxilados y carbonílicos (**OPOxid**). La composición del material depositado está relacionada con el Eapl⁶.

Es interesante considerar que, además de las ventajas de los procedimientos electroquímicos comparados los químicos convencionales⁹⁻¹¹, la polimerización electroquímica permite obtener directamente películas depositadas sobre sustratos conductores, evitándose así el procedimiento de recubrimiento del electrodo¹². Las propiedades de los electrodos que tienen superficies moleculares son atractivas. Las películas adheridas a las superficies pueden diseñarse adecuadamente para la función que deban desempeñar. En particular, la incorporación de grupos carbonilo a la película permitiría la derivatización de ellos, siendo entonces materiales de partida excelentes para otros polímeros funcionalizados.

En este trabajo se informan los avances en la caracterización (comportamiento electroquímico, reactividad química, fluorescencia, conductividad eléctrica, densidad aparente) de la película polimérica obtenida por polimerización electroquímica de **P** en ACN-20M H₂O / 0,32 M NaClO₄ (*Electrolito*), sobre un ánodo de Pt.

2. Experimental

2.1. Materiales

P Aldrich: recristalizado desde EtOH caliente, pureza: CCF y pf. ACN J.T. Baker grado HPLC: sin purificación (agua por Karl-Fischer: 350 ppm), pureza: CG-masas. NaClO₄ Riedel deHaën, p.a.: secado (presión reducida, 180 °C, 24 h). Agua calidad Milli-Q (18 M Ω cm, a 25 °C).

2.2. Técnicas

Electroquímicas.

Voltamperometría cíclica (VC): celda de vidrio de un compartimiento; ET: Pt-disco (0,074 cm²) encapsulado en Teflón; CE: Pt (2 cm²) y ER: ecs. Las soluciones se desairearon por burbujeo de N₂ y mantuvieron con una suave sobrepresión de N₂ durante las medidas.

Electrólisis a potencial constante (EPC): celda de vidrio de dos compartimientos separados por un disco de microfibra de vidrio (Whatman 1,2 μm)¹³; ET: malla de Pt cilíndrica, hueca (h: 30 mm, diám. ext. e int.: 35 y 29 mm, resp.); CE: Pt y ER: ecs. Eapl: 1,13 y 1,40 V. En todas las experiencias: [P]_o ca. 3-5 mM en solución de *Electrolito*, a 20 ± 2°C; y se controlaron con un potenciostato/galvanostato EG&G-PAR-273A.

Análisis superficial: microscopio óptico y cámara fotográfica: Olympus Corp., Tokyo, Japan.

Densidad aparente (δ) y conductividad eléctrica (σ): δ se midió colocando una masa (m ca. 2 mg) del polvo dentro de un tubo capilar (diám. int. 1,14mm) de vidrio. Se golpeó la base del tubo sobre la mesada hasta alcanzar una altura del polvo constante que se midió. Se calculó δ [g/cm³] = m / V. En **Figura 1** se muestra el esquema del dispositivo utilizado para medir σ. Muestra: ca. 10 mg de material pulverizado. Presión aplicada 5x10⁻³ Kgf/cm². La resistencia (R = V/I) se determinó utilizando el método pulsante del equipo Arbin BT2000¹⁴. Con los valores para R calculados y δ se evaluó σ [Ω⁻¹ cm⁻¹] = δ × área / R × m.

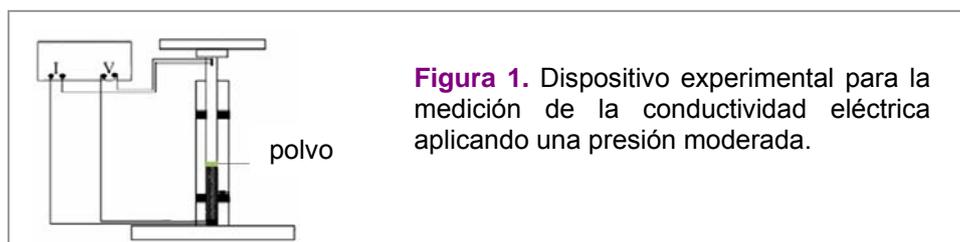


Figura 1. Dispositivo experimental para la medición de la conductividad eléctrica aplicando una presión moderada.

2.3. Síntesis electroquímica y experiencias

El material a ser caracterizado adherido a la superficie del ET-disco se obtuvo por VC, ciclando sucesivamente (ej. de condiciones: ver Figura 2). Al final del ensayo la película coloreada adherida al ET se lavó con agua y ACN.

Para obtener una cantidad suficiente de material para su caracterización una vez despegado del ET, se realizaron EPC. El anolito se analizó (CCF, HPLC y VC) a tiempos de electrólisis adecuados. Las experiencias se finalizaron cuando no se observó más P sin electrólisis y la $I_{EPC,final} \approx 0,01 \times I_{EPC,inicial}$ y constante. El anolito adquirió un color amarillo intenso y el ET se recubrió de una película opaca a Eapl = 1,13 V, y color anaranjado dorado brillante a Eapl = 1,40 V (**Figura 4a**). El ET se lavó con agua y ACN. La película se despegó del ET sumergiendo el electrodo en agua y aplicando ultrasonido. El sólido insoluble se centrifugó, se lavó con agua y se secó a presión reducida a 30 °C hasta peso constante.

2.4. Caracterizaciones

La película adherida al ET-disco y las generadas practicando reacciones de derivatización del grupo >C=O (reactivos: semicarbácida y 2,4-dinitrofenilhidracina) se estudiaron por VC y se observaron con el microscopio óptico. Al material separado del ET-malla obtenido a Eapl = 1,13 y 1,40 V se le midió δ y σ.

3. Resultados y Discusión

3.1. Polimerización electroquímica: VC sucesivos

En la **Figura 2** se muestra la formación de la película sobre el ánodo de Pt-disco.

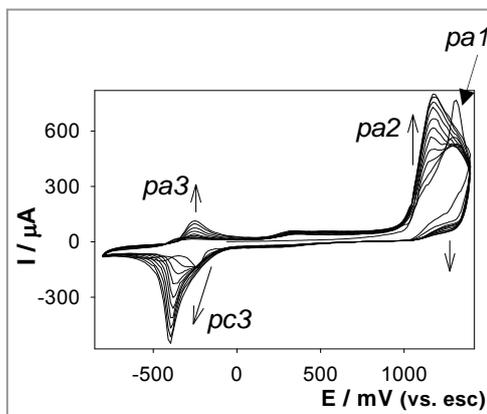


Figura 2. Formación de la película sobre el ánodo disco de Pt. VC partiendo del potencial a circuito abierto ($E_{CA} = -0,050$ V vs. ecs) hacia la zona anódica y ciclando sucesivamente (10 ciclos de oxidación-reducción) entre los potenciales 1,4 y -0,8 V y finalizando en E_{CA} , a $v_b = 200$ mVs^{-1} . $[P]_0 = 3,4$ mM en solución de ACN-20M $H_2O/0,32$ M $NaClO_4$. Color visual de la película adherida: anaranjado dorado brillante.

3.2. Electroquímica de la película polimérica

En la **Figura 3** se muestra el comportamiento VC de la película preparada sobre el Pt-disco oxidando hasta 1,4 V, inmerso en *Electrolito*. El proceso redox es reversible, no controlado por difusión. En cambio, la película obtenida por oxidación hasta 1,13V no resulta electroquímicamente activa entre -1,0 y 1,0 V.

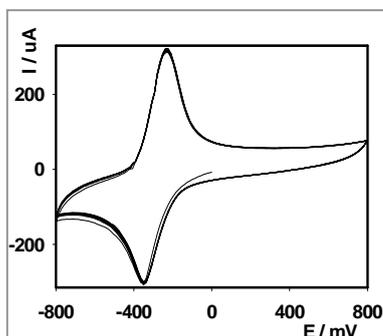


Figura 3. Estabilidad de la película adherida al electrodo disco de Pt, generada en las condiciones dadas en Figura 2, frente a ciclados sucesivos. VsCs sucesivos (10 ciclos de reducción- oxidación a partir del E_{CA}) en ACN-20M H_2O -0,32 M $NaClO_4$ (*Electrolito*). La película resultó completamente estable entre -1,0 y +1,0 V durante más de 100 ciclos.

3.3. Análisis superficial por microscopía óptica

La película adherida al ET cambia (observación visual) el color del Pt-disco limpio (**Figuras 4a** y **b**, respectivamente), y puede emitir luz verde y amarilla dependiendo del potencial alcanzado en la electrooxidación (**Figura 4d**). La emisión de luz disminuye y llega a desaparecer (**Figura 4c**) para electropolimerizaciones en las cuales el potencial de oxidación llega a $E = 1,40$ V.

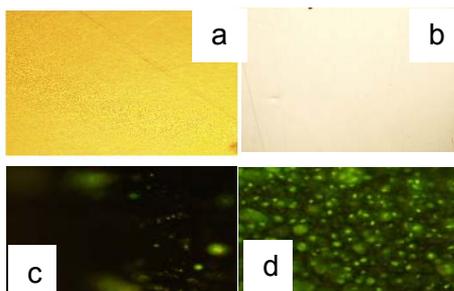


Figura 4. Imágenes tomadas con el microscopio óptico (x10 y con luz blanca: **a**) y **b**); x40 y con luz fluorescente: **c**) y **d**) de la película depositada sobre el ánodo (a, c y d), y del ET de Pt pulido (b). Formación de la película: diez (10) ciclos de oxidación-reducción, $E_{inicial} = E_{final} = E_{reposito} = -0,050$ V. Ciclado hasta **a** y **c**) 1,40V y **d**) 1,13V. $[P]_0$: 3,4mM en ACN-20M H_2O . ES: 0,3M $NaClO_4$. ET: Pt disco; CE: chapa Pt. ER: ecs. v_b : 200 mVs^{-1} .

3.4. Química de la película polimérica. Derivatización de grupos carbonilo.

La película de **OPOxid** presentó el mismo color visual y comportamiento VC de **Figura 3** después de hervida 2 min en agua (**Figura 5**: (—)).

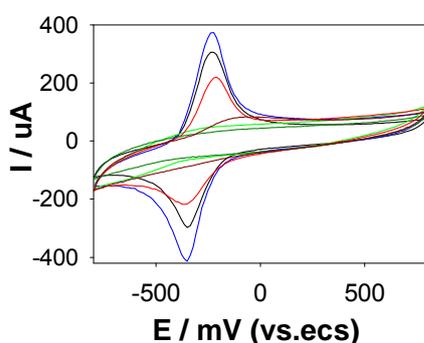
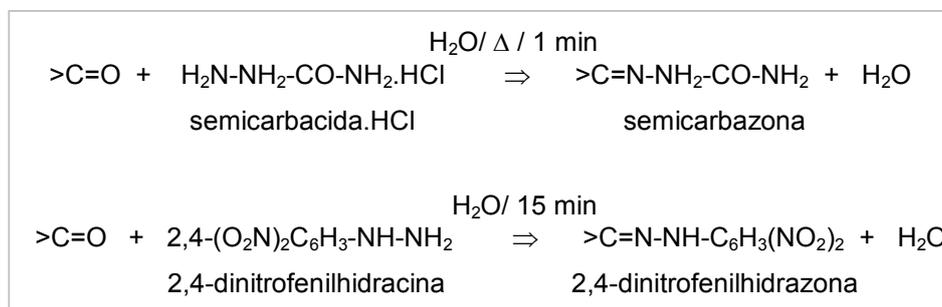


Figura 5. VC de películas (reducción-oxidación, se muestra el ciclo 10) en ACN -20M H₂O - 0,32M NaClO₄. (—): película generada en las condiciones indicadas en **Figura 2**. (—): película hervida 1 min en agua. (—): película derivatizada: *semicarbazona*. (—): película derivatizada (*semicarbazona*) y luego oxidada hasta 1,8 V. (—): película derivatizada: *2,4-dinitrofenilhidrazona*. (—): película derivatizada (*2,4-dinitrofenilhidrazona*) y luego oxidada hasta 1,8 y 2,2 V.

3.5. Conductividad eléctrica del polímero despegado del electrodo

Los sólidos separados del electrodo presentaron valores $\sigma \approx 10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$ correspondientes a semiconductores. Los semiconductores orgánicos son utilizados en el ámbito de la optoelectrónica como diodos orgánicos emisores de luz (OLED) con los energía solar, transistores de efecto de campo o FET, ventanas inteligentes que se oscurecen cuando hay demasiado sol, y papel electrónico.

4. Conclusiones

La polimerización electroquímica de pireno en solución de mezcla de solventes ACN-agua 20M/ NaClO₄ se llevó a cabo exitosamente por oxidación anódica directa del monómero. Al potencial 1,13 V el sólido depositado sobre el ánodo es principalmente **OP** con trazas de impurezas de **OPOxid**, al potencial 1,40 V está formado principalmente con **OPOxid** con restos de **OP**. En ambos casos el material polimérico es un semiconductor. **OPOxid** presenta buena actividad redox y es estable en ACN-agua 20M/ NaClO₄, entre -1 y 1 V (vs. ecs), mientras que el **OP** no resulta electroactivo en esa zona de potenciales. La incorporación de funciones carbonilo en el material polimérico permite la transformación en otras funcionalidades con diferentes propiedades redox por reacciones de derivatización.

5. Referencias

- 1) M. Dominska, et al. *J. Phys. Chem. B*, 109: 15812 -15821(2005).
- 2) M. Mazur, G.J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B*, 108: 1038-1045 (2004)
- 3) R.J. Waltman, J. Bargon. *Can. J. Chem.*, 64: 76-94 (1986).
- 4) J. Bargon, S. Mohamand, R.J. Waltman, *IBM J. Res. Dev.* 27: 330-341 (1983).
- 5) Gewu Lu, Gaoquan Shi. *J. Electroanal. Chem.* 586:154-160 (2006).

- 6) E.L. Svartman, G. Petroselli, R. Erra-Basells, J.A.Caram, M.V. Mirífico, *Formación electroquímica de un polímero estable, fluorescente y reactivo química y electroquímicamente*; Congreso Fisicoquímica. 3-6 de mayo 2011. Córdoba. Argentina.
- 7) A.J. Fatiadi, *J.Chromatog.*, 20:319-324 (1965).
- 8) F. G. Oberender, J.A. Dixon, *J.Org. Chem.*, 24:1226-1229 (1959).
- 9) María V. Mirífico. *Industria & Química*, 353:12-17 (2006).
- 10) A. Fry. *The Electrochemical Society Interface* • Summer 2009.
- 11) The 2008 M. Baizer Award Address <http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum09/sum09p028-033.pdf>
- 12) Xiuhuan Zhu, Lianyi Xu, Min Wang, Zhong Wang, Renmin Liu, Jinsheng Zhao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6:1730-1746 (2011).
- 13) E. L. Svartman, A. A. Muñoz, M. V. Mirífico, *Electrooxidación parcial de azafenantrenos*. XXVI Congreso Argentino de Química. 13-15 de setiembre de 2006. Fac. Qca. , Bioqca. y Farmacia. Univ. Nac. de San Luis. Argentina.
- 14) MITS Pro 3.0-BT2000 User Manual S1.3.11.