

**CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA
POLI (*META*-CLOROANILINA)
EN MEDIO ÁCIDO.**

TESIS QUE PRESENTA:

LUZ MARÍA TORRES RODRÍGUEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA
JULIO DE 1995

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Este trabajo de tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Laura Galicia Luis en el laboratorio del Área de Electroquímica del Depto. de Química. CBI. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a:

Los miembros del jurado del Examen de Grado:

Dra. Laura Galicia Luis.
Dr. Ignacio González Martínez.
Dr. Raúl Ortega Borges.

por sus valiosos comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

A la Dra. Laura Galicia Luis

por brindarme su tiempo y paciencia durante mis estudios de posgrado.

Agradezco a CONACyT por la beca de maestría otorgada

Este trabajo es parte del proyecto CONACyT número 400200-1844A

Dedico este trabajo:

A Dios, por todas y cada una de las cosas que me ha dado.

A mis padres Carmen y Nahum por lo mucho que me han enseñado con su ejemplo

A mis hermanos Raquel, Betty, Patty, Quique, Sergio y Ricardo (Ricardito) por ser uno de mis principales motivos de orgullo y alegría

A Toño por todos los momentos compartidos

A Isabel por brindarme su valiosa amistad

A los profesores del Área de Electroquímica, Alberto, Teresita, Tere y Nacho por toda su ayuda.

A mis amigos y compañeros de la UAM-I Miguel, Margarita, Adrián, Tomás, Manuel, Julián, Israel, Gilberto, Carmen, Julio, Rene, Gabriel, Chucho, Ruth. . .

A mis compañeras y amigas Eve, Lucila, Patricia, Alejandra, Tatiana, Vianney, Laura , Esperanza. . .

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	5
1.1. Importancia del estudio de polianilina	5
1.2. Métodos de síntesis de PANi	5
1.3. Comportamiento Voltamperométrico de PANi	6
1.4. Mecanismo de polimerización	8
1.5. Mecanismo de conducción	11
1.6. Polimerización de anilinas sustituidas	12
1.7. Algunos derivados de anilina difíciles de oxidar	13
Referencias	14
CAPÍTULO II	
SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE POLIMERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	17
2.1. Selección del electrolito soporte	18
2.2. Selección de la concentración del monómero	23
2.3. Selección del potencial de inversión (E_{inv} en el límite de oxidación)	24
2.4. Selección de E_{red} de reducción	25
2.5. Selección de la velocidad de barrido	26
2.6. Selección del electrodo de trabajo	30
2.7. Análisis de las condiciones encontradas	31
Conclusiones	32
Referencias	33
CAPÍTULO III	
ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA <i>m</i> -CLOROANILINA	34
3.1. Respuesta Voltamperométrica	34
3.2. Comportamiento de la carga	36

3.3. Caracterización de la película	39
3.4. . Rugosidad de la película	41
3.5. Propiedades electrocrómicas	41
3.6. Estudio cinético del crecimiento de la poli(<i>m</i> -cloroanilina)	41
3.7.1. Influencia del electrolito soporte	43
3.7.2. Influencia del monómero en el crecimiento del polímero	47
Conclusiones	49
Referencias	50

CAPÍTULO IV

TRANSICIÓN DE UNA PELÍCULA DE POLI(<i>m</i> -CLOROANILINA) NO CONDUCTORA A UNA CONDUCTORA	51
4.1. Aspectos generales	51
4.2. Formación de un electrodo modificado	52
4.3. Comportamiento redox de la película conductora	52
4.4. Influencia de la película catalizadora	55
4.4.1. Polimerización sobre electrodos sin modificar	59
4.5. Influencia de la velocidad de barrido	60
4.6. Influencia de la concentración del ácido	62
4.7. Influencia de la concentración del monómero	66
4.8. Estabilidad de la película	69
4.9. Rugosidad de la película	70
4.10. Análisis de las soluciones residuales	70
Conclusiones	71
Referencias	73
CONCLUSIONES GENERALES	74
ANEXO I	
ESTUDIO IR DE LA PELÍCULA DE POLI(<i>m</i> -CLOROANILINA)	76
ANEXO II	
PARTE EXPERIMENTAL	81

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Existen materiales cuyas propiedades parecidas a las de los metales, hacen que se les denomine "metales sintéticos"; entre estos, se encuentran los polímeros conductores que poseen propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas y eléctricas especiales, además de alta estabilidad y bajo costo, lo que les ha abierto el campo en diversas aplicaciones tecnológicas por ejemplo: en dispositivos microelectrónicos [1-3], electrocrómicos[4], biosensores [5], electrodos para electrocatalisis [6], membranas y pilas recargables [7] etc. Por lo anterior estos materiales son de gran interés científico por lo que su estudio se ha acelerado de manera creciente en los últimos años .

Entre los polímeros conductores más importantes se encuentran el polipirrol, el politiofeno y la polianilina (PANI); esta última ha sido muy estudiada en años recientes ya que, a diferencia de otros polímeros, se prepara fácilmente a partir de soluciones acuosas y la forma conductora es completamente estable en agua y a la atmósfera [8]. Se han realizado estudios concernientes a la incorporación de sustituyentes a la cadena polimérica, con el objeto de conocer el mecanismo de conducción y polimerización de la PANi [9-10]; se ha demostrado que las anilinas sustituidas producen películas con características electroquímicas parecidas a las de la PANi [11], por lo cual la polimerización de estos derivados de la anilina es de gran interés.

Para la polimerización de anilinas sustituidas se han utilizado diferentes monómeros como: orto, meta y para (*o*, *m* y *p*) anisidina [12], *o*, *m* y *p*-toluidina [13], diversas alquilanilinas [14-15], así como anilinas halogenadas [16-17]; no obstante, la polimerización de estos compuestos no siempre ha sido exitosa, sobre todo cuando existen eletroattractores en la posición meta, ya que éstos dan a la anilina propiedades que la hacen difícil de oxidar [18], lo cual se ve reflejado en la imposibilidad de la formación de la cadena polimérica [19-20] o bien en la formación de películas no conductoras que pasivan el electrodo [11].

INTRODUCCIÓN

Debido a las dificultades que implica la polimerización de anilinas sustituidas en posición meta por eletroattractores, el estudio de la polimerización de estos compuestos es casi desierto, ya que casi ningún comportamiento redox de estas películas ha sido reportado, ni se ha realizado ningún esfuerzo por mejorar las propiedades de las películas obtenidas. Es por esto que es importante su estudio con el objeto de conocer las reacciones de formación de este tipo de polímeros.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la formación por el método de voltamperometría cíclica (VC) de una película de poli(*m*-cloroanilina) en medio ácido, con propiedades conductoras. Es importante mostrar que en la literatura electroquímica no se había reportado la formación de esta película.

La importancia que tiene realizar un estudio de nuevos materiales con propiedades como las que están asociadas a los polímeros conductores se presenta en el capítulo de antecedentes.

La sistematización seguida para la preparación de un polímero utilizando una técnica electroquímica, las dificultades en la selección y optimización de las condiciones experimentales, así como el estudio electroquímico se detallan en los capítulos de resultados y discusión.

REFERENCIAS

- [1] E. M. Geniès; *New J. Chem*; 15(1991)373
- [2] P. J. S. Foot y R. Simon; *J. Phys. D: Appl. Phys*; 22(1989)1598
- [3] F. Garnier; *Angew. Chem*; 101(1989)529
- [4] P. N. Bartlett y P. R. Birkin; *Synth Met*; 61(1993)15
- [5] A. Derozier y J. C. Moutet; *Acc. Chem. Ros*; 22(1989)249
- [6] M. Fabrizio, G. Mengoli y F. Paolucca; *J. Electroanal. Chem*; 300(1991)23
- [7] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski y C. Tsintavis; *Synth Met*; 36(1990)139
- [8] D. E. Stiwell, Su-Moon Park; *J. Electrochem. Soc*; 135(1988)2254
- [9] E. M. Geniès y C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem*; 195(1985)109
- [10] W. Shenglog, W. Fosong y G. Xiaohui; *Synth. Met.* 16(1986)99
- [11] J. C. Lacroix, P. Garcia, J. P. Audière, R. Clément, O. Kahn; *New J. Chem*; 14(1990)87
- [12] J. F. Penneau, M. Lapkowski; *New J. Chem*; 12(1989)449
- [13] E. M Geniès, J. F. Penneau y M. Lapkowski; *New J. Chem.* 12(1989)765
- [14] M. Leclerc, J. Guay y L. H. Dao *Macromolecules* 22(1989)649
- [15] Y. Wei, J. Guay Y L. H. Dao *Macromolecules* 22(1989)649
- [16] PH. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga y J. Verbist; *Synth. Met*; 16(1986)245

INTRODUCCIÓN

- [17] PH. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga y J. Verbist; *Synth. Met*; 18(1987)335
- [18] J. C. Suatoni, R. E. Snyder y R. O. Carck; *Anal. Chem.*; 33(1961)1894
- [19] S. Cattarini, L. Doubova, G. Mengoli y G. Zotti, *Electrochem. Acta* 33(1988)1077
- [20] E. M Geniès y C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem*; 195(1985)109

I

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1. Importancia del estudio de polianilina

A pesar de que la polianilina (PANi) se conoce desde 1834 [1], es hasta hace apenas unos cuantos años cuando su estudio se ha incrementado, ya que posee propiedades muy interesantes como: conducción eléctrica, propiedades ópticas, magnéticas, foto voltaicas y catalíticas; además de estas propiedades, presenta alta estabilidad y bajo costo, lo que la hacen de gran interés comercial por sus aplicaciones en: dispositivos microelectrónicos [2-4], electrocromicos [5], biosensores [6] y en membranas y pilas recargables [1]; su importancia es tal, que en Japón existen cinco compañías reconocidas cuyo campo son las baterías electroquímicas fabricadas a base de polianilina [1].

1.2. Métodos de síntesis de PANi

Aunque existen métodos muy variados para polimerizar la anilina como: plasma en fase gas [7], el método de dos fases [8], el depósito de vapor sobre cuarzo [9], etc.; son los métodos químicos y electroquímicos los más utilizados. La síntesis electroquímica tiene ventajas sobre la química, ya que, el polímero obtenido no necesita ser separado de otras sustancias como: oxidantes, mezclas de solventes y restos de monómero, además puede ser caracterizado espectroscópicamente *in situ*, la síntesis se realiza sobre electrodos de diversos materiales (Pt, Au, Zn y diferentes tipos de carbón).

ANTECEDENTES

Para realizar la polimerización electroquímica se pueden emplear dos técnicas: la galvanostática y la voltamperometría cíclica (VC). Se ha observado que por VC se obtienen películas homogéneas, por lo que esta técnica es la preferida. Las características fisicoquímicas del polímero dependen de varios parámetros, entre los que podemos citar:

* Los potenciales aplicados durante la oxidación

*pH

*Solvente

*Temperatura

*Si se obtiene en medio ácido, es importante el papel que juega el contraión.

La combinación adecuada de estos parámetros permite obtener películas con morfología superficial controlada (no rugosa y rugosa) [1].

1.3 Comportamiento voltamperométrico de PANi

La respuesta voltamperométrica de la polianilina en medio ácido, presenta tres procesos redox cuyos valores de potencial depende del sustrato y el electrolito soporte utilizado. Asimismo, se caracteriza por presentar un incremento de la corriente con los barridos sucesivos de potencial. En la figura 1, se reporta un voltamperograma típico de crecimiento de PANi [10].

ANTECEDENTES

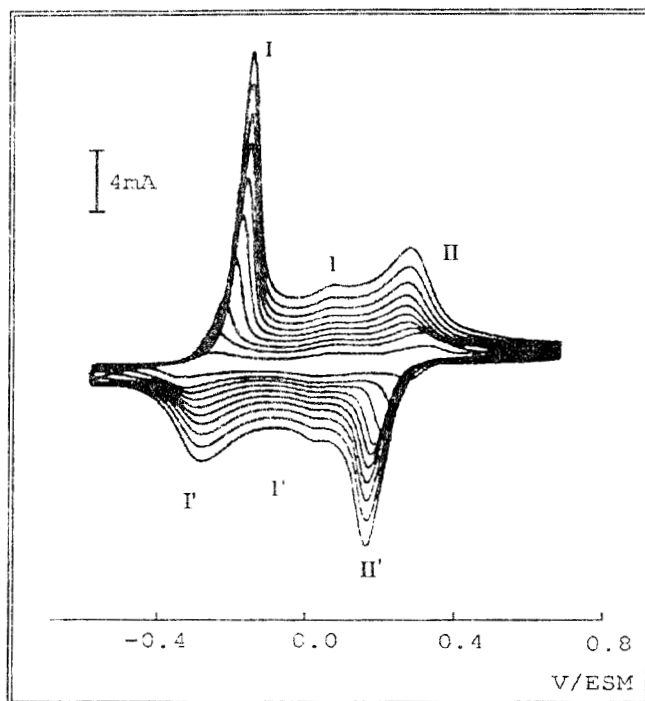
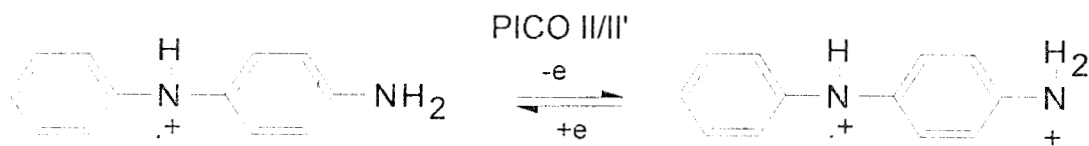
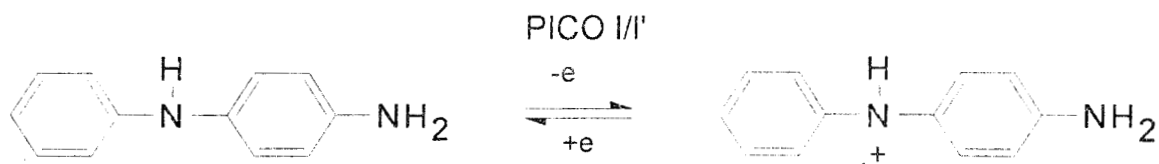


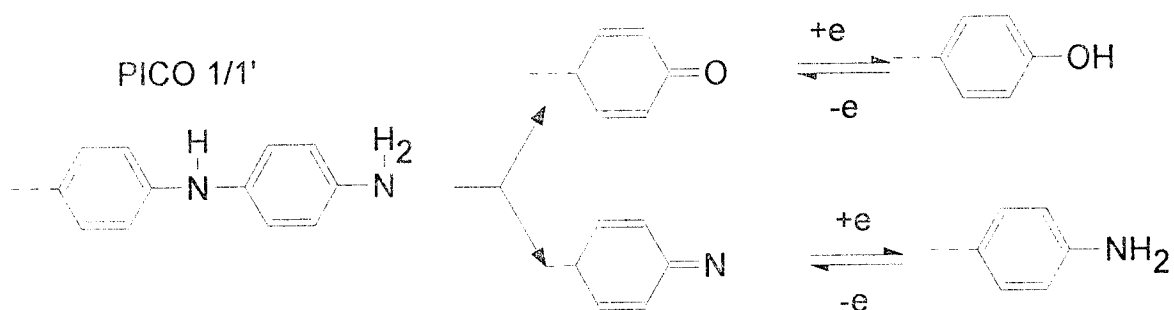
Figura 1.- Voltamperograma típico de PANi, registrado durante la electropolimerización utilizando una solución de ácido perclórico a pH = 0, una concentración de anilina de 0.1 M y una velocidad de barrido de potencial de $v = 50$ mV/s.

Los picos I y II son atribuidos a la oxidación de unidades de fenilánilina a el estado polarónico y su subsecuente oxidación al estado bipolarónico, respectivamente [11], como se esquematiza a continuación:



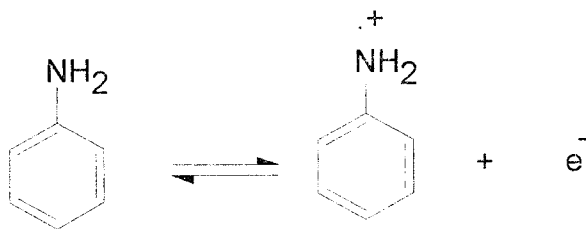
 ANTECEDENTES

Mientras que, el pico 1 ha sido asignado a reacciones de degradación, como se muestra a continuación:



1.4. Mecanismo de polimerización

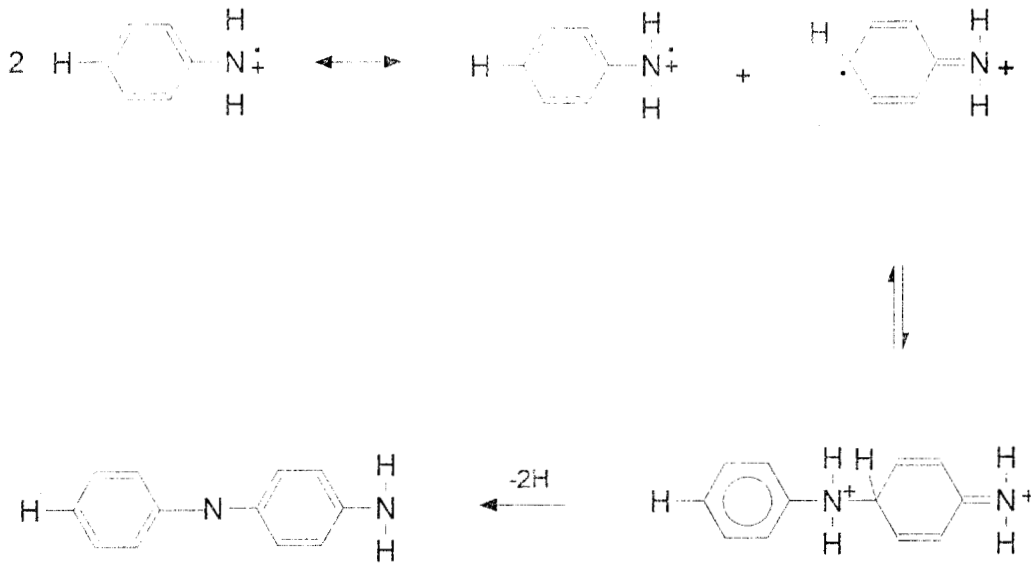
Cuando el PANi se sintetiza por VC, el primer paso de la polimerización es la formación del radical catión, el cual se realiza a través de la siguiente reacción electroquímica (E):



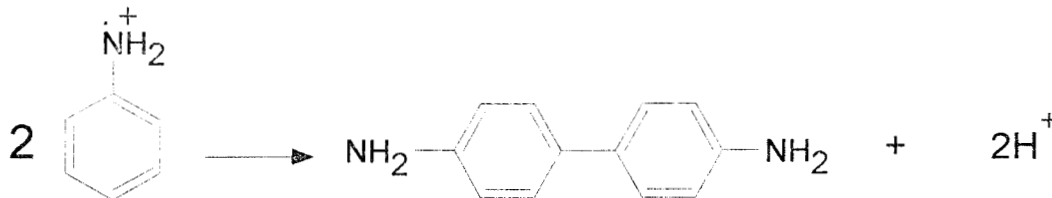
Una vez formado el radical catión pueden ocurrir acoplamiento químicos (C) en diferentes posiciones, por ejemplo:

 ANTECEDENTES

a) Cabeza-cola:, este acoplamiento es el que se produce preferencialmente originando una morfología uniforme. El acoplamiento que se propuesto se esquematiza en forma detallada a continuación:



b) Cola-cola: produce la formación de dímeros de benzidina con morfología amorfa que conduce a la formación de productos solubles.



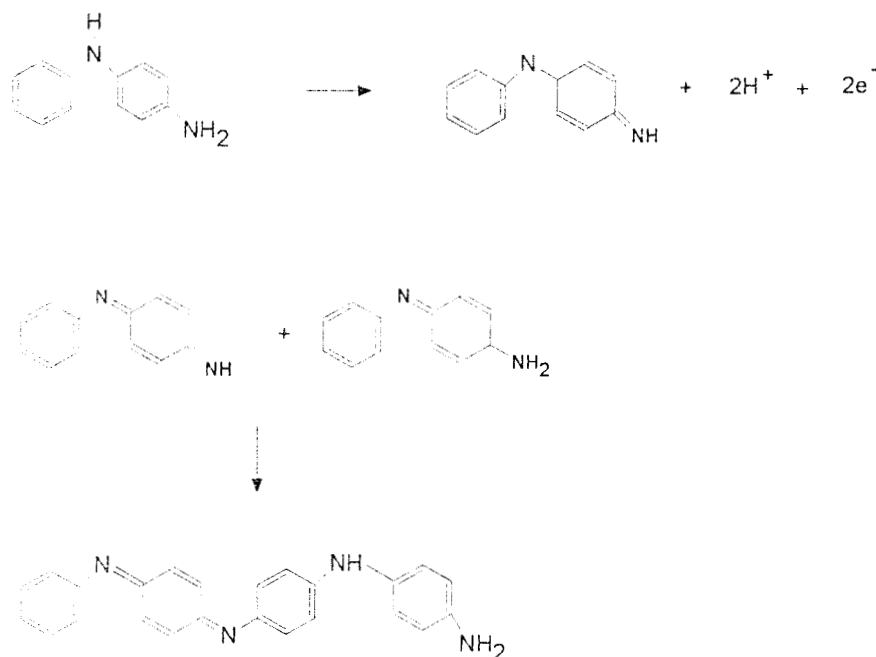
c) También es posible el acoplamiento en posición orto, que conduce a la formación de otros productos [12-13].

La morfología de PANi puede ser controlada por efectos cinéticos como la a velocidades de barrido de potencial (v): i) para v altas, domina el acoplamiento más rápido "para" (mostrado en a) y ii) a v bajas, se llevan a

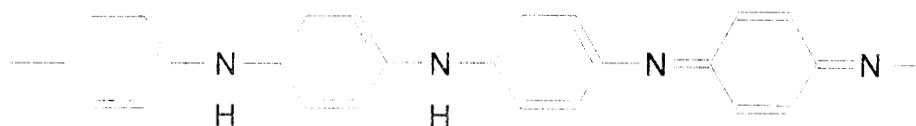
ANTECEDENTES

cabo reacciones secundarias como la mostrada en b y reacciones de degradación [14].

Una vez que se ha formado el dímero, éste se oxida electroquímicamente (E), a esto le sigue una reacción de acoplamiento químico como se muestra a continuación:



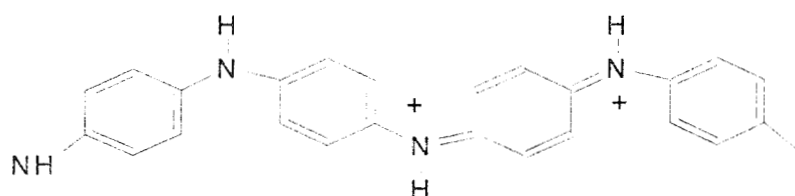
Es decir, que el acoplamiento cabeza-cola sigue un mecanismo ECE (electroquímico-químico-electroquímico) [15]. De acuerdo a este mecanismo, el proceso de polimerización se realiza a través de la formación del dímero, tetrámero y octámero, lo que origina una estructura de tipo emeraldina, la cual es la base de la polianilina, cuya estructura se muestra a continuación:



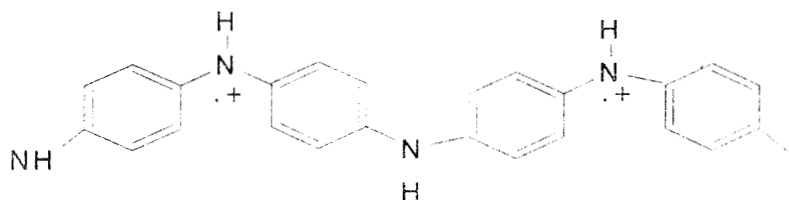
1.5. Mecanismo de conducción

Sin duda la propiedad física de la polianilina que ha despertado mayor interés, es la conductividad eléctrica; la cual depende de dos factores que son el grado de protonación y el grado de oxidación de la película [16]. La polianilina en medio ácido se protona y crea los siguientes defectos estáticos:

BIPOLARON



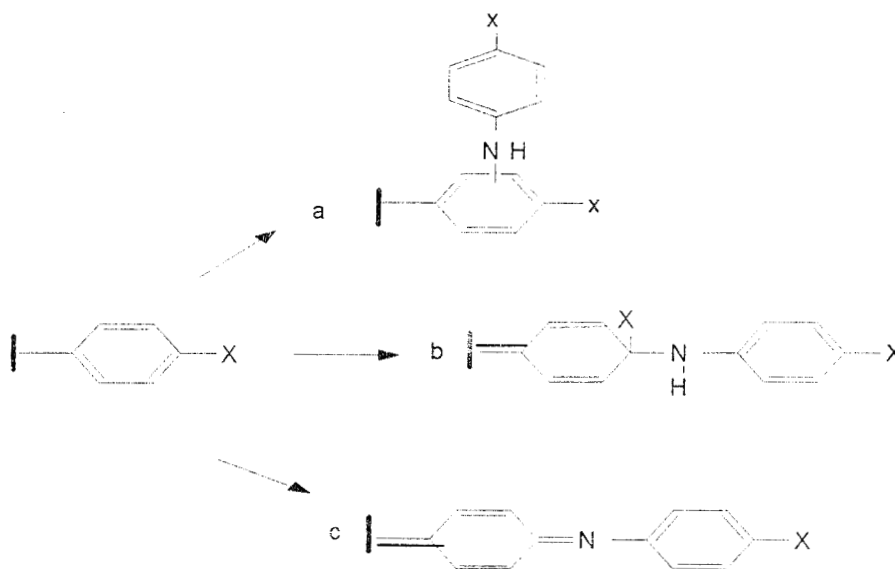
POLARON



estos defectos crean una conjugación muy alta de los electrones π del sistema, provocando un aumento en la conductividad, la carga localizada en estos defectos estáticos puede deslocalizarse en la dirección de los dobles enlaces que unen al átomo de nitrógeno del grupo amina con los anillos aromáticos (desorden dinámico). El grado de oxidación es un factor importante en la conductividad, ya que está relacionado con la distribución de dobles enlaces en la cadena polimérica.

1.6. Polimerización de anilinas sustituidas

Recientemente se han estudiado anilinas sustituidas y se ha demostrado que se producen películas con propiedades similares a las de la PANi (conductividad, electrocromismo, etc.) [17]; por lo que su estudio es de gran interés. Se ha reportado en la literatura que cuando se obtienen polímeros a partir de anilinas sustituidas, las características fisicoquímicas de estos nuevos materiales se mejoran, por ejemplo, solubilidad en solventes orgánicos e inorgánicos, como en el caso de la *o*-anisidina [18-21]; esto se debe a los diferentes acoplamientos que se favorecen en la formación de la cadena polimérica [22] como: a) bloqueo de sitios, b) formación de un orbital sp^3 y c) conservación de la hibridación sp^2 con deslocalización de electrones π , como se observa a continuación:



Estos diferentes acoplamientos, además de producir películas con características distintas a las de PANi, son útiles para conocer su mecanismo de polimerización y conducción de [23]; por lo que se han polimerizado una gran cantidad de este tipo de compuestos como: toluidinas [24-30], anilinas halogenadas [31-33], alquilanilinas [33-37].

 ANTECEDENTES

1.7. Algunos derivados de la anilina difíciles de polimerizar

Entre los derivados de anilina que se han polimerizado sin mucho éxito, están las sustituidas por electroattractores en posición *meta*, debido a que estos sustituyentes presentan un efecto inductivo, que hace que este tipo de compuestos sean especialmente resistentes a la oxidación [37]. En la tabla 1, se presenta un resumen de resultados obtenidos a partir de estos compuestos.

 TABLA 1.- Resultados obtenidos para el estudio electroquímico de anilinas sustituidas en posición *meta*, con grupos electroattractores.

SUSTITUYENTE en <i>meta</i>	TIPO DE PELÍCULA	TÉCNICA EMPLEADA	REFERENCIA
CF ₃ ⁻	NO	V.C (R. N. R)	17
	ELECTROACTIVO		
CN ⁻	"	"	17
NO ₂ ⁻	"	"	17
F ⁻	-	"	22
Br ⁻	?	Potenciostático	33, 31
Cl ⁻	"	"	33, 31
OCH ₃ ⁻	-	V.C (R. N. R)	38, 18, 39
F ⁻	?	Potenciostático	33, 31
Cl ⁻	-	V. C (R. N. R)	39

V. C = voltamperometría cíclica

R. N. R = Respuesta no reportada

? = Comportamiento no aclarado

- = No polimeriza

Como se puede observar en la tabla anterior, resultados obtenidos para la electropolimerización con la mayoría de este tipo de compuestos no son satisfactorios, por lo que es importante realizar un estudio más detallado de estos sistemas.

REFERENCIAS

- [1] E. M. Geniés, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis, *Synt. Met.*, 36(1990) 373.
- [2] E.M. Geniés, *New J. Chem.*, 15 (1991) 373
- [3] P. J. S. Foot and R. Simon, *J. Phys. D., Appl. Phys.*, 22 (1989) 1598.
- [4] F. Garnier, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 529.
- [5] P. N. Bartlett and P. R. Birkin, *Synt. Met.*, 61 (1993) 15.
- [6] A. Derezier and J. C. Moutet, *Acc. Chem. Ross*, 22 (1981) 249.
- [7] R. Hernández, A. F. Díaz, R. Waltman and J. Bargon, *J. Phys. Chem.*, 88(1984) 3333.
- [8] B. Nayak and R. C. Bharta, *J. Appl. Electrochem.*, 13 (1983) 105.
- [9] K. Uvdal, M. Loglud, P. Danneton, L. Bertilsson, S. Strafstrom, W. R. Salaneck, A. G. Mac Diarmid, A. Ray, E. M. Scherr, T. Hjertberg and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989) E451.
- [10] L. Duic and Z. Mandic; *J. Electroanal. Chem*; 335(1992)207
- [11] C. Q. Cui, L. H. Ong, T. C. Tan and J. Y. Lee; *Electrochem. Acta* 38(1993)1395
- [12] A. Kitani, J. Yano, A. Kunai and Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, 221(1987) 69.

ANTECEDENTES

-
- [13] A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111
- [14] Y. T. Yu, M. S. Morredon, M. Josefowicz, G. Belorgey and R. Buvet, *J. Polym.Sci.*, 10 (1987) 2931.
- [15] D. Mohliner, R. Adams y W. Argersinger. *J. Am. Chem. Soc.* 84(1962)3618
- [16] Wu-Song Huang, B. D. Humprey and A. G. Mac Diarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82 (1986) 2385.
- [17] J. F. Penneau, M. Lapkowsky, *New J. Chem.*, 12 (1989) 449.
- [18] D. Macinnei Jr., B. L. Funt, *Synth. Met.*, 25 (1988) 235.
- [19] L. H. C. Mattoso, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 68 (1994) 1.
- [20] L. H. C. Mattoso, L. O. S. Bulhões, *Synth. Met.*, 44 (1992) 171.
- [21] J. F. Penneau, M. Lapkowsky, E. M. Geniés, *New J. Chem.*, 13(1989)449.
- [22] P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga and J. Verbist, *Synth. Met.*, 15(81986) 245.
- [23] E. M. Geniés, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
- [24] P. Herrasti, R. Diaz and P. Ocón, *New J. Chem.*, 17 (1993) 279.
- [25] E. M. Geniés, J. F. Penneau, M. Lapkowsky, *New J. Chem.*, 12(1988)765.
- [26] P. Ocón and P. Herrasti, *New J. Chem.*, 16 (1992) 501.

ANTECEDENTES

-
- [27] J. Anand, S. Palaniappan, D. N. Sathyanarayana, *Synth. Met.*, 66(1994)129.
- [28] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Synth. Met.*, 64 (1994) 77.
- [29] M. Lederc, J. Guay and L. H. Dao, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 21.
- [30] J. P. Pouget, J. G. Masters, A. Ray, A. G. MacDiarmid, *J. Electroanal. Chem.*, 24 (1991) 5863.
- [31] P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga and j. j. Verbist, *Synth. Met.*, 16(1986)245.
- [32] W. Shenglong, W. Fosong and G. Xiaohui, *Synth. Met.*, 16 (1986) 99.
- [33] P. Sauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga and J. J Verbist, *Synth. Met.*, 18(1987)335.
- [34] Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, A. Ray and A. G. MacDiarmid, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 495.
- [35] M. Lederc, J. Guay, L. H. Dao, *Macromolecules*, 22 (1989) 649.
- [36] G. D. Storrier, S. B. Colbran, D. B. Hibbert., *Synth. Met.*, 62 (1994) 179.
- [37] J. C. Suantoni, R. E. Snyder and R. O. Carck, *Anal. Chem.*, 33(1961)1894.
- [38] J. C. Lacroix, P. Garcia, J. P. Audiére, R. Clément, O. Kahn, *New J. Chem.* 14 (1990) 87.
- [39] S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli and G. Zotti; *Electrochem. Acta* 33(1988)1077

II

**SELECCIÓN DE LAS
CONDICIONES EXPERIMENTALES
DE POLIMERIZACIÓN**

CAPÍTULO II

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE POLIMERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La formación de poli(*m*-cloroanilina) ha sido poco estudiada, por lo que en la literatura no están reportadas específicamente las condiciones de electropolimerización de este sistema. Por esta razón cuando se realiza un estudio electroquímico es necesario seleccionar las condiciones experimentales. En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en esta dirección.

Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para la electropolimerización de *m*-cloroanilina, utilizando diferentes electrolitos soportes y concentraciones de monómero. En cada uno de ellos se determinó el potencial de oxidación (E_{OX}) del monómero sobre los sustratos utilizados como electrodos de trabajo (Pt y Au). Se encontró que el E_{OX} para el monómero en los diferentes electrolitos y electrodos de trabajo se presentan aproximadamente al mismo valor de potencial.

2.1. Selección del electrolito soporte

Se utilizaron varios electrolitos soportes para establecer su influencia en la velocidad de crecimiento de poli(*m*-cloroanilina); en todos estos experimentos se utilizó una concentración fija del monómero (0.2 M). Las soluciones electrolíticas estudiadas fueron:

H₂SO₄: Se emplearon varias concentraciones de este electrolito (0.5 M, 1.0 M y 2.0 M); sin embargo, a pesar de que está reportado que este compuesto ha sido estudiado en este medio [1], no fue posible solubilizar la *m*-cloroanilina, ya que la *m*-cloroanilina forma un precipitado en contacto con ácido. Se observó que la solución de ácido sulfúrico tiene un gran efecto sobre las propiedades de disolución de la *m*-cloroanilina. Posiblemente exista una fuerte interacción de los aniones del medio con las moléculas del monómero, que generan una especie poco soluble en este medio.

H₂SO₄/HClO₄: Como no fue posible solubilizar la *m*-cloroanilina en *H₂SO₄*, se utilizó junto con *HClO₄*, se sabe que la mezcla de estos ácidos puede favorecer la electropolimerización de algunos derivados de la anilina [3], por lo cual esta mezcla fue utilizada con la intención de provocar el crecimiento de la película de poli(*m*-cloroanilina); para esto se mantuvo una concentración fija de ácido perclórico (1.25 M), en el cual se disolvió la *m*-cloroanilina y posteriormente se adicionó ácido sulfúrico en concentraciones variables. En este electrolito soporte y sobre un electrodo de Pt se observó que existe crecimiento del polímero y que éste disminuye conforme aumenta la concentración de ácido sulfúrico.

Este comportamiento puede deberse a que los aniones del medio afectan la estabilidad de los intermediarios, produciendo un decremento en la formación de la película.

HClO₄: Ya que la presencia de ácido sulfúrico disminuye la cantidad de película formada se polimerizó utilizando como electrolito soporte únicamente HClO₄. Se observó un incremento en la cantidad de materia depositada, así como una perfecta solubilidad del monómero en este ácido, a partir de una concentración de HClO₄ 1 M. La respuesta voltamperométrica observada utilizando una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, en un intervalo de potencial de 900 a -550 mV vs ESM, en una solución 0.2 M de monómero y 2.5 M de HClO₄ fue la siguiente:

En el primer ciclo de potencial, se observó un pico de oxidación en 644 mV vs ESM, mientras que no se observó ningún pico de reducción. Esto indica una oxidación irreversible del monómero. En los barridos subsiguientes se presentan dos picos de oxidación: I (184 mV) y II (558 mV), y sólo uno de reducción I' (-7.69 mV). Durante la formación de la película polimérica y a partir del comportamiento voltamperométrico se puede distinguir tres etapas claramente diferenciables en el proceso de crecimiento, éstas son las siguientes :

Etapa 1 (E-1): Esta etapa abarca los seis primeros ciclos y se caracterizó por un decremento en la altura de los picos con los barridos sucesivos de potencial. Este comportamiento se puede atribuir a la formación de una película no electroactiva, la cual disminuye el paso de corriente a través del sustrato. En la figura 1, se pueden observar el comportamiento coltamperométrico de los seis primeros ciclos que forman esta etapa.

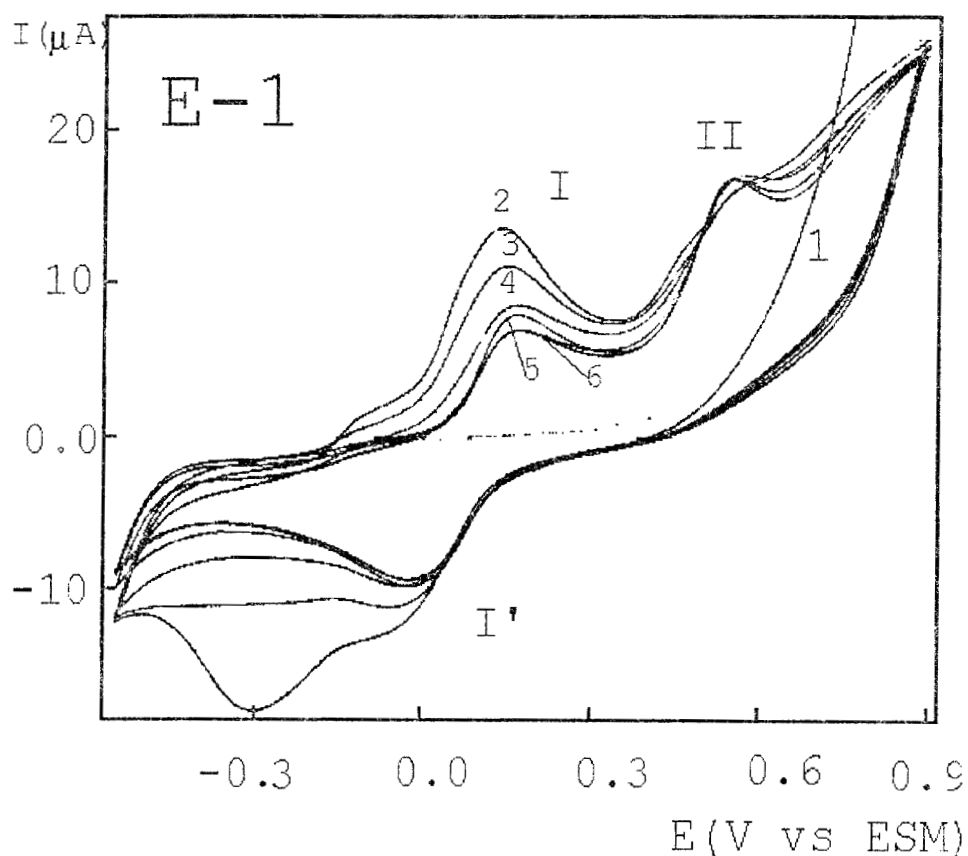


Figura 1.- Voltamperograma típico de poli(*m*-cloroanilina) para la etapa E-1, obtenida sobre Pt en HClO₄ 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M, con $v = 100$ mV/s, con número arábigo se indica el ciclo al que corresponde cada voltamperograma.

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES. . .

Etapa 2 (E-2): Esta etapa comprende del ciclo 7 a el 16, y se caracteriza por un incremento de la altura de los picos con los barridos de potencial. Este comportamiento es típico de un polímero conductor. En la figura 2, se muestra la respuesta voltamperométrica durante esta etapa.

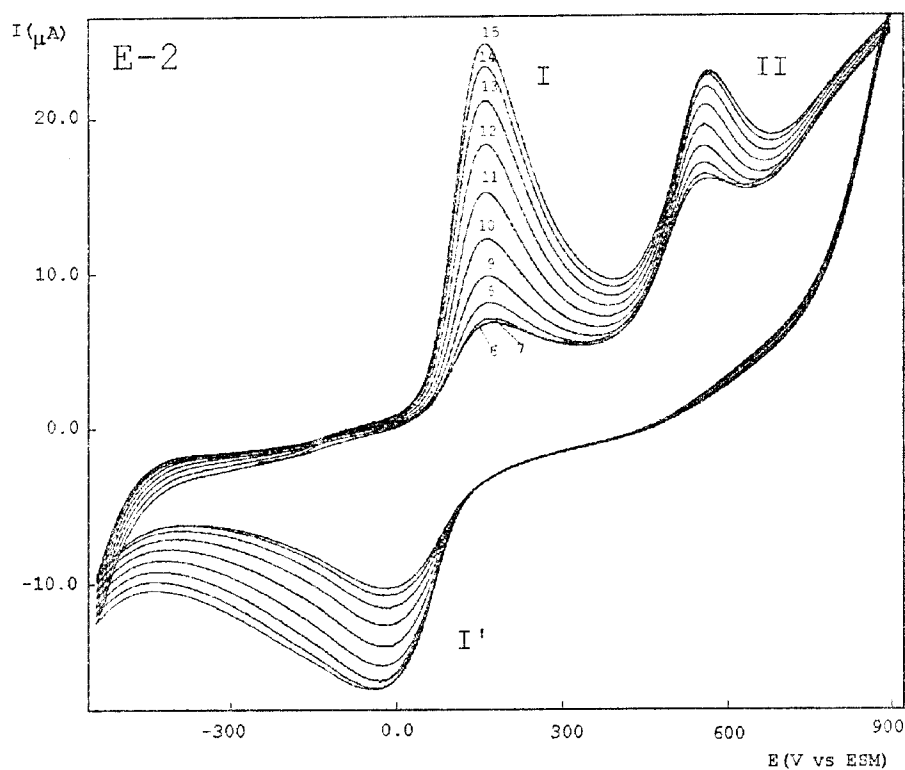


Figura 2.-Voltamperograma típico de poli(*m*-cloroanilina) para E-2, obtenida sobre Pt en HClO_4 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M, con $v = 100 \text{ mV/s}$, el ciclo al que corresponde cada voltamperograma es indicado con número arábigo en la figura

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES. . .

Etapa 3 (E-3): Esta etapa incluye del ciclo 17 en adelante, se caracteriza por un decremento continuo de la altura de los picos con los barridos de potencial, lo que indica la transformación de la película conductora a una no conductora. En la figura 3, se observa la respuesta durante esta etapa.

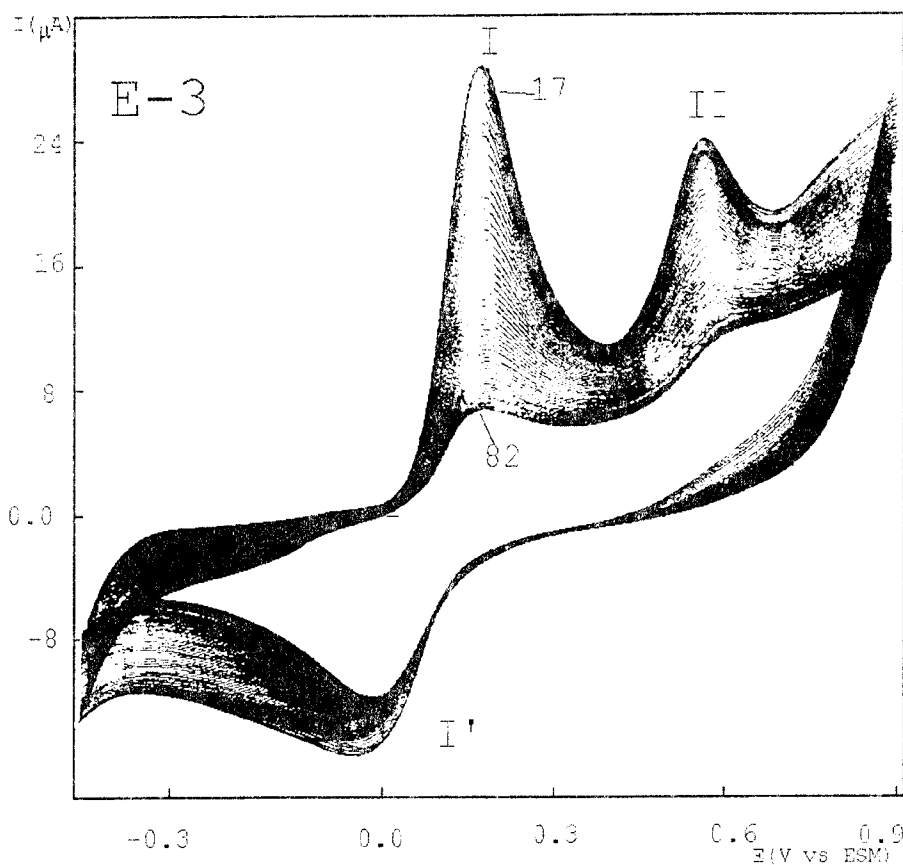


Figura 3.- Voltamperograma típico de poli(*m*-cloroanilina) para E-3, obtenida sobre Pt en HClO₄ 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M, con $v = 100$ mV/s, el ciclo al que corresponde cada voltamperograma es indicado con número arábigo en la figura

De las respuestas voltamperométricas se puede observar, que el número de procesos redox y su posición no cambia con el número de ciclos en las diferentes etapas observadas. De estas etapas, la E-2 es la única que conduce a la formación de un polímero conductor por lo cual será la única que se estudiara en este trabajo.

KClO₄/HClO₄: También se utilizó como electrolito soporte una mezcla de ácido perclórico y perclorato de potasio (2.5 M y 0.5 M respectivamente), con objeto de analizar el efecto del anión sobre el crecimiento de la película se fijo la concentración de protones. Se observa que el comportamiento resultante es prácticamente igual al obtenido utilizando una solución electrolítica de HClO₄, por lo que se cree que el proceso de polimerización no se ve muy afectado por este factor.

Por lo tanto de los electrolitos soportes empleados, el que da mejores resultados para la polimerización de *m*-cloroanilina es el HClO₄. Otra ventaja que presenta este medio electrolítico es que el monómero se disuelve completamente en él, obteniéndose también un crecimiento satisfactorio de la película.

2.2. Selección de la concentración del monómero

Con el fin de conocer cómo influye la concentración del monómero en el crecimiento del polímero, se varió su concentración desde 0.05 hasta 0.25 M, manteniendo una concentración constante de HClO₄. Se observó que a concentraciones muy bajas de monómero (0.05 M a 0.075M), se obtienen películas muy delgadas, mientras que a concentraciones iguales o mayores a 0.3 M se encontró que el comportamiento y altura de los picos es aleatorio, por lo cual estas concentraciones fueron descartadas. Por esta razón la concentración apropiada se encuentra entre 0.15 M y 0.2 M.

2.3. Selección del potencial de inversión (E_{λ}) en el límite de oxidación

El E_{λ} de oxidación se varió de 700 mV a 1000 mV; se observó que el inicio de la etapa E-2, aquella que presenta un incremento en la altura de los picos con los barridos de potencial, varía en función del potencial de inversión de oxidación aplicado. La variación del inicio de E-2 con E_{λ} de oxidación se reporta en la tabla 1.

TABLA 1.- Inicio de la etapa E-2 como función del potencial de inversión en el límite anódico.

E (V vs ESM)	Ciclo de inicio
700	27
750	16
800	10
850	6
900	6
1000	4

Como se puede observar el inicio de las etapas presentes en la polimerización es función del límite del potencial de oxidación, puesto que, la cantidad de monómero que se oxida cuando se amplía el límite de potencial anódico se afectará y se alcanzará con mayor rapidez el valor crítico en concentración de las especies cercanas al electrodo, necesaria para iniciar la formación de la película.

Los potenciales que conducen con mayor rapidez a la etapa conductora están entre (850 mV y 1000 mV), aunque no se realizó un estudio cuantitativo, se observó mayor carga cuando se aplicó E_{λ} de oxidación de 900 mV, por lo que éste fue el límite anódico elegido.

2.4. Selección de E_{λ} reducción

Para conocer la influencia del límite de potencial de reducción en la electropolimerización de la *m*-cloroanilina, se varió dicho límite de -50 mV a -550 mV vs ESM. Se obtuvieron curvas de crecimiento (Carga vs ciclo) y se observó que estas presentan un comportamiento lineal, como se muestra en la figura 4. La carga en este y todos los casos fue determinada a partir de la integración del área bajo la curva del proceso catódico. La carga correspondiente al proceso anódico no fue considerada porque puede incluir procesos de oxidación diferentes a los de la película [2]

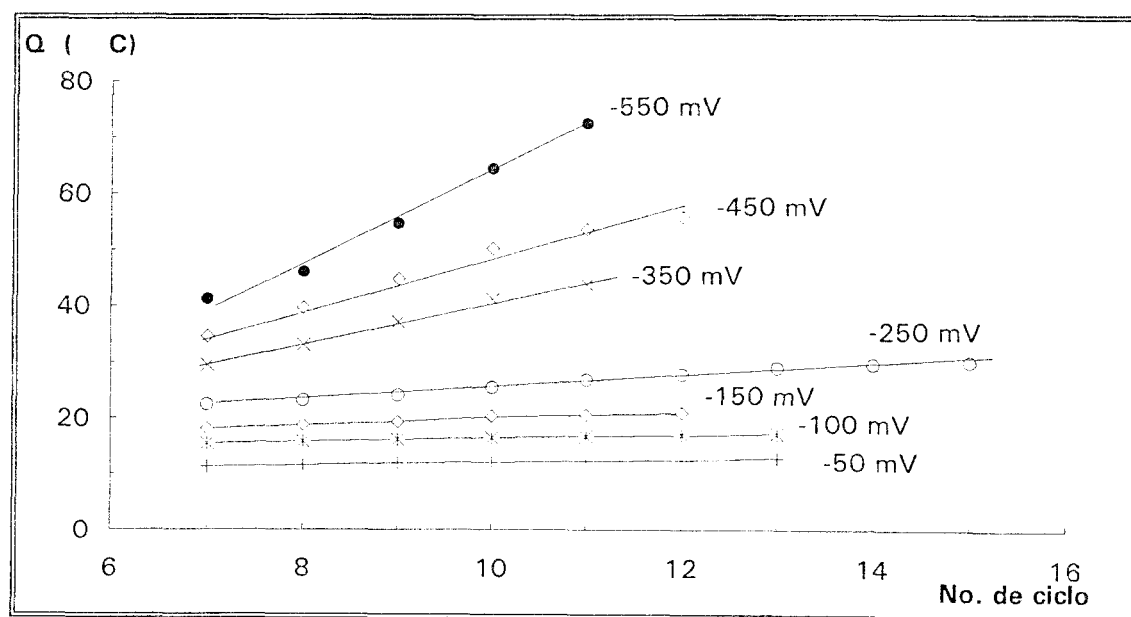


Figura 4.- Curvas de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) obtenidas para diferentes límites de reducción

Se obtuvieron las velocidades de crecimiento a partir de las pendientes y se trazó un gráfico de potencial de inversión contra velocidad de crecimiento y se observó un comportamiento hiperbólico como se aprecia en la figura 5. Del análisis de estos datos se encontró que cuando se utiliza un E_{λ} menos catódico, la velocidad de crecimiento de la película es pequeña (-50 a -250 mV/ESM) sin embargo, cuando se aplica E_{λ} superiores a -350 mV encontramos que esa velocidad aumenta exponencialmente. Por esta razón en este trabajo se utilizó un E_{λ} de -550 mV. No se estudiaron E_{λ} más catódicos, ya que alcanzan el límite de electroactividad del medio.

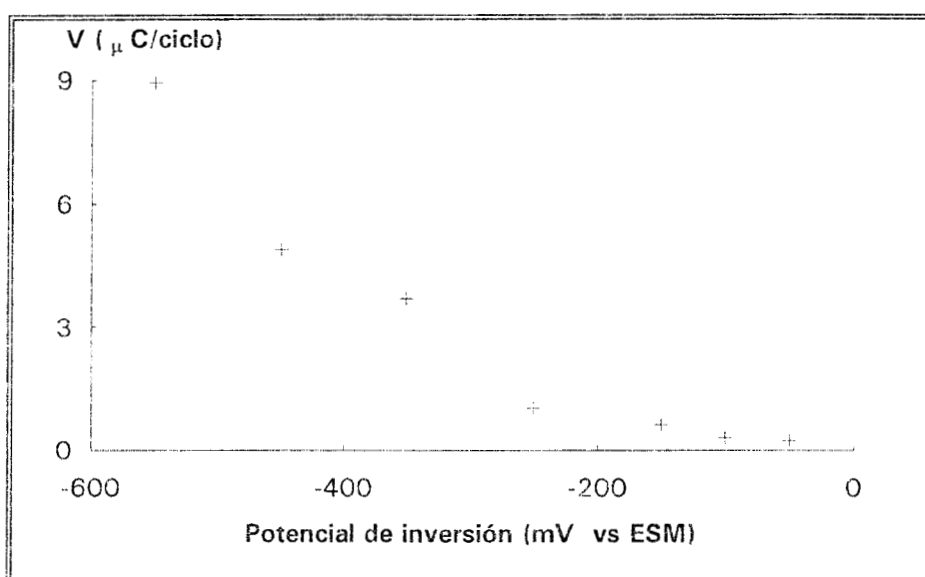


FIGURA 5.- Influencia del potencial de reducción en la velocidad de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina)

2.5. Selección de la velocidad de barrido

Este estudio se realizó utilizando un intervalo de velocidades de barrido de potencial de 5 mV/s a 200 mV/s, el programa de potencial utilizado fue de 900 a -550 mV vs ESM, la solución utilizada fue de HClO_4 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M. A bajas velocidades de barrido de potencial se observó

que el pico de oxidación II se desdobra en dos picos (IIa y IIb) como se muestra en la figura 6. La altura de estos picos no se incrementa con los barridos sucesivos de potencial, lo que indica que no hay un aumento en la formación de esta especie, mientras que a velocidades de barrido altas este pico se incrementa.

Al igual que el pico de oxidación, el de reducción se desdobra en dos picos (Ia' y Ib'). A velocidades de barrido bajas (figura 6), el pico más anódico (Ib') no se incrementa con los barridos de potencial, mientras que, el segundo (Ia') se desplaza a potenciales más catódicos y tiende a ensancharse a medida que se aumenta el número de ciclos de barrido de potencial.

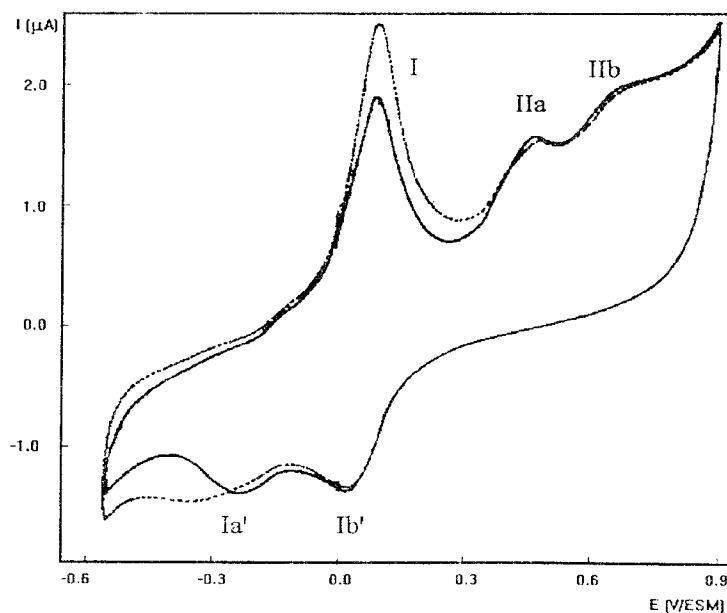


Figura 6.- Voltamperograma cíclico de la poli(*m*-cloroanilina) a una velocidad de barrido de 5 mV/s, depositado sobre Pt a partir de una solución con HClO₄ 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M. Para el sexto (—) y treceavo (----) ciclo.

Como en otros casos se obtuvieron curvas de crecimiento, a partir de éstas es posible observar que la etapa conductora (E-2), está asociada a un número de ciclos mayor, cuando la electropolimerización se efectúa aplicando velocidades de barrido altas como se puede observar en la figura 7.

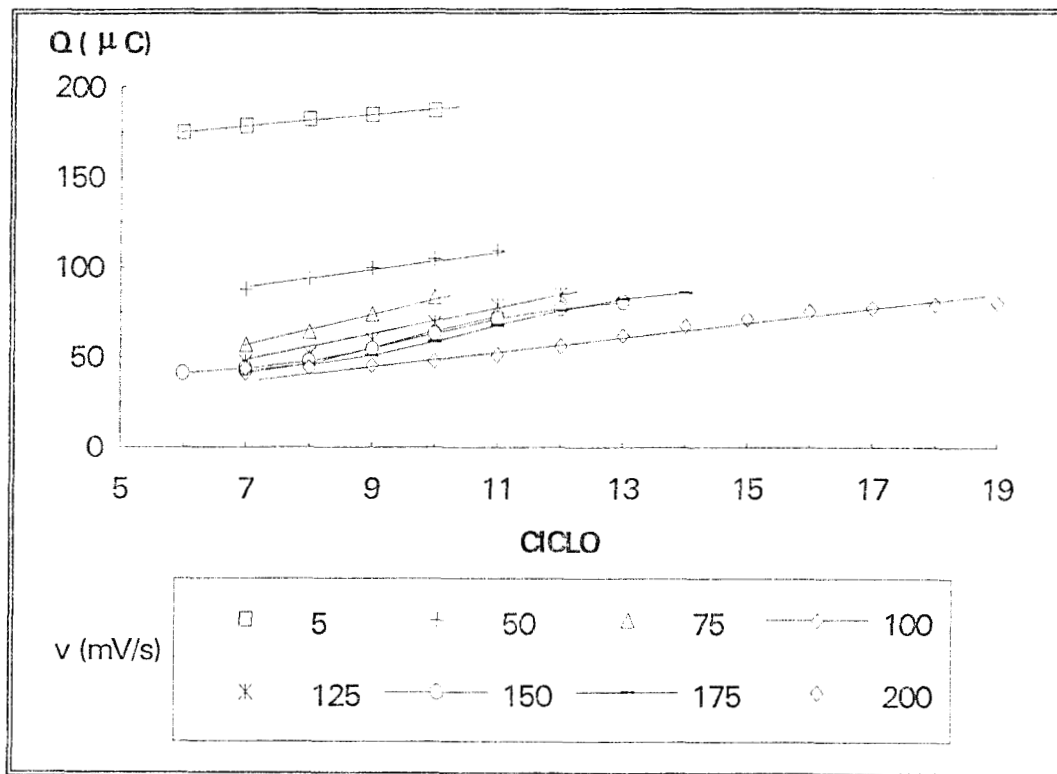


Figura 7.-Curvas de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) obtenidas a diferentes velocidades de barrido

A partir de las curvas de carga contra número de ciclos, se determinó la velocidad de crecimiento y se estableció su relación funcional con la velocidad de barrido. La curva obtenida presenta un comportamiento de tipo parabólico como se muestra en la figura 8.

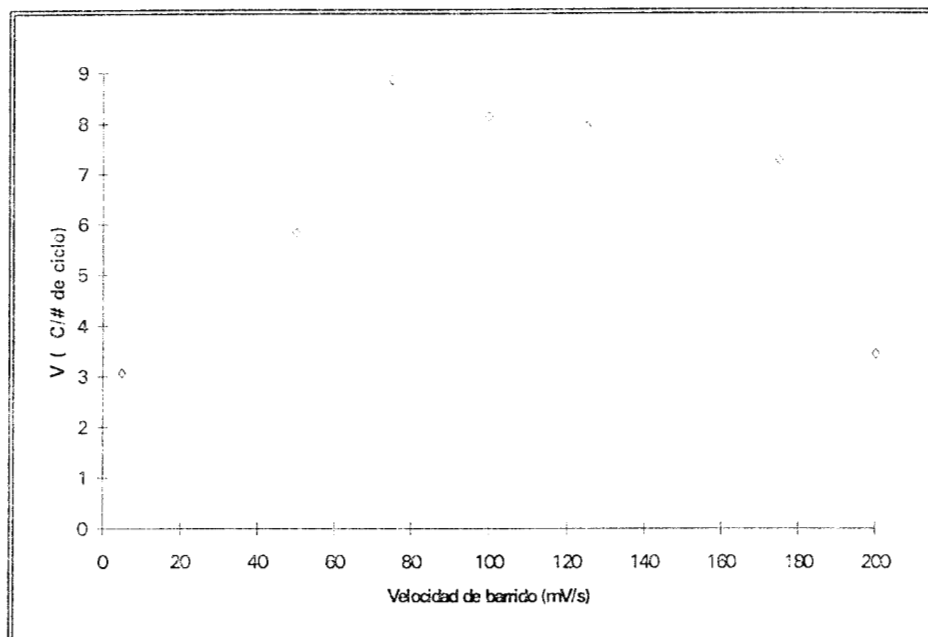


Figura 8.- Influencia de la velocidad de barrido en el crecimiento de la poli(*m*- cloroanilina)

Analizando el comportamiento presentado en la figura 8, encontramos que para bajas velocidades de barrido (5 mV/s), la velocidad de crecimiento es muy pequeña, este comportamiento quizá se deba a un intermediario de tiempo de vida muy corta, por lo cual a velocidades de barrido bajas éste tiene tiempo de descomponerse o reaccionar con el medio. En el intervalo de velocidad de barrido de 75 mV/s a 125 mV/s se observa que la velocidad de crecimiento se mantiene casi constante, mientras que a velocidades mayores de 125 mV/s se encontró un cambio en la pendiente de la curva, comportamiento que puede ser atribuido, posiblemente a que los intermediarios generados no tienen tiempo de incorporarse a la cadena polimérica. Es por esto más conveniente utilizar velocidad de barrido intermedias (75mV/s a 125 mV/s) en donde el intermediario no tiene tiempo de reaccionar con el medio o de descomponerse, pero sí de incorporarse a la cadena provocando una velocidad de crecimiento máxima.

2.6. Selección del electrodo de trabajo

También se estudio la influencia del material de electrodo, para observar como afecta la naturaleza de éste en el proceso de polimerización y en la velocidad de crecimiento. El otro material utilizado fue el Oro (Au), con un área geométrica igual a la del platino. El comportamiento observado en Au fue el siguiente:

La respuesta voltamperométrica sobre Au es distinta a la del platino, sobre este material se observaron un par de procesos redox bien definidos, ya que se aprecia un pico de oxidación (I) en 158 mV con su respectivo pico de reducción (I') ubicado en -11.3 mV. Este pico se presenta mucho más ensanchado que en Pt, y un pico de oxidación (II) en 565 mV, con su respectivo pico de reducción (II') en 423 mV, como se observa en la Figura 9.

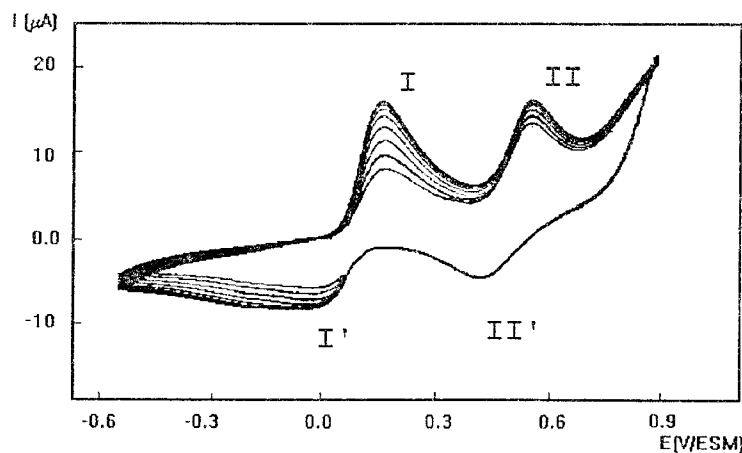


Figura 9.- Voltamperograma cíclico típico de poli(*m*-cloroanilina) sintetizado sobre Au en HClO₄ 2.5 M, a una concentración de monómero de 0.2 M y $v = 100$ mV/s registrado a partir del sexto ciclo.

De la figura 9, se puede apreciar que la diferencia más importante es la aparición del pico de reducción II', los otros picos se presentan también sobre Pt. Este pico de reducción adicional no presenta un incremento de corriente con el aumento de barridos sucesivos de potencial. Este comportamiento puede deberse a un proceso de adsorción, ya que es muy conocido que el Au se caracteriza por presentar estos fenómenos de adsorción.

Otra diferencia sobresaliente es el comportamiento en la etapa E-3, aquí se observó un decremento en la carga anódica y un incremento en la catódica, incluso el pico II' presenta un ligero incremento. Sin embargo, este comportamiento en oro también es atribuible a la formación de una película no conductora.

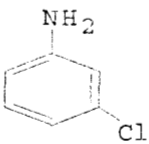
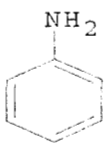
Como se puede observar en Au aparece un pico adicional (II'), cuyo origen es ambiguo ya que puede provenir de un proceso de adsorción. Además, el pico I' está menos definido que sobre Pt. Como el proceso de polimerización en Au parece ser más complejo que en Pt, se utilizó este último como electrodo de trabajo.

2.7 Análisis de las condiciones encontradas

Las condiciones requeridas en la electropolimerización de la *m*-cloroanilina son severas comparadas con las que se requieren para otros polímeros como la polianilina (PANi), como se observa en la tabla 2. La carga obtenida para la *m*-cloroanilina es 1000 veces menor que la del PANi, esto nos indica la alta resistencia a la oxidación y a la polimerización de la *m*-cloroanilina.

SELECCION DE LAS CONDICIONES

TABLA 2.- Condiciones utilizadas en la electropolimerización de la *m*-cloroanilina y PANi sobre electrodo de Pt.

		
[Monómero]	0.2 M	0.1M
[HClO ₄]	2.5 M	1.0 M
Q/cm ²	μC	mC
Velocidad de barrido	100 mV/s	50 mV/s
Eox monómero	0.664 V vs ESM	0.5 vs ESM
Referencia	Este trabajo	4

CONCLUSIONES

A partir de los estudios presentados en este capítulo, es posible seleccionar las condiciones óptimas para la formación de poli(*m*-cloroanilina), las cuales se muestran en la tabla 5.

TABLA 3 Condiciones seleccionadas para la polimerización de la *m*-cloroanilina

condición	
electrolito soporte	HClO ₄
[electrolito soporte]	2.5 M
[monómero]	0.2 M
intervalo de potencial	900 A -550 mV vs ESM
Electrodo de trabajo	Pt
Velocidad de barrido	75 a 100 mV/s

REFERENCIAS

- [1] Cattarini, L. Doubova, G. Mengoli y G. Zotti; *Electrochem. Acta*, 33(1988)1077
- [2] A. F. Gil, *Tesis de Maestría*, UAM-I, México-1994
- [3] P. Ocón y P. Herrasti; *New J. Chem.* 16(1992)501
- [4] Duic y Z. Mandic; *J. Electroanal. Chem*; 335(1992)207

III

ELECTROPOLIMERIZACIÓN
DE LA *m*-CLOROANILINA

CAPÍTULO III

ELECTROPOLIMERIZACION DE LA *m*-CLOROANILINA

Una vez encontradas las condiciones óptimas de polimerización se realizó un estudio detallado del comportamiento electroquímico durante el crecimiento de la película polimérica, así como también de sus características de conductividad y estabilidad.

3.1. Respuesta Voltamperométrica

La polimerización electroquímica de la *m*-cloroanilina se realizó empleando la técnica de voltamperometría cíclica, se trabajó sobre un electrodo de Pt, utilizando como electrolito soporte HClO₄ 2.5 M, se realizaron barridos sucesivos en un intervalo de 900 mV a -550 mV vs ESM. En el primer barrido aparece un pico de oxidación, en 644 mV vs ESM, mientras que no se observó ningún pico de reducción, indicando esto una oxidación irreversible del monómero. En los barridos subsiguientes se observaron dos picos de oxidación: I (184 mV) y II (558 mV) y solo uno de reducción I' (-7.69 mV) como se muestra en la figura 1.

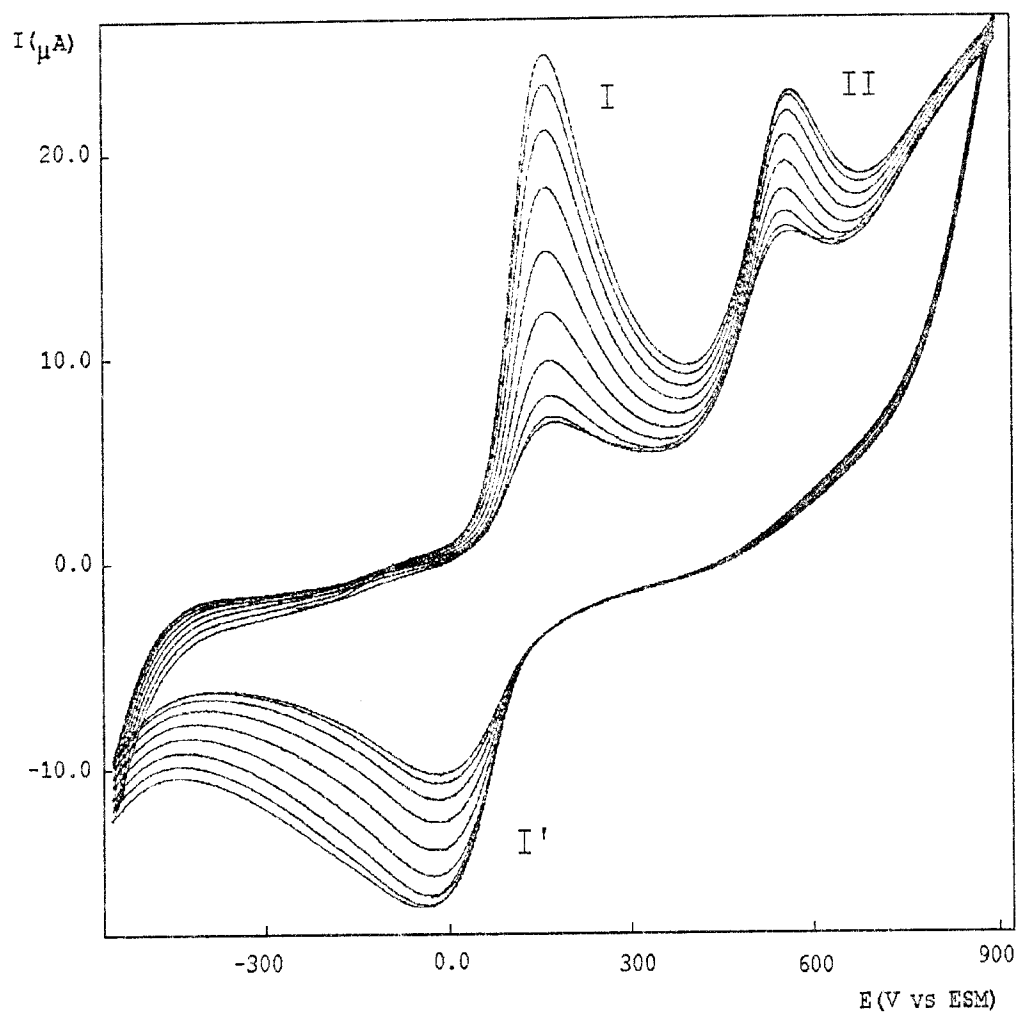


Figura 1.- Voltamperograma cíclico típico de poli(*m*-cloroanilina) sintetizada sobre Pt utilizando una solución electrolítica de $HClO_4$ 2.5 M y 0.2 M de *m*-cloroanilina, $v = 100$ mV/s registrado a partir del sexto ciclo.

La respuesta voltamperométrica muestra que los procesos redox se encuentran desplazados a potenciales más anódicos que otros polímeros sintetizados a partir de anilinas sustituidas, como se observa en la tabla 1., lo cual indica que la *m*-cloroanilina a diferencia de otras anilinas requiere una mayor energía para ser polimerizada, como se reporta en la tabla 1.

TABLA 1.- Potencial de oxidación (E_{ox}) del proceso más anódico reportado para algunas polianilinas vs ESM

Monómero	E_{ox} (V vs ESM)	Medio	Referencia
PANi	0.245	HClO ₄ 1 M	1
<i>o</i> -Cloroanilina	0.130	H ₂ SO ₄ 2 M	2
<i>o</i> -Metilanilina	0.130	H ₂ SO ₄ 1 M	3
<i>m</i> -Metilanilina	0.110	H ₂ SO ₄ 1 M	3
<i>o</i> -Etilanilina	0.030	H ₂ SO ₄ 1 M	3
<i>m</i> -Etilanilina	0.030	H ₂ SO ₄ 1 M	3
<i>o</i> -Anisidina	0.170	HCl 1M	4
2,5 Dimetoxianilina	0.345	HClO ₄ 1 M	5
<i>m</i> -Cloroanilina	0.560	HClO ₄ 2.5 M	Este trabajo

Tomando en cuenta el desplazamiento anódico, se compararon los procesos redox que se presentan en polianilina con los de poli(*m*-cloroanilina). El pico I se asocia a la oxidación de fenilamina a el estado polarónico y el pico II la oxidación del estado polarónico al bipolarónico [3,6 y 7]; es decir, cada uno de los procesos involucra la transferencia de un electrón durante la oxidación del polímero. El hecho de que no se observe un pico de reducción para el proceso de oxidación II en poli(*m*-cloroanilina), parece indicar que las especies formadas durante la oxidación se consumen muy rápidamente dando lugar a reacciones químicas, como en el caso de la polimerización de anilinas N,N-Dialquil substituidas [8].

3.2 Comportamiento de la carga

Analizando el comportamiento de la carga catódica durante el crecimiento de la película de poli(*m*-cloroanilina), en las condiciones antes señaladas, se encontró que es diferente al de un polímero conductor típico, donde la carga se incrementa con el número de ciclos [9-10] y es distinto al de un polímero no electroactivo donde la carga decrece con el aumento de los barridos de potencial [11-12]. En el caso de la poli(*m*-cloroanilina) se presenta un comportamiento complejo. Se pueden identificar 3 etapas,

independientemente de las condiciones en las que se forme la película, estas etapas se pueden apreciar en la figura 2.

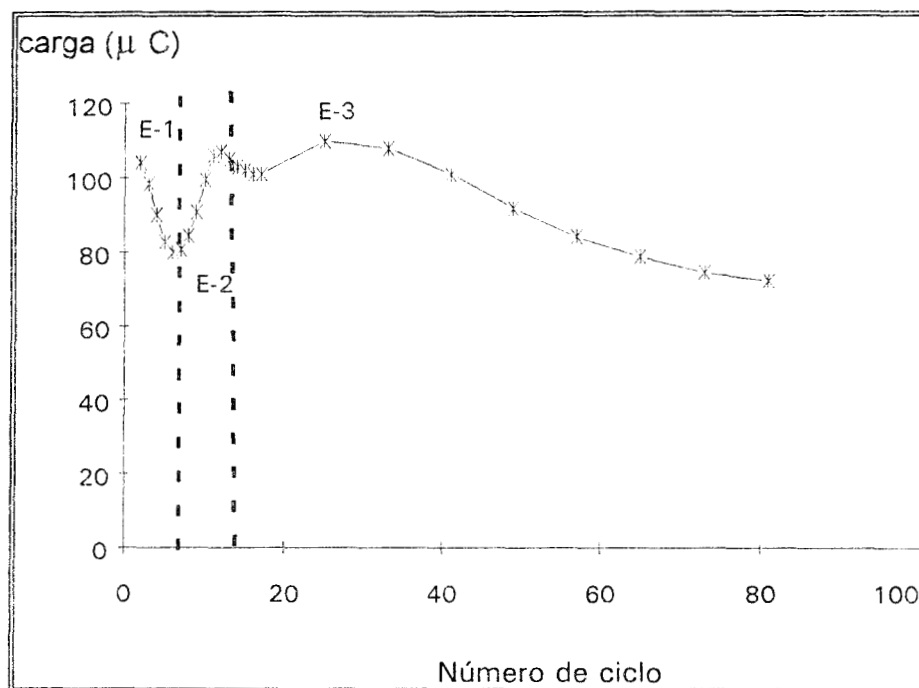


Figura 2.-Variación de la carga catódica en función del número de ciclos, durante el crecimiento de una película de poli(*m*-cloroanilina) a partir de una solución electrolítica 0.2 M de *m*-cloroanilina HClO₄ 2.5 M con $v = 100$ mV/s

Etapa 1 (E-1): Esta etapa comprende los seis primeros ciclos y se caracteriza por un decremento gradual de la carga. Este "período de inducción" ha sido observado ya en un número igual de ciclos en la polimerización de la anilina en pH básico [1] y en *o*-anisidina durante un lapso de doce ciclos [5].

Estos compuestos tienen en común cierta resistencia a protonarse, ya sea por el medio en que se encuentran (anilina) o por su bajo pKa (*m*-cloroanilina y *o*-anisidina). Esto hace suponer que este tipo de monómeros conducen a la formación de una película inicial no conductora, ya que la conductividad depende del nivel de protonación [13].

Etapa 2 (E-2): Este período abarca del ciclo 7 al 16, en éste, la carga se incrementa gradualmente con el número de ciclos, indicando la formación de un polímero conductor (etapa de crecimiento). Esta etapa por ser la única que conduce a la formación de una película eletroactiva será la que se estudie detalladamente en este trabajo.

Etapa 3 (E-3): Esta etapa es la que abarca un mayor número de ciclos ya que comprende del ciclo 17 en adelante, se caracteriza por un decrecimiento gradual de la carga con los barridos de potencial, así como por una disminución de la velocidad de crecimiento.

El comportamiento de la carga en las diferentes etapas es difícil de explicar, se observa a partir de los voltamperogramas que en las 3 etapas los picos conservan la misma posición y proporción (figura 3) , por lo cual no se hace evidente una degradación o cambios en la reticulación que expliquen la pérdida de conductividad ya que, estos procesos están asociados a la aparición de nuevos picos [14]. Sin embargo, en E-1 y E-3 se observa que el pico de reducción es bastante ensanchado siendo ésta la única evidencia de un comportamiento común entre estas etapas, las cuales conducen a la formación de películas poco conductoras, mientras que la etapa que conduce a la formación de un polímero conductor (E-2), tiene un pico de reducción bien definido. Al parecer la pérdida de conductividad está relacionada con el proceso de reducción que provoca cambios en la forma del pico I'.

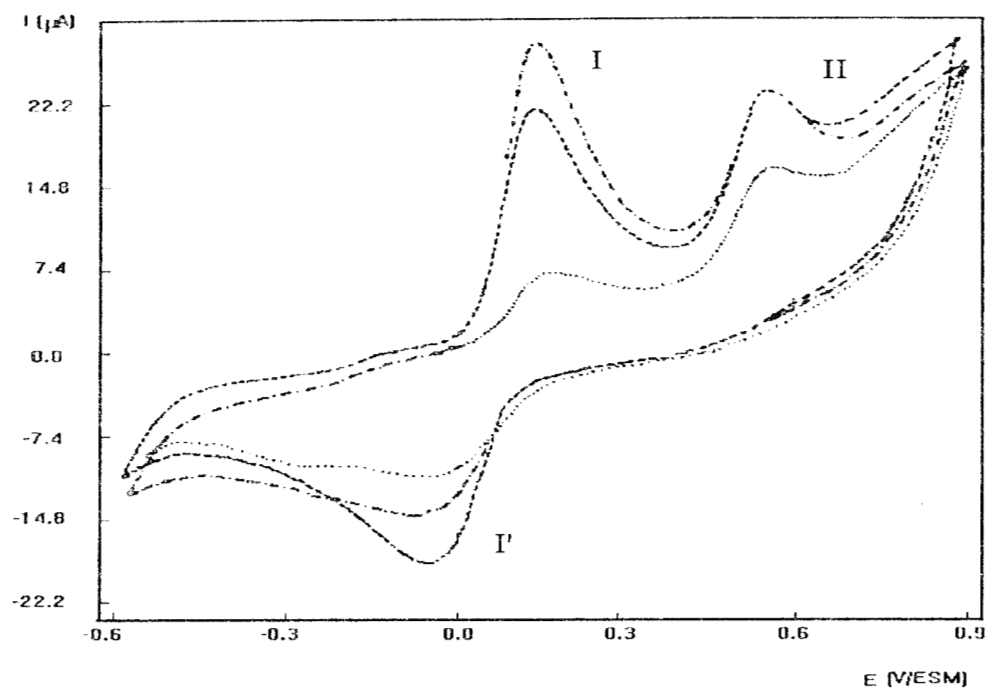


Figura 3.- Voltamperogramas típicos de la *m*-cloroanilina, en cada una de las tres etapas, obtenido sobre Pt en HClO_4 2.5M, con una concentración de monómero 0.2 M y $v = 100$ mV/s. E-1 (.....), E-2 (- - -) y E-3 (- · -)

3.3. Caracterización de la película polimérica

El polímero se caracterizó en una solución de electrolito soporte libre de monómero, la respuesta voltamperométrica se puede observar en la figura 4, donde se muestra que la corriente disminuye aproximadamente a la mitad, además el pico más anódico (II) desaparece a partir del segundo ciclo, mientras que los otros picos disminuyen gradualmente. Esto parece indicar que la especie involucrada en la formación del pico II es muy inestable o bien que esta oxidación provenga de una especie adsorbida a la cadena polimérica.

Para precisar si el pico II era proveniente de un proceso de adsorción se formo una película de poli(*m*-cloroanilina) en las condiciones antes señaladas, una vez formada la película, se impuso el mismo programa de potencial utilizado en el estudio reportado en la sección 3.3, pero esta vez rotando el electrodo a una velocidad de 2500 r.p.m. en una solución con monómero. Se observó que la respuesta voltamperométrica es prácticamente la misma, que con el electrodo estacionario, lo cual indica que todos los procesos son provenientes de la película adherida al electrodo.

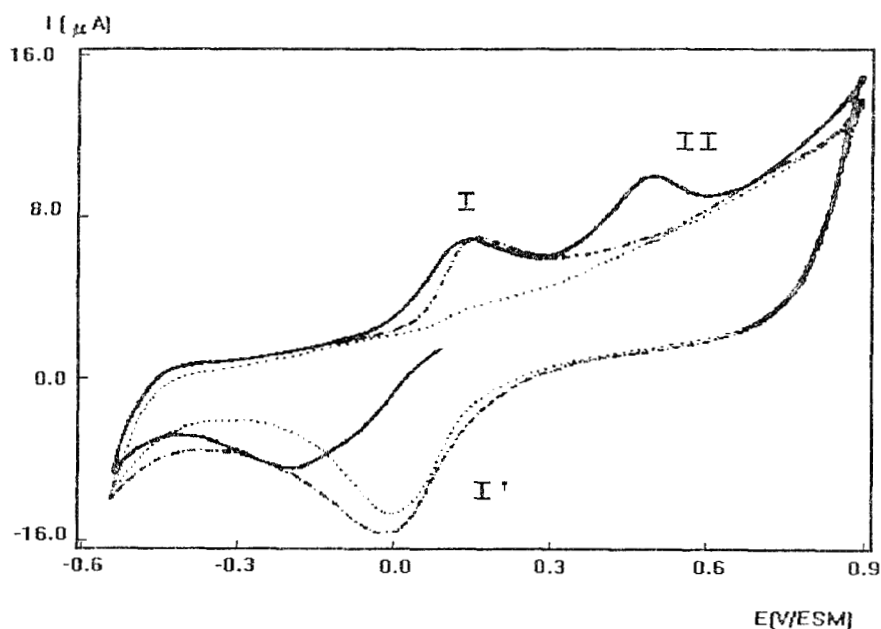


Figura 4.- Voltamperograma cíclico típico de una película de poli(*m*-cloroanilina) obtenido en una solución de electrolito soporte libre de monómero. Se utilizó una velocidad de barrido de 100 mV/s para el primer ciclo (—), el segundo (-·-·-) y el octavo (····)

3.4. Rugosidad de la película

Con el fin de determinar la rugosidad de la película, se polimerizó *m*-cloroanilina en un electrodo de Au (único sustrato disponible para esta prueba) utilizando las condiciones experimentales antes señaladas, con esta película se realizó un análisis de SPM (scanning probe microscopy), encontrándose que ésta presenta una superficie homogénea granular, además de la aparición de pequeñas islas.

3.5. Propiedades electrocrómicas

Los polímeros obtenidos presentaron propiedades electrocrómicas, color verde en la oxidación y azul y violeta durante la reducción. Estos colores son semejantes a los de PANi [9], lo cual puede indicarnos acoplamientos de oligómeros en sitios similares durante la formación de la cadena polimérica.

3.6. Estudio cinético del crecimiento de la poli (*m*-cloroanilina)

Para obtener la ley de velocidad, se realizaron depósitos sobre un electrodo de Pt de un área de 0.0314 cm², efectuando barridos de potencial en un intervalo entre 900 mV a -550 mV contra ESM a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, estos parámetros se mantuvieron constantes durante todo el estudio, variándose únicamente la concentración de ácido y monómero. El estudio se realizó únicamente en la etapa E-2, que es la que conduce a la formación de un polímero conductor.

El crecimiento de la película se evaluó a partir de la carga transferida (Q), por cada ciclo de potencial impuesto (N), y para cada condición experimental estudiada. La carga fue determinada a partir de la integración del área bajo la curva del proceso catódico (2.4). Como la carga muestra un comportamiento lineal con el número de ciclos se puede evaluar la velocidad de crecimiento del polímero (v) a partir de las pendientes obtenidas para cada caso estudiado.

$$v = \frac{dQ}{dN}$$

De las velocidades de crecimiento encontradas, se trazaron gráficos de logaritmo de v en función del logaritmo de concentración de monómero o de ácido ya que:

La ley de velocidad se puede expresar como:

$$v = k[\text{monómero}]^x[\text{electrolito}]^y$$

$$\log v = \log k + x \log[\text{monómero}] + y \log[\text{electrolito}]$$

Si se considera constante la concentración de electrolito o monómero la ecuación se convierte a:

$$\log v = \log k' + x \log[\text{monómero}] \text{ donde } k' = k[\text{ácido}]^y$$

$$\log v = \log k' + y \log[\text{electrolito}] \text{ donde } k' = k[\text{monómero}]^x$$

Estas ecuaciones se ajustan a una recta cuya pendiente es igual al orden de reacción (x o y) y la ordenada al origen es igual al logaritmo de la constante de velocidad ($\log k'$).

3.6.1. Influencia de la concentración del electrolito soporte

Para estudiar la influencia del electrolito soporte durante la electropolimerización, se mantuvo una concentración fija de monómero (0.2 M) y se varió la concentración de ácido perclórico utilizado como electrolito soporte desde 1.0 M (mínima concentración de ácido requerida para solubilizar la *m*-cloroanilina) hasta 4.0 M.

En la figura 5; se reportan dos voltamperogramas obtenidas durante el estudio. La curva potenciodinámica 5A corresponde al proceso de electropolimerización utilizando una concentración de HClO_4 3.5M. La curva 5B corresponde a un voltamperograma trazado durante la formación de poli(*m*-cloroanilina) para una concentración de ácido 1 M.

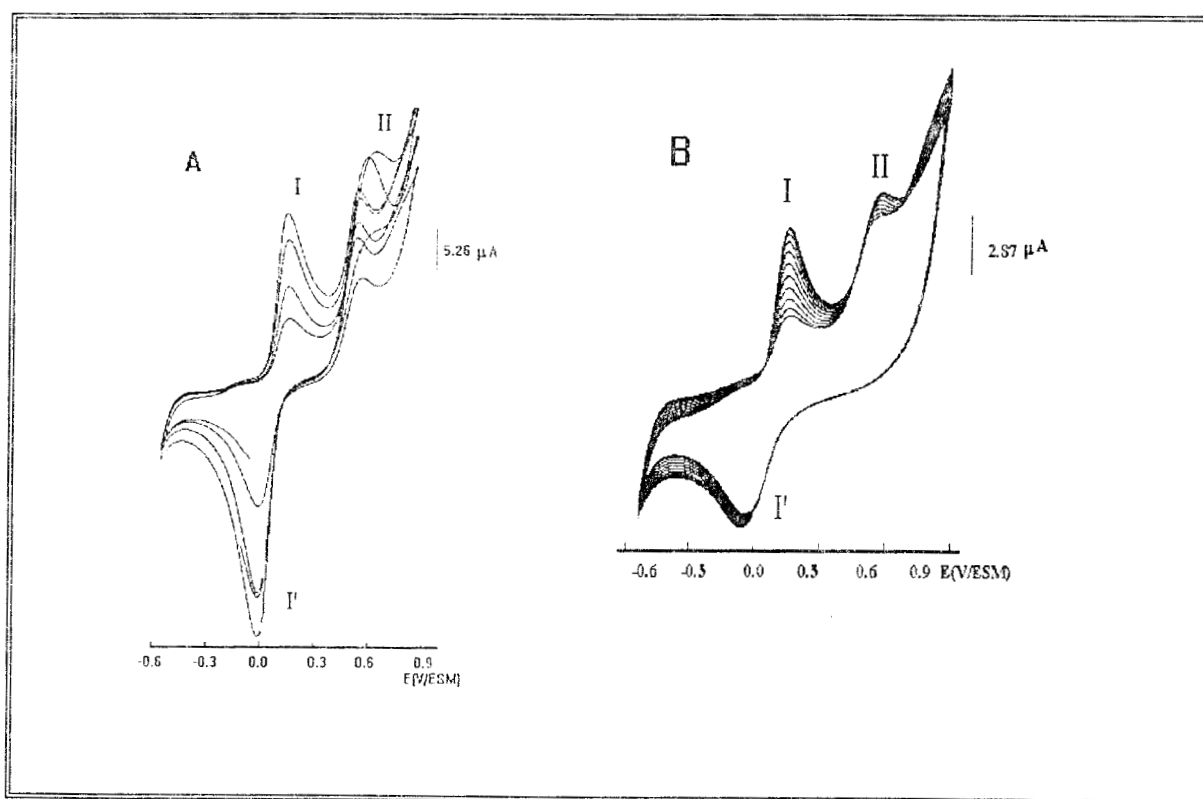


Figura 5.- Voltamperograma típico de la poli(*m*-cloroanilina) sintetizada sobre Pt, utilizando una solución con una concentración fija de monómero de 0.2 M y una concentración variable de ácido: A) HClO_4 3.5M y B) HClO_4 1.0 M. Los voltamperogramas se trazaron a $v=100$ mV/s

Analizando estas dos respuestas voltamperométricas, podemos observar el efecto que sobre la electropolimerización tiene el nivel de acidez. El primer efecto que podemos citar es la forma que presenta el pico de oxidación II (figura 5A), el voltamperograma presenta un entrecruzamiento de las curvas cuando se invierte el barrido de potencial en dirección catódica, la presencia de un efecto catalítico es evidenciado. Este efecto se puede atribuir a que posiblemente en la interfase electrodo solución exista una mayor concentración de la especie electroactiva debido a una reacción química acoplada, por esta razón, se observa un incremento de la corriente anódica o también este aumento de la corriente anódica puede ser atribuible a una oxidación no completa del monómero, por lo tanto cuando se invierte el potencial existe especie electroactiva que se sigue oxidando. Cuando el estudio se realiza a concentración de ácido 1 M, el efecto catalítico no se presenta (ver figura 5B).

El potencial del pico de oxidación I en 5A y 5B no sufre ninguna modificación con el cambio de concentración de ácido. Sin embargo, sobre el pico de reducción, sí se observa un efecto causado por la concentración de ácido. En la figura 5A el pico I se presenta a valores de potencial de 0.0 V vs ESM, este mismo en 5B se desplaza a potenciales más catódicos. También la forma y altura del pico de reducción se modifican; mientras que en 5A el pico I' está bien definido y de mayor proporción que el pico de oxidación, en 5B, el pico I', se ensancha y tiene la misma altura que los picos de oxidación.

De esto se puede deducir que: el proceso de oxidación asociado al pico II es modificado por el nivel de acidez de las soluciones electrolíticas, ya que a altas concentraciones de ácido, parece obedecer un proceso catalítico o bien a un aumento de la cantidad de materia oxidada, en cambio el proceso de oxidación asociado al pico I, es independiente de la concentración del ácido.

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE

Se trazaron curvas de crecimiento (Q vs número de ciclo) para cada concentración de ácido utilizada, las cuales se muestran en la figura 6, se observa que a concentraciones superiores a 3.5 M de HClO_4 , no se presenta un comportamiento lineal, por lo cual no es posible medir la velocidad de crecimiento a partir de la pendiente.

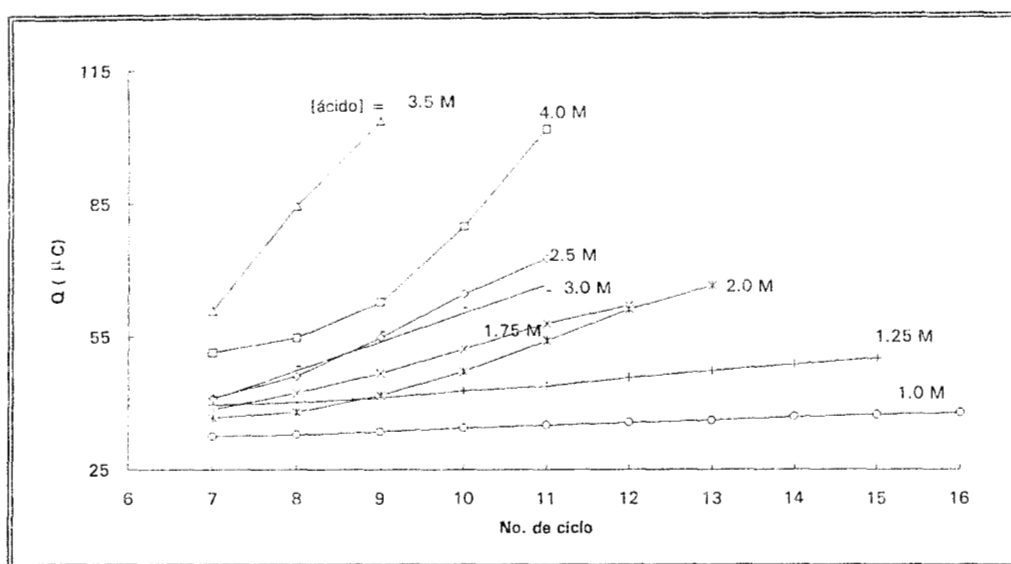


Figura 6.- Curvas de crecimiento de la *m*-cloroanilina obtenidas utilizando concentración fija de monómero (0.2 M) y variando la concentración de electrolito soporte.

A partir de las pendientes de las curvas de crecimiento, se obtuvieron las velocidades de crecimiento del polímero y se construyó una gráfica de logaritmo de velocidad vs logaritmo de la concentración del ácido. Del comportamiento obtenido en la figura 7, se encontró que para un intervalo de concentraciones de 1.75 a 3.0 M la velocidad de crecimiento es independiente de este factor.

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE . . .

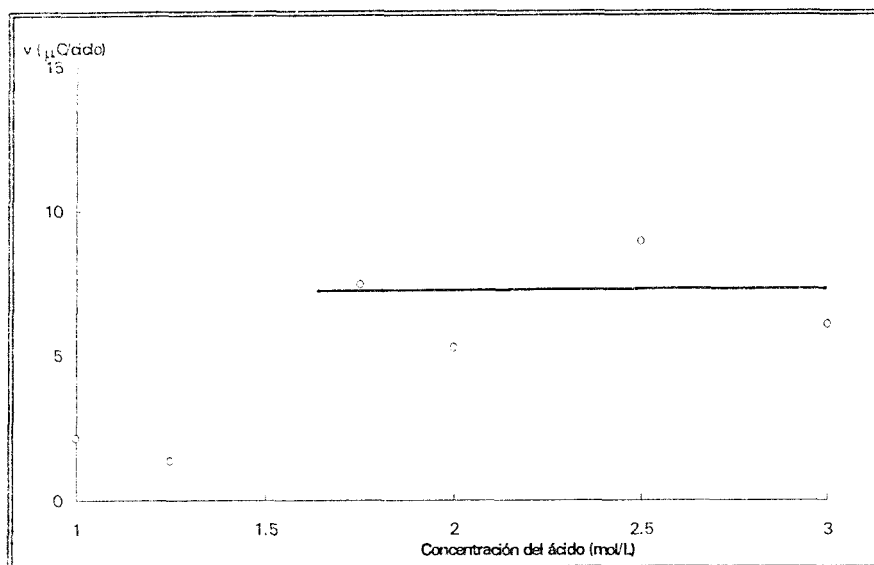


Figura 7.- Influencia de la concentración del ácido en la velocidad de crecimiento de la *m*-cloroanilina, a una concentración de monómero fija de 0.2 M

Esto concuerda con el hecho de que a estas concentraciones el potencial del pico de oxidación permanece prácticamente constante a diferentes concentraciones de ácido (figura 8).

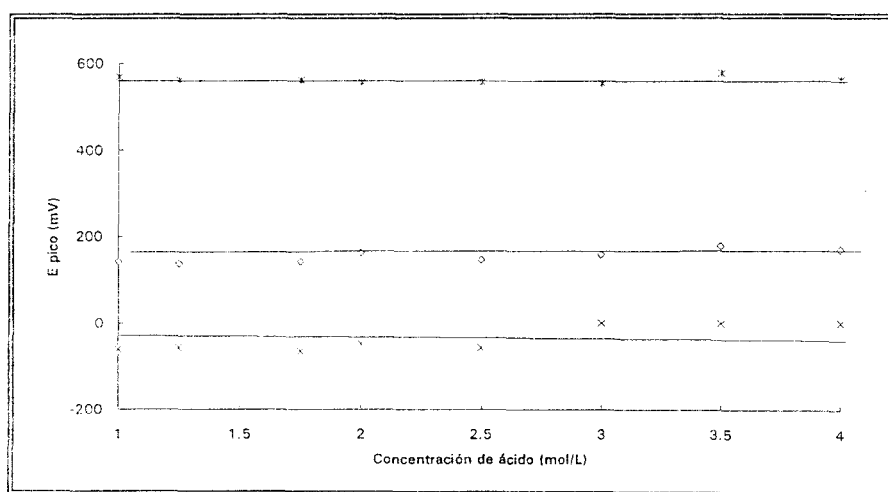


Figura 8.- Comportamiento de los potenciales pico del polímero en función de la concentración de ácido, manteniendo la concentración de monómero fija (0.2 M). Ep I (----), Ep II (--o--) y Ep III (---+---)

El hecho de que la velocidad de crecimiento y los potenciales de pico sean independientes de la concentración de protones, indica que la protonación de las especies no cambia en el intervalo de acidez estudiado.

3.7.2. Influencia del monómero en el crecimiento del polímero

Con el fin de conocer como influye la concentración del monómero en el crecimiento del polímero, se varió la concentración de éste, desde 0.05 hasta 0.25 M, manteniendo una concentración constante de HClO_4 (2.5 M); por encima de esta concentración se presentó un crecimiento aleatorio, por lo cual no se abordan concentraciones superiores a 0.25 M de *m*-cloroanilina.

En este estudio es posible también apreciar que a bajas concentraciones de monómero (0.05M-0.1M), la etapa E-2 se prolonga ya que está formada de 10 a 13 ciclos (figura 9) en tanto que a concentraciones altas abarca sólo 6 ciclos, lo que es lógico ya que una gran cantidad de especie electroattractiva cerca de la superficie del electrodo permite formar en menor tiempo un polímero de espesor mayor.

En este caso también se obtuvieron curvas de crecimiento como se muestra en la figura 9, a partir de estas se puede deducir que a altas concentraciones de monómero se sigue una cinética distinta; sin embargo, de la gráfica de $\log v$ contra $\log c$ representada en la figura 10, se aprecia que tienen un mismo orden de reacción, mientras que a bajas concentraciones se sigue una cinética diferente.

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE

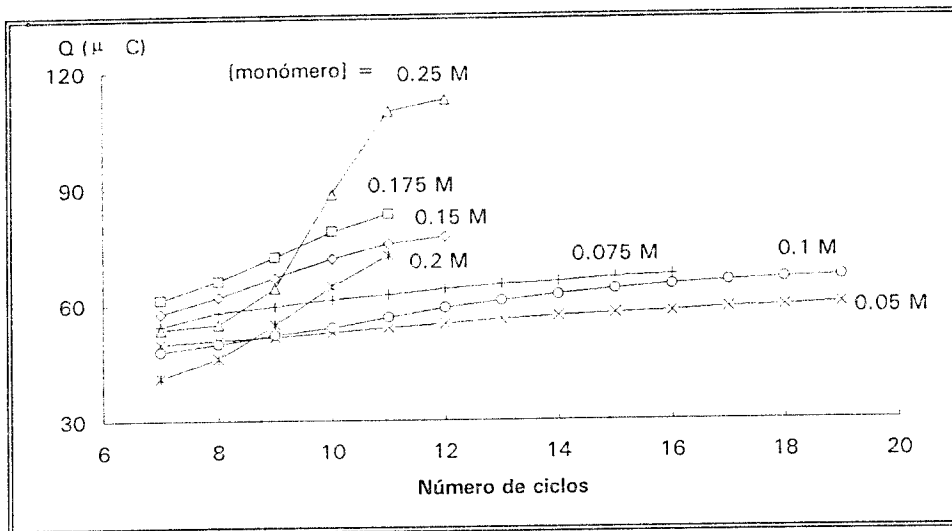


Figura 9.- Curvas de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) obtenidas a concentración fija de electrolito soporte (HClO_4 2.5M) y variando la concentración de monómero.

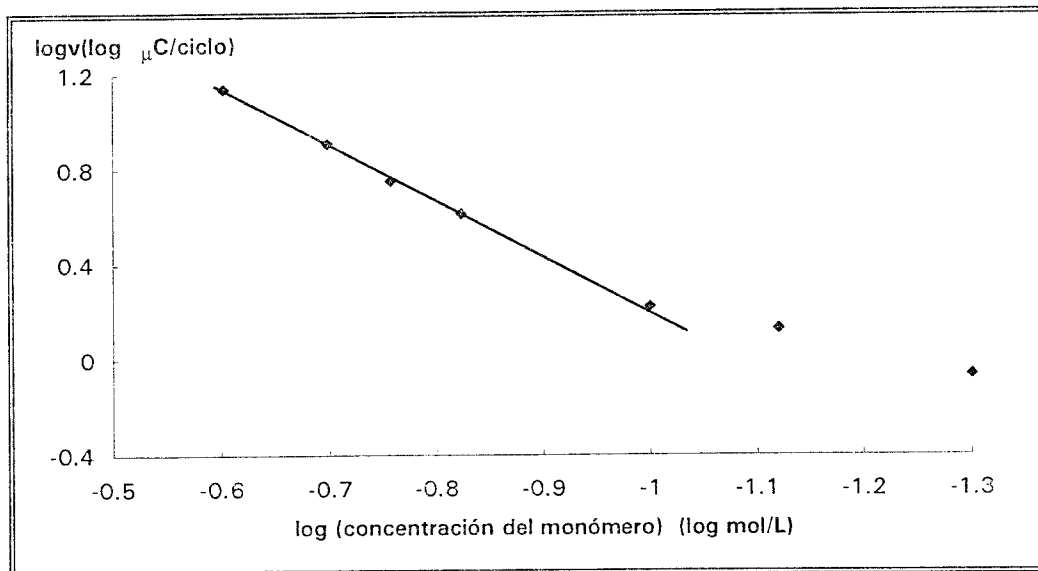


Figura 10.- Influencia de la concentración del monómero en la velocidad de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) a concentración fija de electrolito soporte (HClO_4 2.5M)

Considerando que el orden de reacción con respecto a los protones es cero, para la concentración utilizada de HClO_4 (2.5M), se obtuvo la ley de velocidad en el intervalo de concentraciones de 0.1 M a 0.25 M de monómero.

$$v = 10.414 \frac{\text{mC}}{\text{ciclo cm}^2} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^{2.33} [\text{monómero}]^{2.33}$$

Del estudio cinético se observó, que la relación dQ/dN de poli(*m*-cloroanilina) es lineal al igual que en el caso de PANi [15], además el orden encontrado con respecto a la concentración de monómero es aproximadamente 2 en ambos casos [16]. Es decir, la poli(*m*-cloroanilina) sigue una ley de velocidad de crecimiento similar a la de PANi.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos para la electropolimerización de poli(*m*-cloroanilina) utilizando voltamperometría cíclica nos muestra que esta sigue una cinética de crecimiento similar a la reportada para PANi.

También se observó analizando los voltamperogramas, que a pesar que los proceso redox que presenta el sistema se encuentran desplazados debido a el efecto inductivo del sustituyente eletroatractor la respuesta electroquímica indica que el mecanismo redox es similar al que se presenta en el PANi. Es decir, la polimerización de poli(*m*-cloroanilina) sigue un mecanismo ECE.

REFERENCIAS

- [1] Duic y Z. Mandic; *J. Electroanal. Chem*; 335(1992)207
- [2] Cattarini, L. Douvoba, G. Mengoli y G. Zotti; *Electrochem. Acta*; 33(1988)1077
- [3] M. Leclerc, J. Guay y L. H. Doo; *Macromolecules*; 22(1989)649
- [4] L. C. Matloso y L. O. S. Bulhoés; *Synth. Met*; 44(1992)171
- [5] G. D. Storrier, S. B. Calbron y D. B. Hibbert; *Synth. Met*; 36(1990)139
- [6] H. Yand y A. J. Bard; *J. Electroanal. Chem*; 339(1992)243
- [7] E. M. Génies, J. F. Peneauet, M. Lapkowski; *New. J. Chem*; 12(1985)765
- [8] T. Ohsaka, T. Okajima and N. Oyama; *J. Electroanal. Chem*; 200(1986)159
- [9] E. M. Génies, A. Boyle, M. Lapkowski y C. Tsintavis; *Synth. Met*; 36(1990)139
- [10] D. E. Stiwel, Su-Moon Park; *J. Electrochem. Soc*; 135(1988)2254
- [11] Ohsaka, T. Okajima y N. Oyama; *J. Electroanal. Chem*; 200(1986)159
- [12] Shaheaj, M. I. Ahmed y S. Sankarapapavinasam; *J. Electroanal. Chem.*, 356(1993)269.
- [13] Wu-Song, B. D Humprey and A. G. Mac Diarmid; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans*; 82(1986)2385
- [14] A. A. Pud; *Synth. Met*; 66(1994)1
- [15] G. Zotti, S. Cattarin and N. Comiso; *J. Electroanal. Chem. Soc.* 239(1988)387
- [16] D. E. Stiwel and Su-Moon Park; *J. Electrochem. Soc.* 135(1988)2254

IV

TRANSICIÓN DE
UNA PELÍCULA DE
POLI(*m*-CLOROANILINA) NO
CONDUCTORA A UNA CONDUCTORA

CAPÍTULO IV

Transición de una película de poli(*m*-cloroanilina) no conductora a una conductora

4.1. Aspectos Generales

En el capítulo anterior, se observó, que la polimerización de la *m*-cloroanilina, por voltamperometría cíclica conduce a la formación de una película cuyas propiedades conductoras se pierden después de pocos barridos de potencial (1.3), se determinó que esta disminución de la conductividad está asociada con el potencial de inversión en el límite de oxidación (E_{λ}) (1.52). Por lo que, se pensó, que para mejorar las propiedades conductoras del polímero era necesario variar el potencial de inversión de oxidación hacia regiones más catódicas, eliminando de esta forma el proceso de oxidación más anódico asociado al pico II (1.1).

Para obtener un polímero a partir de barridos menos anódicos que el potencial de oxidación del monómero, es necesario que su oxidación sea catalizada, está comprobado en PANi, que una vez que el paso inicial de polimerización ocurre, el crecimiento de PANi se puede realizar sin llegar hasta el potencial de oxidación de anilina [1], por lo cual películas delgadas de PANi sobre electrodos metálicos favorecen la polimerización de algunas anilinas sustituidas, que se forman con dificultad [2-3] sobre electrodos metálicos desnudos.

4.2. Formación de un electrodo modificado

En el caso de la *m*-cloroanilina para evitar barridos hasta potenciales muy anódicos, se formó sobre platino una película promotora de *m*-cloroanilina sintetizada a partir de 16 ciclos de potencial a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en el intervalo de 900 a -550 mV vs ESM, utilizando una solución de HClO₄ 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M, que fueron las mejores condiciones experimentales de formación de una película con características conductoras, en este intervalo de potencial. Sobre esta película en estado oxidado y en la misma solución se realizaron barridos, en un intervalo de 450 mV a -450 mV vs ESM y se logró la formación de una película cuyo comportamiento es el de un conductor típico, no observado antes para monómeros de este tipo (anilina sustituida en posición meta por electroattractores).

4.3. Comportamiento redox de la película conductora

Analizando los voltamperogramas de la figura 1, se observaron dos procesos redox, el primero bien definido con un pico de oxidación en 108 mV (pico I) y su pico de reducción aparece en -58 mV (I'), así como un proceso poco definido en forma de picos ensanchados, a potenciales más catódicos que el proceso anterior (picos 1 y 1').

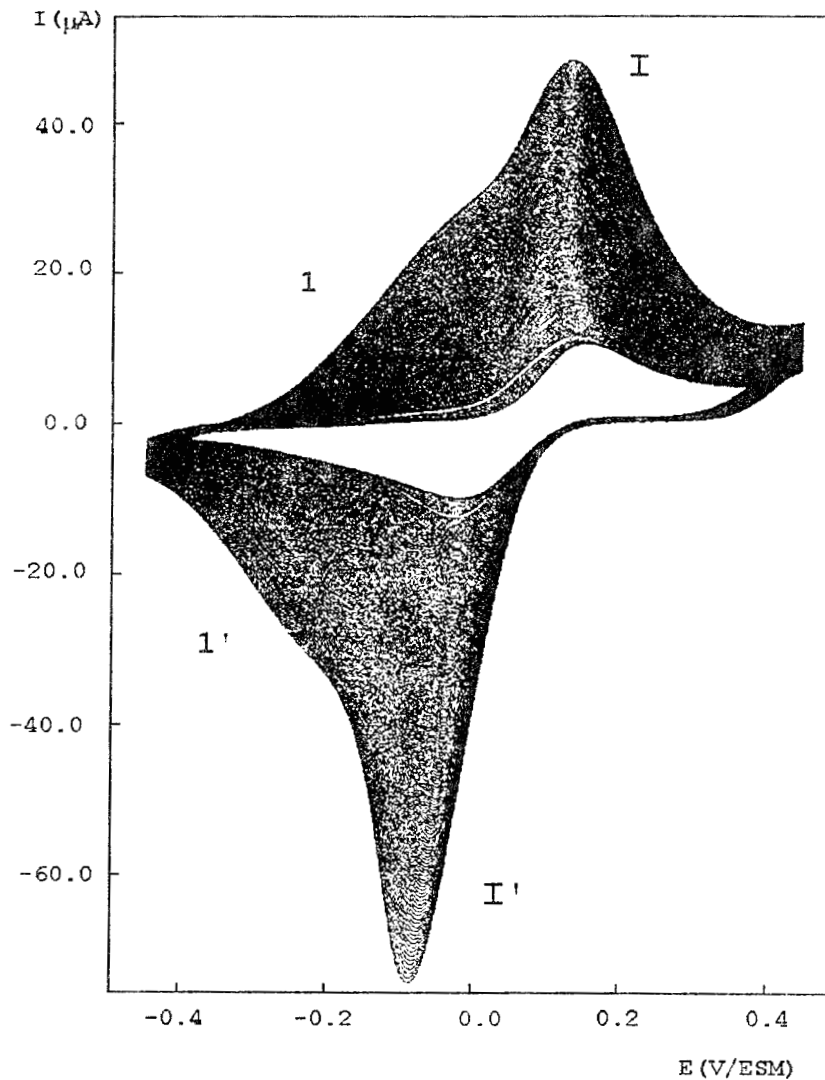
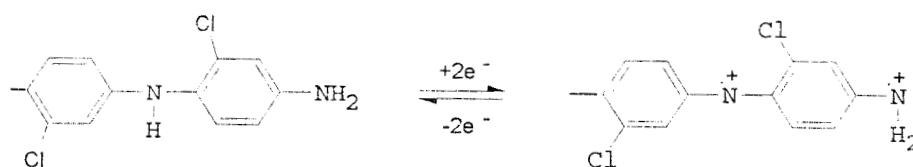


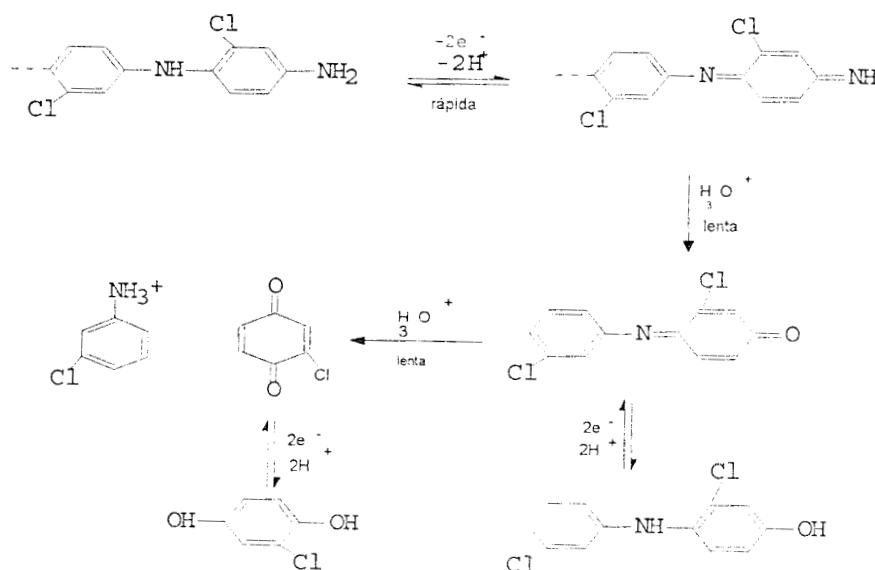
Figura 1.- Voltamperograma cíclico típico de la *m*-cloroanilina, sintetizado a partir de una solución de HClO_4 2.5 M y de *m*-cloroanilina 0.2 M, sobre un electrodo de Pt modificado.

Los picos (I/I' y II/II') se asemejan a los de PANi sintetizados a partir de soluciones de HClO_4 [4], así como a picos de otros polímeros formados a partir de anilinas sustituidas [5-8], los cuales han sido asociados a los siguientes procesos:

Picos I y I' : Son atribuidos a la oxidación de unidades estado polarónico (radicales cationes) al estado bipolarónico (radical dicatión) [1, 8 y 10]. Sin embargo en este caso no existe un pico que indique la oxidación de unidades polarónicas de fenilamina al estado bipolarónico, lo que hace suponer que se trata de un proceso de dos electrones, donde ocurre una oxidación directa sin pasar por el estado polarónico, como el de polimerización de *o*-cloroanilina [3]. Si los acoplamiento de polimerización de la *m*-cloroanilina son cabeza-cola, los procesos asociados a estos picos posiblemente son los siguientes:



Picos 1 y 1': Estos picos están asociados a reacciones de productos de degradación, cuyos compuestos han sido identificados como productos de la reacción redox de benzoquinona/hidroquinona [1, 8 y 10], para la *m*-cloroanilina, los posibles productos a formar serían:



Como se puede apreciar, el cloro da a los compuestos formados una alta inestabilidad, por lo cual se cree, que si estos productos se forman se descomponen rápidamente para formar otros productos más estables.

Los procesos redox asociados a los polímeros ocurren a valores de potencial que dependen grandemente del sustituyente, en el caso de la *m*-cloroanilina, se ha observado que el cloro en posición meta, ejerce un efecto inductivo que dificulta la oxidación de este compuesto [11], por lo tanto, se esperaría que los potenciales de pico estuvieran desplazados a potenciales más anódicos, sin embargo, están localizados en potenciales de pico cercanos a los de anilinas sustituidas por electroattractores en posición orto (esta posición facilita la oxidación) [2-3] o por electrodonadores en cualquier posición [8], incluso se encuentran localizados en posiciones más catódicas que la anilina [4], lo cual pone en evidencia la nula influencia del efecto inductivo del cloro en estos procesos.

4.4. Influencia de la película catalizadora

Para corroborar que el electrodo modificado óptimo fuera el formado después de 16 ciclos una velocidad de 100 mV/s, en un intervalo potencial de 900 a -550 mV vs ESM, se formaron micro películas de poli(*m*-cloroanilina) en diferente número de ciclos de barridos de potencial, ya que las características de la película dependen grandemente de este valor (2.3), asimismo, se polimerizó sobre un electrodo de platino sin modificar para tomarlo como referencia.

Para conocer la influencia de la película, se depositó sobre un electrodo de platino poli(*m*-cloroanilina). Esta película se formó efectuando de 10 a 80 ciclos en un intervalo de potencial de 900 mV a -550 mV a una velocidad de barrido de 100 mV/s, utilizando una solución con HClO₄ 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M. Sobre las películas formadas se sintetizó un segundo polímero aplicando un programa de barridos cíclicos de potencial de 450 mV a -450 mV. Se obtuvieron curvas de crecimiento (velocidad vs número de ciclos) que presentan un comportamiento lineal (figura 3). De las pendientes se calcularon las velocidades de crecimiento, y con esta información se construyó un gráfico de velocidad contra número de ciclos de formación de la película catalizadora. Se encontró que la velocidad tiene un incremento con el número de ciclos seguida de un decaimiento de la velocidad a partir del ciclo 30 (figura 4); esto coincide con el hecho de que a partir del ciclo 30 que la película catalizadora comienza a mostrar pérdida de conductividad (1.3), por eso la velocidad de crecimiento de la segunda película tiende a disminuir, ya que se deposita sobre un electrodo cada vez menos conductor.

De la figura 4, se puede observar que la mayor velocidad de crecimiento de esta película se presenta sobre un primer polímero formado entre 16 y 30 ciclos. Por esta razón se trabajó con películas formadas a partir de 16 ciclos de barrido, ya que la diferencia entre la velocidad de crecimiento de esta película, y la obtenida a partir de 30 ciclos es mínima, por lo cual, en la práctica resulta más rápido depositar sobre una película formada únicamente a partir de 16 ciclos. Por consiguiente este número de ciclos fue utilizado para todos los experimentos.

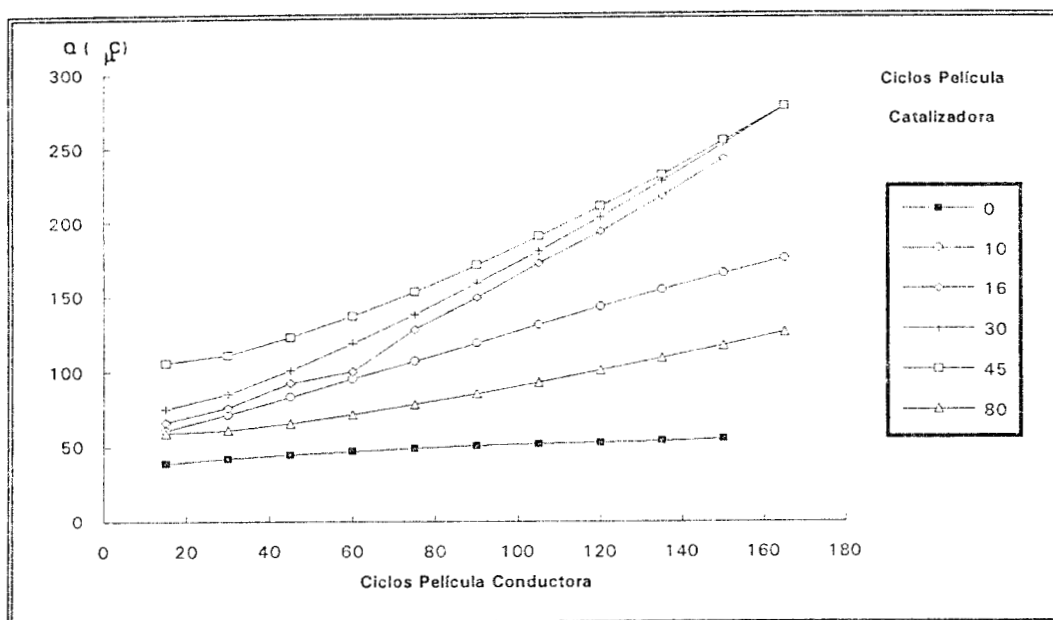


Figura 3.- Curvas de crecimiento de la *m*-cloroanilina obtenidas para diferente número de ciclos de formación de la película conductora.

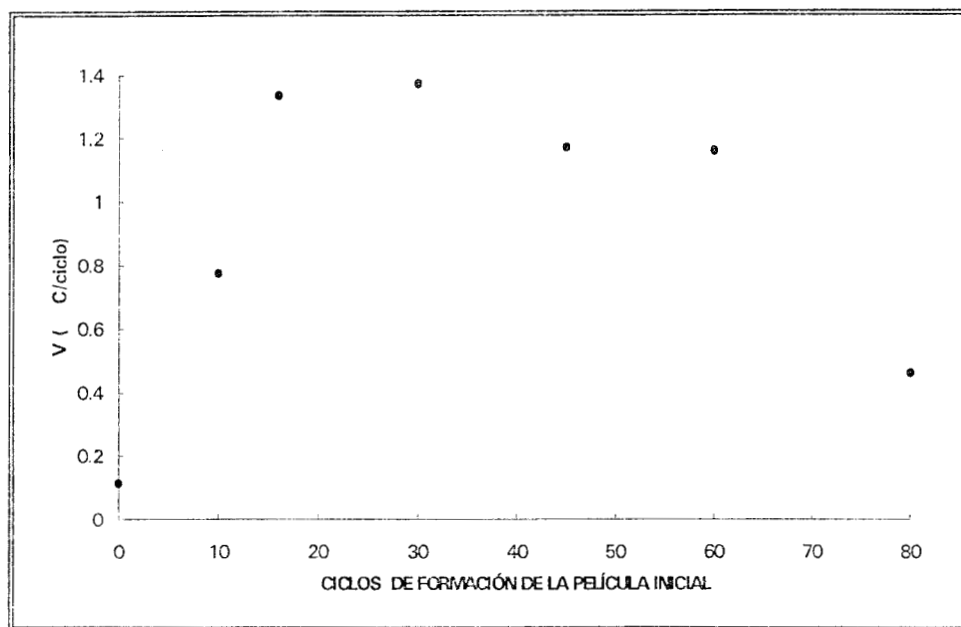


Figura 4.- Influencia de la película catalizadora en la velocidad de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) conductora

Cuando la primera película se forma por un número grande de ciclos (figura 5) se observa en la segunda película un incremento en el tamaño del pico 1 en relación con el pico I, que cuando se polimeriza sobre un película formada por un menor número de ciclos. Además, estos picos tienden a superponerse hasta formar uno sólo, lo que indica que en este caso hay mayor tendencia a formar productos de degradación y estos productos son diferentes de los que se presentan a potenciales más catódicos, cercanos al potencial de oxidación de las bases protonadas [1].

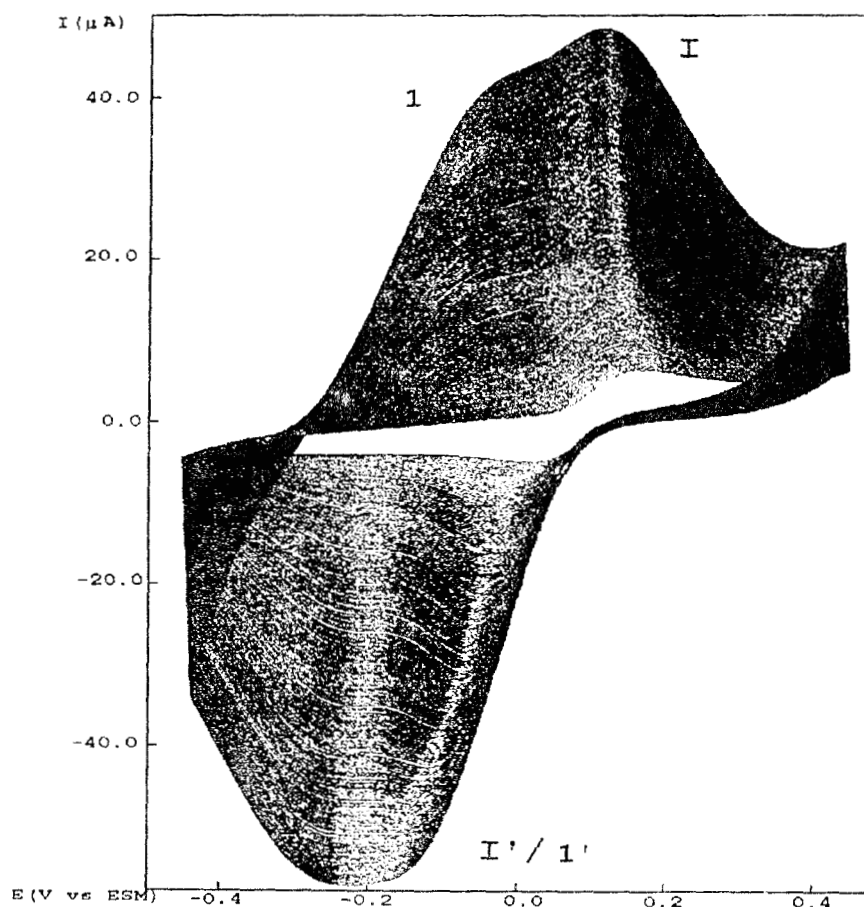


Figura 5.-Voltamperograma de la poli(*m*-cloroanilina), obtenido sobre un electrodo de Pt modificado con un polímero catalizador formado de 80 ciclos

4.4.1 Polimerización sobre electrodos sin modificar

Cuando se polimerizó directamente sobre platino, también se obtuvo un comportamiento de polímero conductor, aunque el polímero formado es imperceptible a simple vista; de la misma forma, se pudo apreciar a partir de los voltamperogramas de la figura 6, que los picos están recorridos hacia potenciales ligeramente más anódicos lo que hace suponer que el proceso se realiza con mayor dificultad que sobre electrodos modificados, también se aprecia una mayor definición y separación de los picos 1 y 1', lo que indica un predominio de productos de degradación, los cuales se ven disminuidos considerablemente cuando se polimeriza sobre electrodos modificados. Todo esto pone en evidencia que las películas de poli(*m*-cloroanilina) sintetizadas sobre electrodos modificados rebasan en mucho a lo obtenidos en el electrodo metálico, ya que se obtienen con menor requerimiento de energía, también se obtienen cantidades mucho mayores de polímero depositado con menor cantidad de productos de degradación.

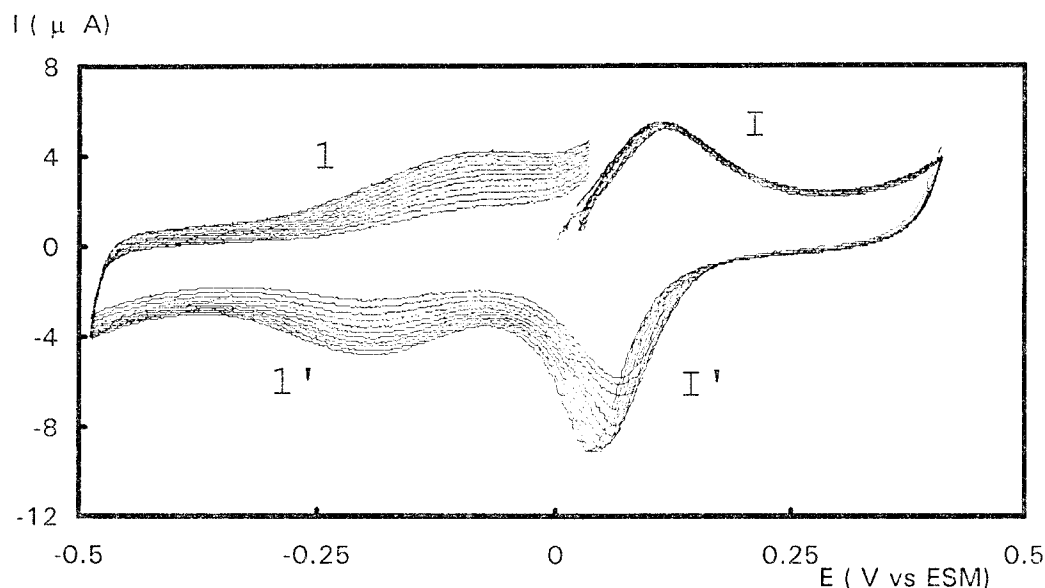


Figura 6.- Voltamperograma cíclico típico de poli(*m*-cloroanilina) sintetizada sobre Pt en un medio de HClO_4 2.5 M, concentración de monómero de 0.2 M, $\nu = 100$ mV/s. La respuesta fue registrada cada 15 ciclos.

4.5. Influencia de la velocidad de barrido

Para este estudio en todos los casos se utilizó una solución de HClO_4 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M, y la película catalizadora fue sintetizada a una velocidad de barrido de 100 mV/s. La velocidad de barrido de potencial fue variada de 5 mV/s a 200 mV/s para formar la segunda película y el intervalo de potencial utilizado se vario entre 376 mV a -523 mV vs ESM.

En este estudio, se observó que a bajas velocidades de barrido (figura 7), el proceso asociado a los picos 1 y 1', ya no presenta forma de pico ensanchado, sino, en forma de picos mejor definidos, incluso son casi del mismo tamaño de los picos I, esto parece estar ocasionado con el tiempo que se le da a la reacción, que en este caso es mucho mayor, por lo cual hay tiempo a que ocurran reacciones laterales como la hidrólisis ácida, mientras a velocidades de barrido altas disminuye la probabilidad de que se efectúen este tipo de reacciones; por lo cual resulta más conveniente polimerizar a velocidades altas.

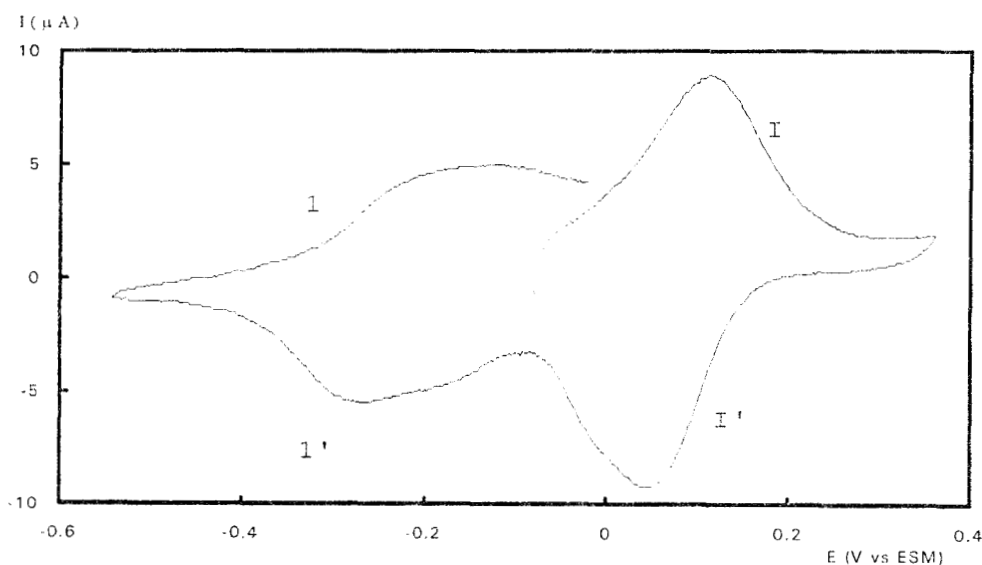


Figura 7.-Voltamperograma ciclico típico de la poli(*m*-cloroanilina) a una velocidad de barrido de 5 mV/s, depositada sobre un electrodo modificado de Pt a partir de una solución con HClO_4 2.5M y *m*-cloroanilina 0.2 M

En este caso, también se construyeron gráficas de carga vs número de ciclos, para obtener la velocidad de crecimiento de las pendientes de éstos, la relación encontrada fue lineal (figura 8). De las gráficas de velocidad de crecimiento contra velocidad de barrido, se observa un comportamiento hiperbólico (figura 9) y que la polimerización se ve favorecida a velocidades bajas de barrido. Sin embargo, esta velocidad favorece la formación mayor de productos de degradación, mientras que a una velocidad de 100 mV/s la velocidad de crecimiento es prácticamente constante y existe una menor cantidad de productos de degradación.

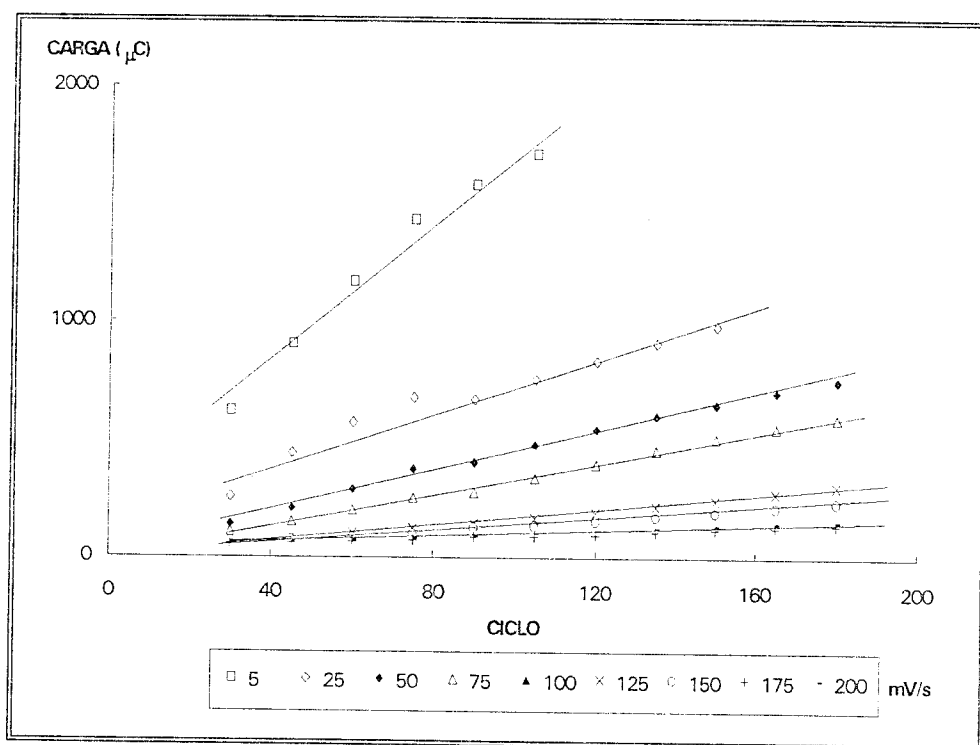


Figura 8.- Curvas de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) obtenidas a diferentes velocidades de barrido

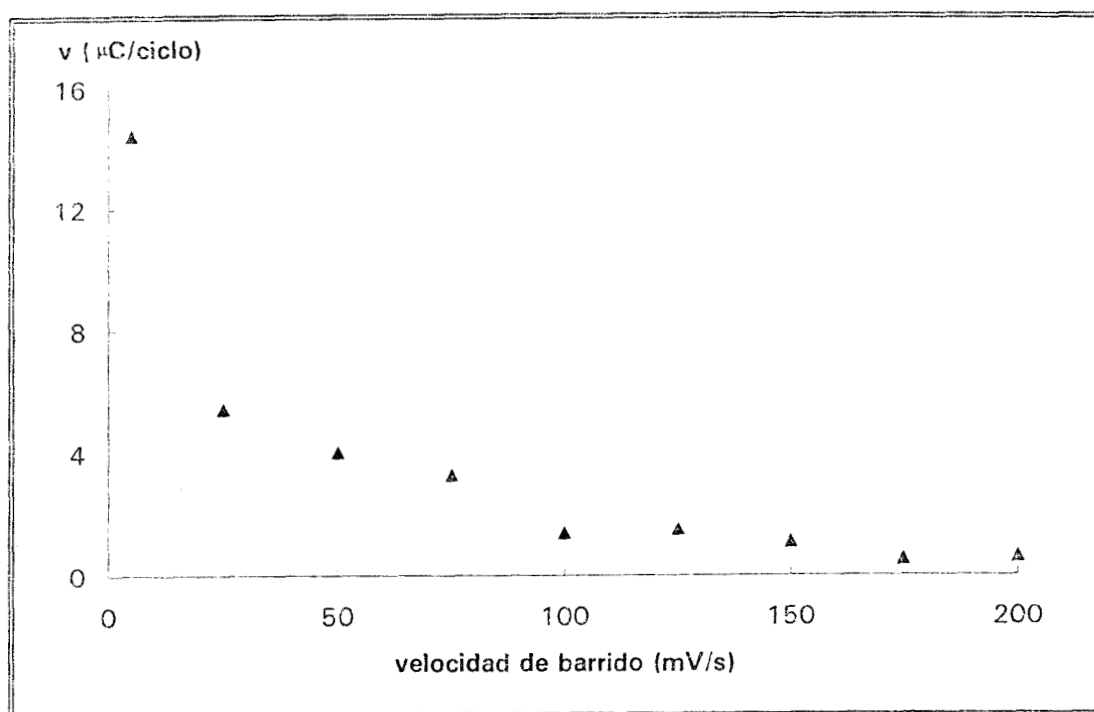


Figura 9.- Influencia de la velocidad de barrido en el crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina)

4.6. Influencia de la concentración de ácido

Para conocer la influencia de la concentración de protones se mantuvo una concentración fija de monómero (0.2 M) y se varió la concentración de ácido perclórico utilizado desde 1.0 M hasta 4.0 M. Se observó (figura 10) que a concentraciones relativamente bajas de ácido los picos 1 y 1' prácticamente no existen, mientras que a altas concentraciones estos picos están perfectamente definidos y el grado de polimerización es mucho mayor, por lo tanto a altas concentraciones de ácido se favorece la polimerización, pero también se favorece la hidrólisis y por lo tanto la formación de productos de degradación [1, 8 y 10].

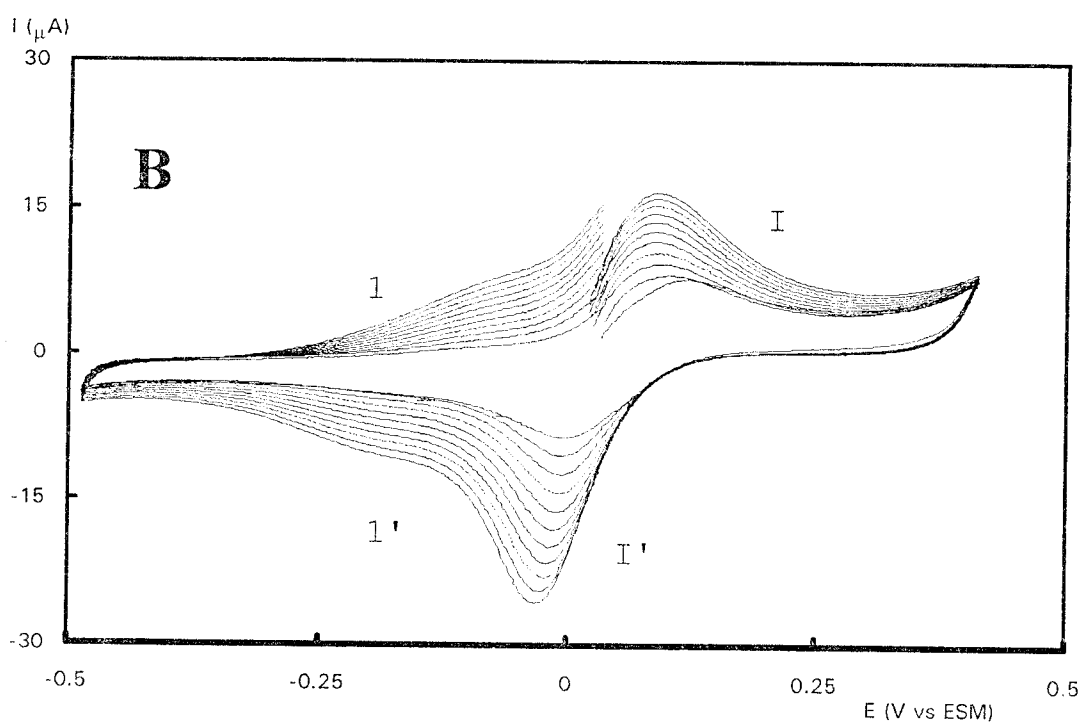
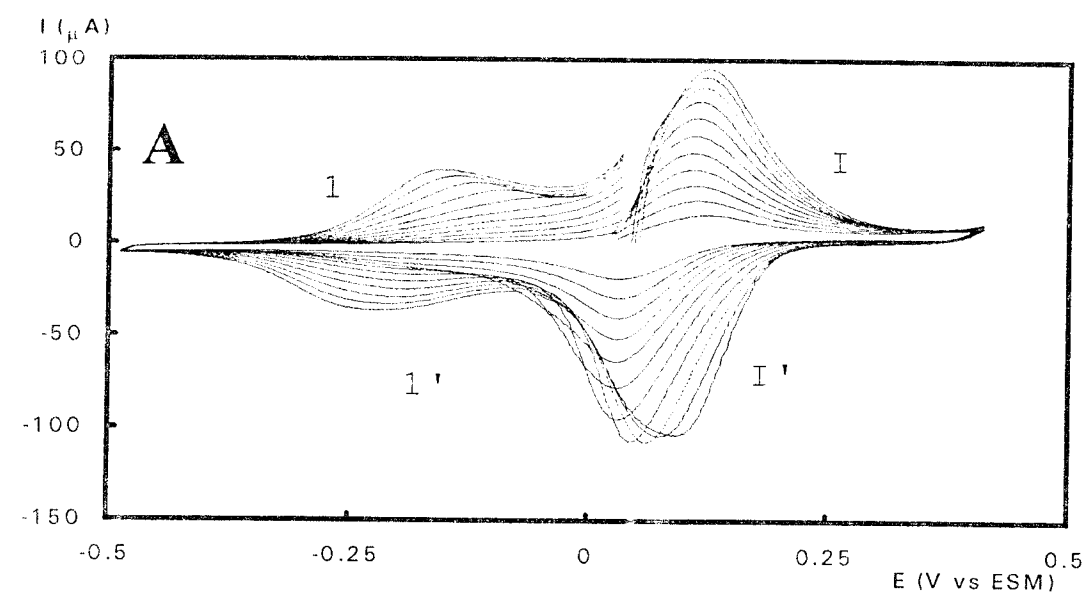


Figura 10.- Voltamperograma típico de la poli(*m*-cloroanilina) sintetizada sobre Pt modificado, con una concentración de monómero de 0.2 M, $v = 100$ mV/s para: A) HClO₄ 4.0 M y B) HClO₄ 1.75 M. La respuesta fue registrada cada 15 ciclos

También se observó que para concentraciones de ácido comprendidas entre 1.0 M y 4.0M se mantiene el potencial de oxidación prácticamente constante, mientras que el potencial de reducción tiende a incrementarse de manera aleatoria en este intervalo (Figura 11).

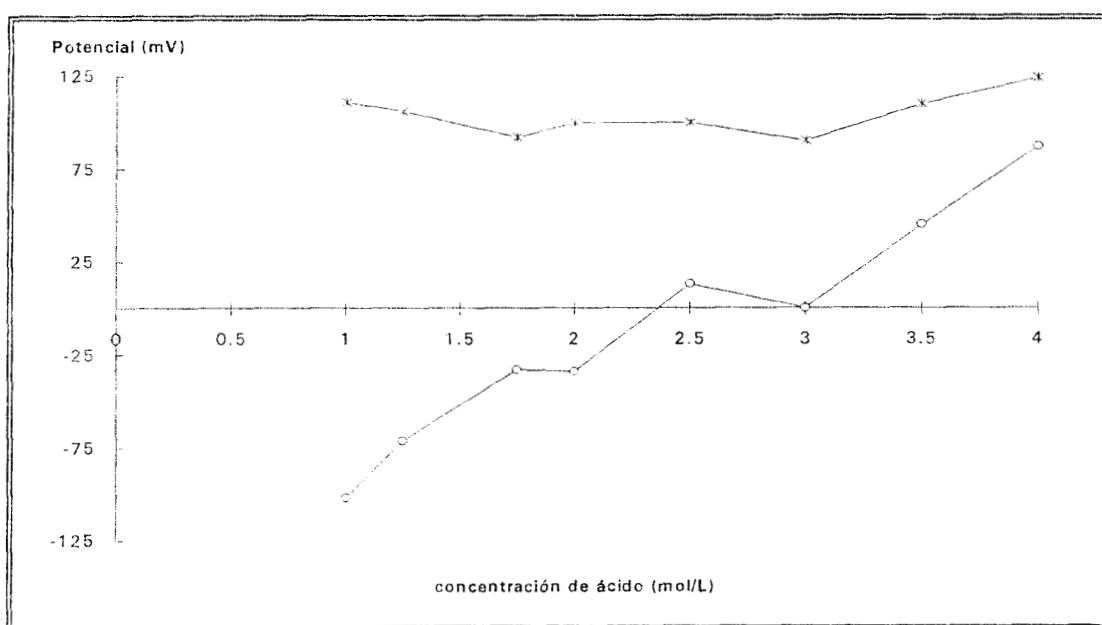


Figura 11.- Influencia de la concentración del ácido en los potenciales de pico de la poli(*m*-cloroanilina) a una concentración fija de monómero de 0.2 M. Ep I (*—) y Ep I' (—^o—).

Se obtuvieron curvas de crecimiento (carga vs ciclo) y se observó que estos presentan un comportamiento lineal (figura 12), por lo cual se evaluaron las velocidades y con esta información se construyeron gráficos de $\log(v)$ vs $\log(\text{concentración de ácido})$ (Figura 13). En esta figura se observa que la velocidad de crecimiento del polímero es independiente de la concentración del ácido a partir de una concentración de 3.0 M.

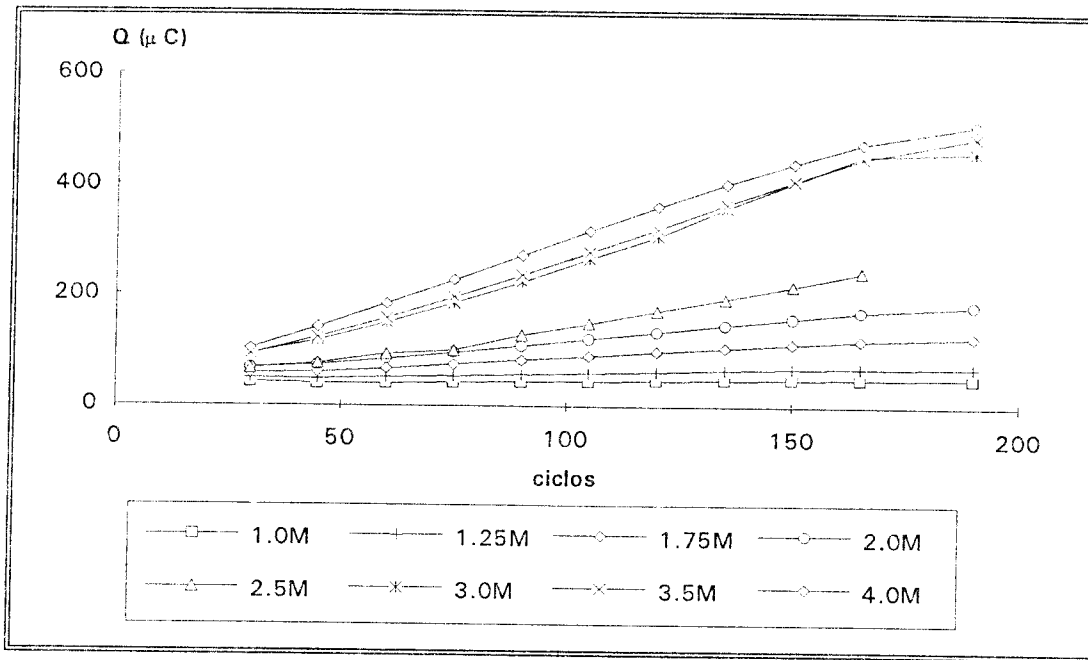


Figura 12.- Curvas de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) conductora obtenidas utilizando una concentración fija de monómero (0.2 M) y variando la concentración del electrolito soporte.

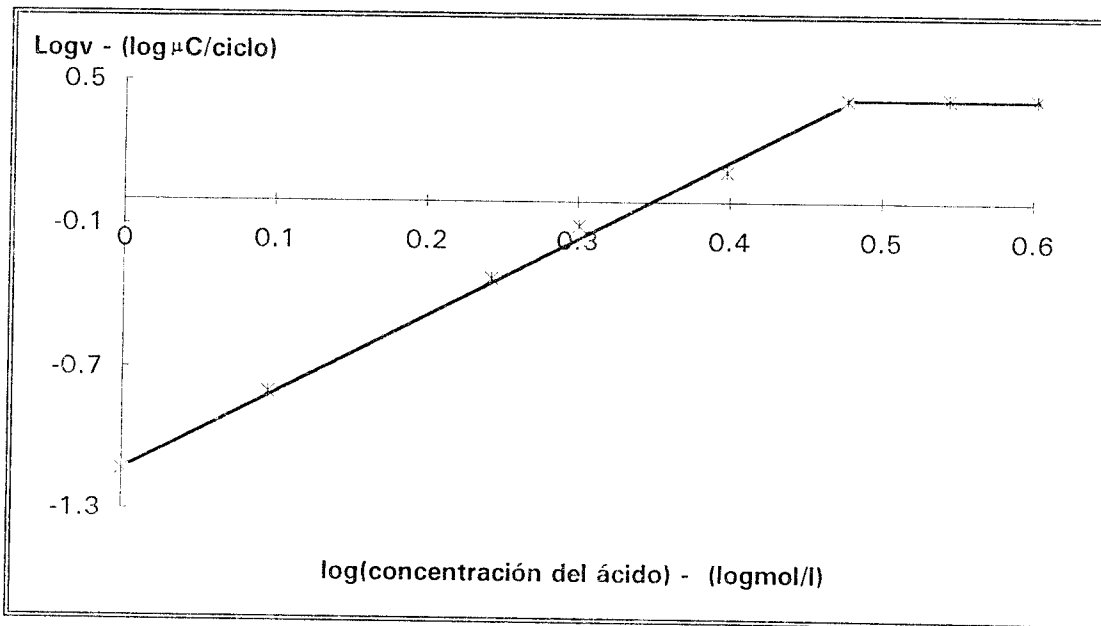


Figura 13.- Influencia de la concentración del ácido en la velocidad de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) conductora, a una concentración fija de monómero de 0.2 M

Con esta información se obtuvo la ley de velocidad parcial con respecto al ácido, para estas condiciones.

$$v = k'[\text{ácido}]^x$$

$$k' = k[\text{monómero}]$$

$$v = 0.076[\text{ácido}]^{3.238} \frac{\text{mC}}{\text{ciclo}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^{3.238}$$

Como se puede apreciar en este caso la concentración de protones tiene una influencia considerable en el crecimiento de la película, en un rango amplio de concentración a diferencia de la primera película estudiada donde la velocidad es independiente de la concentración de protones en casi todo el intervalo de concentración de ácido utilizado, lo que indica que en este caso es muy importante durante la formación de la cadena polimérica.

4.7. Influencia de la concentración de monómero

Para hacer un estudio de la influencia del monómero en la velocidad de crecimiento, se mantuvo una concentración fija de electrólito soporte (HClO_4 2.5 M) y se varió la concentración de monómero, en este caso no se presenta ningún cambio apreciable en los procesos redox, con la variación de la concentración del monómero.

Igual que en todos los casos anteriores se obtuvieron curvas de crecimiento cuyo comportamiento es lineal (figura 14). Con la información obtenida siguiendo un tratamiento de datos como la reportada en el inciso 4.5, se determinó la ley de velocidad.

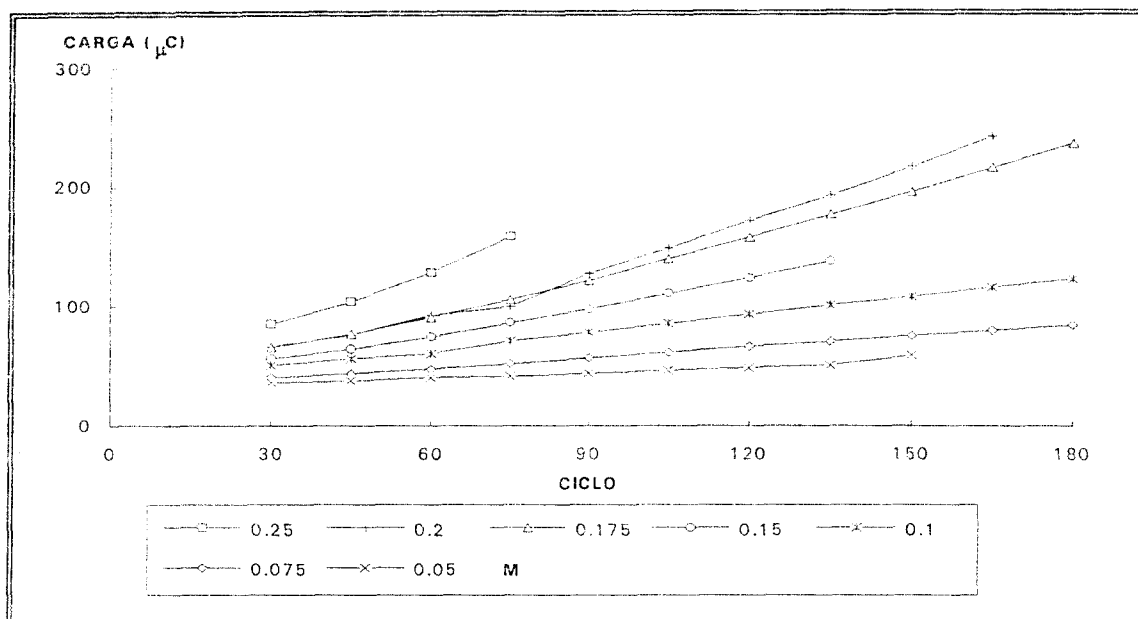


Figura 14.- Curvas de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) obtenidas a concentración fija de electrolito soporte (HClO₄ 2.5 M) y variando la concentración del monómero.

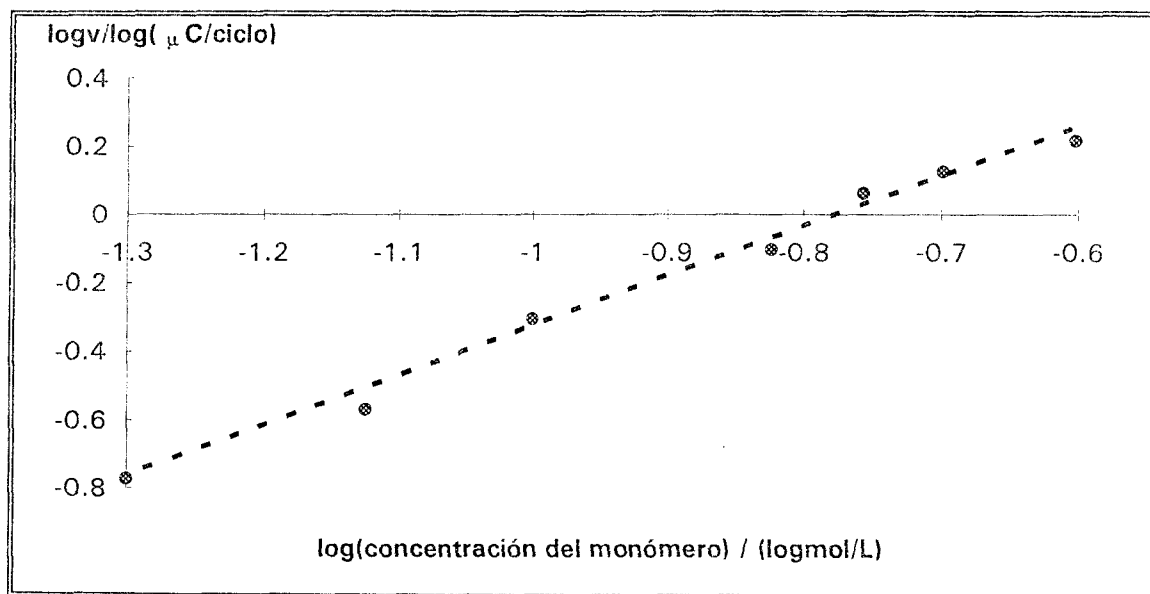


Figura 15.- Influencia de la concentración de monómero en la velocidad de crecimiento de la poli(*m*-cloroanilina) a una concentración fija de electrolito soporte-

La pendiente y ordenada a el origen obtenida del gráfico 15 dan la siguiente ley de velocidad con respecto al monómero:

$$v = 13.3[\text{monómero}]^{1.455} \frac{\text{mC}}{\text{ciclo}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^{1.455}$$

Esta ecuación al igual que la encontrada para medir la influencia de la concentración de ácido, muestran que la velocidad de crecimiento es extremadamente baja, sin embargo, se estableció la ley de velocidad total.

$$v = k[\text{monómero}]^x[\text{ácido}]^y$$

$$v = \log k + x \log[\text{monómero}] + y \log[\text{ácido}]$$

a) Para la ley de velocidad con respecto al ácido

$$k' = k[\text{monómero}]^{1.455}$$

$$\log k' = \log k + 1.455[\text{monómero}]$$

substituyendo:

$$k = 0.7897 \text{ mC/ciclo (l/mol)}$$

b) Para la ley de velocidad con respecto al monómero, se procede igual y se obtiene:

$$k = 0.6925 \text{ mC/ciclo(l/mol)}$$

Como se puede apreciar las constantes de velocidad no resultan ser iguales, por lo que, se obtiene un promedio de ellas y $k = 0.7411$, por lo tanto la ley de velocidad total para las condiciones estudiadas es:

$$v = 0.7411 \frac{\text{mC}}{\text{ciclo}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^{4.68} [\text{monómero}]^{1.45} [\text{ácido}]^{3.23}$$

4.8. Estabilidad de la película

La película formada con una solución de HClO_4 2.5 M y *m*-cloroanilina 0.2 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s, sobre una película inicial de 16 ciclos, fue transferida a una solución libre de monómero y se realizaron barridos en el mismo intervalo de potencial (figura 16). Se observa que los picos tienden a desaparecer lentamente, lo que significa una degradación lenta y no instantánea, como en el caso de la primera película, al parecer ésta es más estable. También se observó que el potencial de reducción tiende a desplazarse a potenciales más anódicos, es decir, tiene más resistencia a los procesos de oxidación.

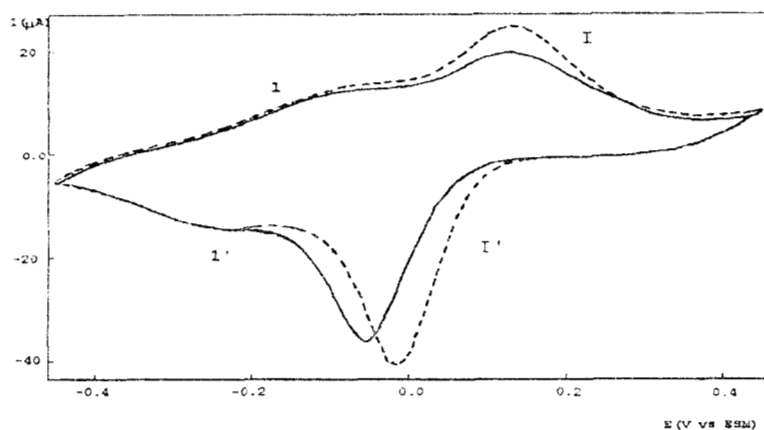


Figura 16.- Voltamperograma cíclico de la poli(m-cloroanilina) en electrólito soporte (HClO_4 2.5 M) obtenido a $v = 100$ mV/s para el primer ciclo (---) y para el quinceavo (—)

4.9. Rugosidad de la película

Con el fin de determinar la rugosidad de la película, se polimerizó m-cloroanilina en un electrodo de Au en los rangos de potencial señalados en una solución de HClO_4 2.5 M y m-cloroanilina 0.2 M, con esta película se realizó un análisis de SPM (scanning probe microscopy), encontrándose que la película muestra una superficie mucho más homogénea que la formada de la oxidación del monómero en un rango de potencial de 900 a -550 mV vs ESM.

4.10. Análisis de las soluciones residuales

Debido a que el espesor de ambas películas no permite realizar un análisis espectroscópico normal que permita dilucidar la estructura del compuesto, se realizaron análisis de las soluciones residuales. Se determinó la cantidad de cloruros de éste, observándose que la solución residual proveniente de la primera película, prácticamente no contiene iones cloruro.

Además esta película pierde conductividad a medida que crece y es muy inestable lo cual indica la presencia de un electroattractor en la cadena. Mientras que para la segunda película la solución residual tiene 50 ppm de iones cloruro lo cual es una cantidad considerable ya que, el espesor de la película formada es muy pequeño, lo cual pone en evidencia que en la película conductora de poli(*m*-cloroanilina), el desprendimiento de iones cloruro está involucrado en el proceso de polimerización.

Esto puede deberse a dos causas: la primera es que los iones cloruro provengan de los productos de degradación de la película, ya que se observaron picos asociados a la formación de estos y la segunda causa, que provengan de una reacción de eliminación ocurrida durante el acoplamiento, lo cual significa que esta cadena posee una cantidad menor de cloro; esto es muy factible, ya que se observa que esta película tiene un comportamiento de polímero conductor típico y mayor estabilidad, características que se pierden con la presencia de un electroattractor dentro de la cadena polimérica [12]. Esto parece indicar que el potencial de oxidación determina la cantidad de iones cloruro en la cadena polimérica.

CONCLUSIONES

En este capítulo mostramos que es posible obtener una película conductora de espesor aceptable a partir de la oxidación de la *m*-cloroanilina. Este tipo de películas no había sido obtenido antes para derivados de la anilina substituida en posición meta por electroattractores, por lo cual este resultado es relevante.

Además, la primera película obtenida con el mismo monómero a pesar de ser inestable y poco conductora es útil ya que promueve el crecimiento de

una película conductora y estable a partir del mismo monómero. La polimerización de la película conductora de *m*-cloroanilina, se asemeja más a la de PANi que la no conductora y al igual que ésta su cinética es sensible a la concentración de protones.

Aunque con la información que se obtuvo de este trabajo es difícil establecer el mecanismo que sigue la polimerización en las dos condiciones experimentales estudiadas, se tienen evidencias suficientes de que éstos son diferentes.

REFERENCIAS

- [1] Hongjun Yand and Allen J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 339(1992)423
- [2] L. H. C. Mattoso and L. O. S. Bulhões, *Synth Met* ; 44 (1992)171
- [3] S. Cattoni, L. Doubova, G. Mengoli y G. Zotti, *Electrochem. Acta* 33(1988)1077
- [4] L. Duic y Z. Mandic; *J. Electroanal Chem*; 355(1992)207
- [5] Luiz H. C. Mattoso, Alan G. Mac. Diarmid, Arthur J. Epstein *Synth Met*; 68(1994)1
- [6] P. Ocón and P. Herrasti, *New J. Chem.*, 16(1992)501
- [7] Yen Wei, Walter W. Fucke, Gary E. Wneek, Anjan Ray y Alan G. MacDiarmid; *J. Phys. Chem.* 93(1989)495
- [8] Mario Leclere, Jean Guay y Lé H. Dao, *Macromolecules* 22(1989)649
- [9] C.Q. Cui, L. H. Ong, T. C. Tan and Jim Y. Lee, *Electrochem. Acta*; 38(1993)1395
- [10] E. M. Geniés, J. F. Peneauet. M. Lapkowski; *New J. Chem* 12(1988)765
- [11] J. C. Suantoni, R. E. Snyder y R. O. Carck; *Anal. Chem*; 33(1961)1894



**CONCLUSIONES
GENERALES**

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se muestra la posibilidad de formación por un método electroquímico de un polímero de poli(*m*-cloroanilina) cuya electrosíntesis había sido poco estudiada por la resistencia que presenta el monómero para su oxidación. Sin embargo, se ha podido establecer en esta tesis dos posibles métodos para la formación de películas conductoras a partir de la electropolimerización de la *m*-cloroanilina

* Del estudio electrocinético se concluyó que dependiendo de la manipulación de los parámetros electroquímicos; como el programa de potencial aplicado durante la electropolimerización es posible formar dos películas con propiedades conductoras, espesor y grado de halogenación diferentes.

* Se encontró que la formación de la película sigue dos cinéticas de formación diferentes cuyas expresiones para la velocidad de crecimiento son:

Para ΔE de 900 a -550 mV vs ESM

$$V = 0.326 \frac{\text{mC}}{\text{ciclo}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^{2.33} [\text{monómero}]^{2.33}$$

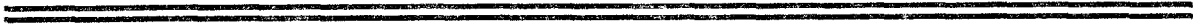
Y para ΔE de 450 a -450 mV vs ESM

$$v = 0.7411 \frac{\text{mC}}{\text{ciclo}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^{4.63} [\text{monómero}]^{1.45} [\text{ácido}]^{3.23}$$

CONCLUSIONES GENERALES

* A partir de estas expresiones de velocidad es posible deducir que el mecanismo que sigue la polimerización en estos dos casos analizados es diferente y por ello las características fisicoquímicas asociadas a este sistema son distintas.

La escasa información que existe sobre el sistema que se ha estudiado en este trabajo y las dificultades experimentales que se encontraron durante su desarrollo nos permiten establecer que este estudio constituye el primer paso en conocimiento de este nuevo sistema [poli(*m*-cloroanilina)], por lo que se hace necesario seguir investigando sus propiedades para que en corto tiempo se tenga una caracterización fisicoquímica completa de él.



ANEXO I

ANEXO I

ESTUDIO IR DE LA PELÍCULA DE POLI(*m*-CLOROANILINA)

Para efectuar un análisis espectroscópico de la película, es necesario disponer de una cantidad de muestra mucho mayor a la obtenida, sobre oro o platino, por lo cual fue necesario utilizar un substrato diferente en el que se obtuvieran mayores cantidades de película. El substrato adecuado para este fin fue el de ITO, sobre el cual se depositaban cantidades considerables de poli(*m*-cloroanilina) en cortos períodos de tiempo.

La respuesta voltamperométrica obtenida durante la polimerización de la *m*-cloroanilina sobre ITO, se asemeja a la obtenida sobre Pt (1.1), en que presenta dos picos de oxidación (I y II) y sólo uno de reducción (I'), como se muestra en la figura 1, sin embargo, la forma de estos picos es diferente a la de Pt, además de que el programa de potencial aplicado es más amplio.

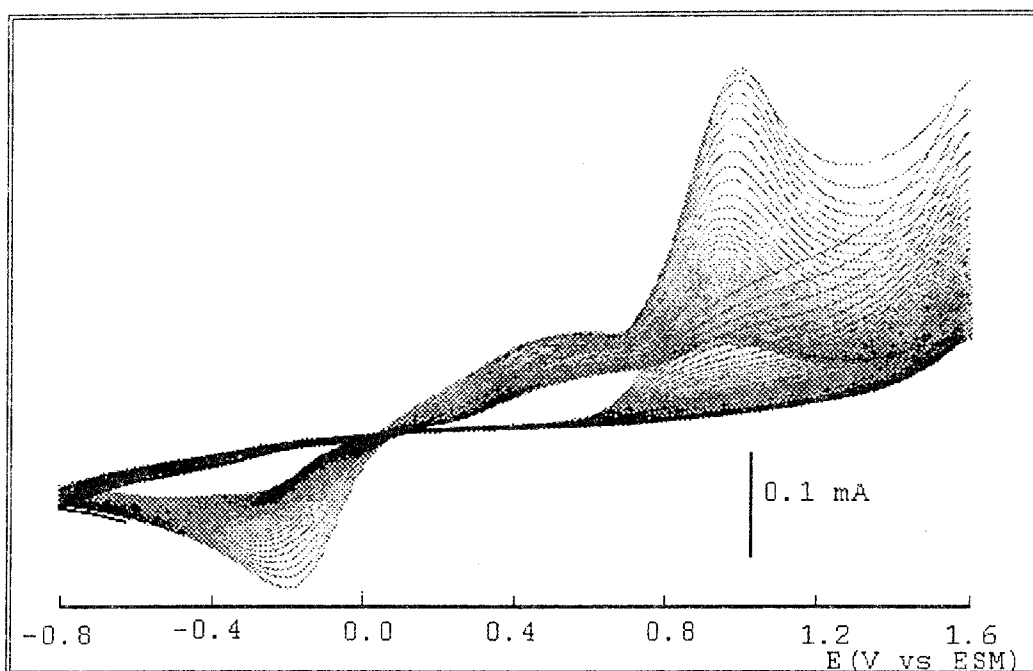


Figura 1.-Voltamperograma cíclico de poli(*m*-cloroanilina) sintetizado sobre ITO en un medio de HClO_4 2.5 M a una concentración de monómero de 0.2 M, $v = 100$ mV/s.

Para este sistema se observó un decremento de la carga con el tiempo lo cual es el comportamiento típico de un polímero no conductor [1-2]; este comportamiento se mantuvo aún barriendo a programas de potencial a programas de potencial de límite de oxidación más anódicos.

Preparación de la muestra para obtener espectros I.R

Una vez que la poli(*m*-cloroanilina) depositada estaba seca, fue extraída del electrodo y mezclada con KBr, de la cual se hizo una pastilla y se obtuvo un espectro de IR; las frecuencias características de las bandas encontradas muestran la presencia en cadena de unidades aromáticas. Las asignaciones que se dan a las bandas son reportadas en la tabla 1.

Tabla 1.-Frecuencias de las bandas de IR del espectro de poli(*m*-cloroanilina)

Frecuencia	alargamiento	Referencia
3388	$\nu(\text{N-H})$	3
1613	$\nu(\text{C-C})$	3
1504	"	"
1399	$\nu(\text{C-N})$	3
1114	$\nu(\text{C-Cl})$ *	4
1090	ion ClO_4^-	3
626		

* Banda enmascarada

Este espectro es muy parecido a los obtenidos para otras polianilinas, sin embargo, no se demuestra con claridad la presencia de cloro, ya que esta banda no se observa con claridad y esta desplazada a frecuencias más altas que la banda encontrada para poli(*o*-cloroanilina) encontrada en 1045 cm^{-1} .

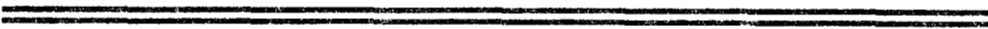
Otra banda que puede determinar la presencia de un halógeno en un espectro de I.R, es la formada por el alargamiento $\nu(\text{C-C})$, la cual se desplaza a frecuencias más bajas en presencia de un halógeno, como se puede observar en la tabla 2, esto no sucede en comparación con otras películas formadas de anilinas, por lo cual la presencia de cloro en la película formada no parece ser muy evidente.

Tabla 2.- Variación de $\nu(\text{C-C})$ con el monómero utilizado en la formación del polímero

Polímero	$\nu(\text{C-C})/\text{cm}^{-1}$	Referencia
Polianilina	1590	3
Politoluidina	1600	3
Polianisidina	1600	3
Poli(m-cloroanilina)	1614	Este trabajo

REFERENCIAS

- [1] T. Ohsaka, T. Okajima y N. Oyama; *J. Electroanal. Chem* 200(1986)159
- [2] Shaheaj, M.I. Ahmed y S. Sankarapapavinasam.; *J. Electroanal. Chem.* 356(1993)269
- [3] A. Volkov; G. Tourillon, P. C. Lacaze y J. E. Dubois; *J. Electroanal. Chem.* 115(1980)279
- [4] S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli y G. Zotti; *Electrochem. Acta* 33(1988)1077



ANEXO II

ANEXO II

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio se llevó a cabo a temperatura ambiente en una celda típica de 3 electrodos (figura 1) en la cual el electrodo de trabajo empleado fue un disco rotatorio (Tacussel) utilizando substratos de Pt y Au de un área de 0.0314 cm^2 , también se trabajó con placas de óxido de In-Sn (ITO de $50 \Omega/\square$), utilizando áreas variables, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (ESM) Tacussel éste fue introducido en un capilar de Luggin (electrolito H_2SO_4 1 M) y como contra electrodo se utilizó una barra de grafito.

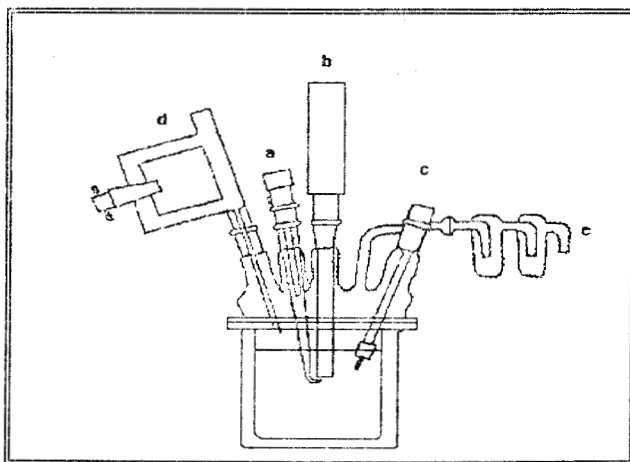


FIGURA 1 .-Celda de trabajo utilizada: a)Electrodo de referencia, b)Electrodo de trabajo, c)Electrodo auxiliar, d)Entrada de gas y e)Salida de gas

REACTIVOS

Todos los reactivos empleados; HClO_4 (Baker), H_2SO_4 (Merck), KClO_4 (Baker) y meta-Cloroanilina (Merck), fueron grado analítico y utilizados sin purificación posterior, a excepción de la meta-Cloroanilina la cual fue destilada previamente de su utilización para evitar la presencia de sus productos de oxidación en las soluciones.

SOLUCIONES

De los reactivos utilizados en este trabajo como electrolito soporte sólo en HClO_4 en concentraciones mayores o iguales a 1M se logra disolver la meta-cloroanilina formando una solución, por lo que este ácido formó siempre parte del electrolito soporte. En el caso de que el electrolito soporte estuviera formado por una mezcla como: $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ o $\text{HClO}_4/\text{KClO}_4$ fue necesario disolver primero en HClO_4 la meta-Cloroanilina y después adicionar el otro compuesto utilizado como electrolito soporte.

Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con agua desionizada a 18.3 μS y desoxigenadas con nitrógeno prepurificado durante 30 minutos; después se hizo pasar un flujo de nitrógeno sobre la solución para así mantener una atmósfera inerte durante el transcurso del experimento

Estas soluciones fueron utilizadas únicamente para un experimento para evitar la presencia de compuestos formados durante la polimerización en experimentos posteriores.

PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Los electrodos fueron pulidos antes de cada experimento con alúmina (Buehler) de tamaño de partícula de $0.3\mu\text{m}$ y $0.05\mu\text{m}$ sucesivamente sobre un paño (Buehler) y por último fueron sometidos a un baño de ultrasonido durante 15 minutos y lavados con agua tridestilada.

El dominio de electroactividad de cada electrodo de trabajo fue obtenido en el electrolito soporte utilizado para este estudio, el cual fue HClO_4

EQUIPO

Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica utilizando un potencióstato PRT 20-2X y un generador de señales GST4 ambos Tacussel; las curvas fueron registradas en un graficador Hewlett Packard 7090A y un sistema potencióstato/generador de señales IMT101 Tacussel ambos acoplados a una P.C y manejados a través del programa ELDA que permite también el registro de las curvas.

La determinación de la cantidad de cloruros presentes en las soluciones residuales se realizó con un pH/ion metro LPH530T Tacussel.

Las propiedades ópticas de las películas obtenidas fueron determinadas por medio de espectros IR, de reflectancia y absorbancia utilizando un equipo Perkin Elmer 1600 (FTIR).