

24/16



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ELECTROPOLIMERIZACION Y CARACTERIZACION DE NAFTALENOS SUSTITUIDOS

T E S I S
M A N C O M U N A D A

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N:

MARIA DEL CARMEN DIANA BARON POZADAS

LUIS EDUARDO LOPEZ GUERRERO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



México, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	PAGINA
I. LISTA DE ABREVIATURAS.	1.
II. INTRODUCCION.	4.
III. ANTECEDENTES.	8.
IV. EXPERIMENTACION.	13.
1. Lista del equipo empleado.	14.
2. Síntesis del Tetrafluoroborato de Tetraetil Amonio.	16.
3. Purificación de reactivos.	16.
3.1. Purificación de aminas.	16.
3.2. Purificación de disolvente.	18.
4. Voltametría Cíclica.	19.
5. Electropolimerización.	23.
5.1. Síntesis de los Polímeros.	23.
5.2. Purificación de los Polímeros.	25.
6. Caracterización de los polímeros.	25.

7. Determinación de las propiedades Eléctricas de los Polímeros.	27.
8. Comportamiento de los polímeros como Electrodos de Trabajo.	28.
V. RESULTADOS Y DISCUSION.	30.
1. Voltametría Cíclica.	31.
1.1. Estudio del Monómero.	31.
1.2. Condiciones de formación de los Electrodos Modificados.	43.
1.3. Estudio de los Electrodos Modificados.	45.
1.3.1. Comportamiento en medio No Prótico.	45.
1.3.2. Comportamiento en medio Prótico.	79.
2. Electropolimerización.	89.
3. Caracterización de los Polímeros.	92.
3.1. Solubilidad.	92.
3.2. Espectroscopía de Infrarrojo.	93.
3.3. Análisis Elemental.	103.
3.4. Cromatografía de Permeación en Gel.	
3.5. Análisis Térmicos.	105.

4. Estudio de las Propiedades Eléctricas de los Polímeros.	111.
5. Estudio de los Polímeros como Electrodo de Trabajo.	112.
VI. APENDICE.	114.
1. Voltametría Cíclica.	115.
1.1. Generalidades.	115.
1.2. Criterios de reversibilidad.	122.
1.3. Mecanismos de reacción.	130.
2. Electrólisis.	136.
2.1. Generalidades.	136.
2.2. Electrólisis a potencial controlado.	
2.3. Electrólisis a corriente controlada.	
3. Espectroscopía.	141.
3.1. Generalidades.	141.
3.2. Infrarrojo (IR).	143.
4. Cromatografía de Permeación en Gel.	145.
5. Análisis Térmicos.	149.
5.1. Generalidades.	149.
5.2. Análisis Termodiferencial.	149.

5.3. Análisis Termogravimétrico.	155.
6. Relaciones para determinar conductividad.	
VII. CONCLUSIONES.	159.
VIII. ABRÉCÍMIENTOS.	162.
IX. REFERENCIAS.	166.

LISTA DE ABREVIATURAS

I. LISTA DE ABREVIATURAS.

1-NH₂ : 1-Naftilamina.

1,5-NH₂ : 1,5-Diaminonaftaleno.

1,8-NH₂ : 1,8-Diaminonaftaleno.

1-OH : 1-Naftol.

1-NH₂,5-OH : 1-Amino,5-Hidroxi-naftaleno.

UC : Voltametría Cíclica.

TEABF : Tetrafluoroborato de Tetraetil
Amonio.

ipc : Corriente de Pico Catódico.

ipa : Corriente de Pico Anódico.

ΔE_p : Separación de potenciales de
picos.

E_{pa} : Potencial de Pico Anódico.

E_{pc} : Potencial de Pico Catódico.

IR : Infrarrojo.

DTA : Análisis Termodiferencial.

TGA : Análisis Termogravimétrico.

CPG : Cromatografía de Permeación
en Gel.

EPC : Electrólisis a Potencial
Controlado.

ECC : Electrólisis a Corriente
Controlada.

S : Siemens ($\text{cm}^{-1} \text{ohms}^{-1}$).

INTRODUCCION

II. INTRODUCCION.

Hace 20 años el concepto de controlar la estructura de la superficie del electrodo era un camino desconocido en la electroquímica. Hoy la síntesis y la aplicación de las películas formadas sobre los electrodos no es solamente una de las nuevas áreas de la electroquímica, sino también una de las más prometedoras de grandes primicias para el avance de la química.

Estas nuevas películas depositadas sobre la superficie del electrodo son comunmente llamadas Electrodo Modificados (1).

Así, por ejemplo, cuando un electrodo tal como una pieza de platino es sumergida en una disolución acuosa, su superficie se recubre con una capa de moléculas de agua. Debido a que las especies presentes en la disolución se adhieren a la superficie del electrodo, éstas le modifican su comportamiento. Esto puede causar que la corriente observada para un proceso electroquímico sobre una superficie modificada sea diferente al observado sobre un electrodo sin modificar.

Los electrodos modificados pueden ser preparados por varias técnicas (2,3), tales

como: formación de unión covalente, adsorción, depositación electroquímica y polimerización de plasma.

Algunos de éstos compuestos han presentado conductividad eléctrica, por lo que ha surgido el interés en desarrollar una nueva clase de electrodos teniendo una gran variedad de aplicaciones. Entre las que se pueden mencionar, están la electrocatalisis (4), la protección de materiales para evitar la corrosión (5), en aparatos electrocrómicos (6), en almacenaje de energía, como membranas de intercambio iónico y en muchas otras más (7).

El propósito de nuestra investigación ha sido estudiar naftalenos sustituidos con grupos hidroxilo y amino como monómeros, para sintetizar polímeros estables que presenten propiedades electroactivas y conductividad variable.

Por medio de la depositación electroquímica fué posible llevar a cabo la polimerización de los monómeros, simultáneamente a la oxidación y dopado de los polímeros resultantes.

Para el estudio y caracterización de éstos

nuevos materiales se emplearon voltametría cíclica, espectroscopía de infrarrojo, cromatografía de permeación en gel, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, análisis elemental y mediciones de conductividad.

Los electrodos modificados así obtenidos muestran conductividad eléctrica, presentando un comportamiento voltamétrico reversible para la película de la 1,8-NH₂ y cuasi-reversible para las películas restantes. Se observó también que los polímeros dopados y separados del electrodo de trabajo, son estables en el medio ambiente a temperaturas superiores a 25 °C, con excepción del polímero 1-OH. Estos nuevos compuestos son insolubles en disolventes de variada polaridad y sus conductividades están en el rango de 10 E-9 S, hecho que los sitúa como buenos materiales semiconductores.

Estos polímeros no han sido previamente descritos en la literatura.

ANTECEDENTES

III. ANTECEDENTES.

Las investigaciones sobre la superficie del electrodo, tienen su inicio, cuando los científicos dirigieron su atención a la naturaleza de la superficie de la interfase entre el electrodo y la solución.

Al transcurrir el tiempo, con el advenimiento de la polarografía y del electrodo de gota de mercurio, se observó que una gran cantidad de especies están involucradas en ciertas reacciones electroquímicas, especies las cuales eran adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

Inicialmente los investigadores dirigieron su atención al estudio de las reacciones entre el electrodo y las sustancias en disolución y no a la presencia de las especies adsorbidas. Debido a la frecuente aparición de éstas, algunos investigadores comenzaron a observar que las propiedades electroquímicas de los electrodos se veían alteradas.

En 1973 Ross F. Lane y Arthur T. Hubbard (8), dieron el primer paso en la modificación deliberada del electrodo al mostrar que el comportamiento electroquímico de electrodos de

platino podrían ser alterados definitivamente y con beneficios por una fuerte adsorción química de grupos olefinicos sobre una superficie de platino.

Posteriormente, Larry L. Miller en 1975 (9) desarrolló un electrodo quirral, en el cual la superficie de un electrodo de carbón fué directamente alterada por un reactivo asimétrico. Este trabajo fué el primero en mostrar que las reacciones sobre el electrodo podrían ser selectivas, mediante la modificación de la superficie.

A partir de 1975 Royce W. Murray y sus colaboradores (1, 10) le han dado un gran impulso al estudio de las reacciones de los electrodos y al fenómeno de adsorción que se presenta sobre sus superficies (11).

Hoy en día, se ha dado gran atención al estudio de la modificación de los electrodos y a la caracterización de sus propiedades electroquímicas.

Entre los distintos métodos de preparación de los polímeros conductores, la electropolimerización

es muy conveniente porque los polímeros son directamente sintetizados como películas con grosor controlado sobre sustratos tales como placas metálicas, vidrios conductores y semiconductores.

Se ha obtenido un número limitado de películas poliméricas por éste método: polipirrol (12), politiofeno (13), polifurano (14), polisilenofeno (15), polipirenamina (16).

Se ha demostrado que la naturaleza de las películas poliméricas depende de la clase de monómero empleado y de las condiciones experimentales para su formación (disolvente, material del electrodo, electrolito soporte, pH de la solución, densidad de corriente, temperatura y tipo de electrólisis). El control de éstas condiciones nos permite la síntesis de películas poliméricas con las características deseadas.

La electropolimerización también promete la síntesis de nuevos materiales orgánicos conductores, semiconductores o no conductores.

Las propiedades electroquímicas, eléctricas y fisicoquímicas de las películas preparadas por medio de la electropolimerización de anilina,

fenol, y sus derivados así como de diversos compuestos aromáticos heterocíclicos, ya han sido examinadas (17).

Concerniente a la electropolimerización de hidrocarburos aromáticos polinucleares recientemente se han escrito trabajos (18, 19, 20, 21 y 22) donde se ha enfocado el interés en el mecanismo de la formación de los productos diméricos solubles. Sin embargo, poca atención se ha dado a la formación de las películas poliméricas, aún cuando éstas han sido observadas.

De lo anterior se concluyó la necesidad de examinar el efecto de un núcleo deferente al benceno en la electropolimerización de aminas aromáticas y de fenoles.

EXPERIMENTACION

IV. EXPERIMENTACION.

1. Lista del Equipo Empleado.

a) El aparato usado para la sublimación fué Buch modelo GKR-50.

b) Se empleó un Rotavapor Buchi modelo RE 120 para la evaporación a sequedad.

c) Todas las voltametrías fueron hechas en un Potenciostato Bioanalytical Systems Inc. (BAS) Modelo CB-1B.

d) Los voltagramas se registraron en un graficador X-Y Hewlett Packard (HP) Modelo 7004 B.

e) Los polímeros fueron generados utilizando un Potenciostato Galvanostato Princeton Applied Research (PAR) Modelo 175, y un Potenciostato Galvanostato ECO Modelo 550 adjunto a un integrador analógico ECO Modelo 721.

f) En la determinación de la estructura de los polímeros se emplearon los siguientes equipos:

Espectroscopia en Infrarrojo.
Espectrofotómetro Infrarrojo Perkin Elmer Modelo 599 B de rejilla.

Análisis Elemental. Se efectuó en un analizador Perkin Elmer.

g) La medición del peso molecular se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos de la Waters Associates Inc. Modelo GP/CL 200/4 01.

h) Se estudió la estabilidad térmica de los polímeros en un Termoanalizador Dupont Modelo 990 y una termobalanza Modelo 951.

i) Las propiedades eléctricas de los polímeros fueron medidas en el Video Bridge 2100, Electro Scientific Industring Inc.

2. Síntesis del Tetrafluoroborato de Tetraetil Amonio. (23)

Para obtener 4.6 g de tetrafluoroborato de tetraetil amonio, se hicieron reaccionar 5.3 g de bromuro de tetraetil amonio (Et_4NBr) y 8 ml de agua con ácido tetrafluorobórico (HBF_4), lo cual se llevó a concentrar para posteriormente disolverlo en acetato de etilo; se filtró la solución obteniéndose la sal. Para su purificación se recristalizó con metanol-éter de petróleo obteniéndose del producto aproximadamente 3.7 g. Los cristales blancos de TEABF, se secaron durante tres horas a 70°C y se guardaron en un desecador.

3. Purificación de Reactivos. (24)

3.1. Purificación de aminas.

1-Naftilamina: Se disolvieron 50 mg de la amina (Baker) en 10 ml de etanol caliente y se adicionaron aproximadamente 20 mg de carbón activado manteniendo una agitación continua durante 3 minutos, posteriormente se filtró al vacío sobre celita y el filtrado se llevó a evaporación hasta sequedad. El producto obtenido se sublimó a 95°C ,

obteniéndose la 1-NH₂ en forma de agujas blancas con un punto de fusión de 46-47 °C.

1,5-Diaminonaftaleno: Se recrystalizaron 50 mg de la amina (Aldrich) en 13 ml de agua fría, obteniéndose agujas con una coloración ligeramente rosa y un punto de fusión de 172-175 °C. Si el color rosa es intenso debido a la oxidación del material, se recomienda emplear carbón activado. El rendimiento obtenido fué de 87.5%.

1,8-Diaminonaftaleno: 150 mg de la amina (Merck- Schuchardt) se sometieron a una extracción exhaustiva en un soxlet durante 7 horas con n-hexano o con eter de petróleo, posteriormente la solución se llevó a evaporación al vacío, el residuo se disolvió con el mínimo de cloroformo en caliente agregando inmediatamente eter de petróleo frío para cristalizar la amina y posteriormente filtrarla al vacío. Se empleó lo más pronto posible para evitar su fácil oxidación.

1-Naftol: 1 g del producto (Matheson Coileman & Bell) se disolvió en 45 ml de agua en ebullición. Para eliminar los productos de oxidación que

resultaron insolubles, se filtró en caliente y la solución restante se concentró, precipitándose de inmediato los cristales de 1- naftol. Estos se filtraron al vacío dando un producto con punto de fusión de 93 - 94 °C, rendimiento de 18.67 %.

1-Amino,5-Hidroxinaftaleno: En 150 ml de agua hirviendo se disolvieron 888 mg de la amina (Baker) agregándose carbón activado para filtrarlo inmediatamente en caliente sobre celita, recristalizándose de agua fría. Las agujas obtenidas de color ligeramente rosa tuvieron un punto de fusión de 192-195 °C obteniéndose un rendimiento del 25.44%.

Todas las aminas se almacenaron en frascos ambar bajo atmósfera inerte.

3.2. Purificación del disolvente.

Acetonitrilo: El disolvente se secó inicialmente sobre cloruro de calcio anhidro durante 12 hrs. y también durante el mismo tiempo sobre malla molecular 4A (Merck). Se pusieron 5 g de pentóxido de fósforo (Baker) por litro de acetonitrilo, llevándose a cabo la destilación en una columna de tres pasos. Se guardó la fracción

principal (punto de ebullición 72°C) sobre malla molecular 4A en un frasco sellado.

4. Voltametría Cíclica.

La celda voltamétrica estuvo formada por un vaso de precipitados de 10 ml y una tapa con cuatro perforaciones, por donde se introdujeron los tres electrodos y la conexión para el burbujeo de nitrógeno, para eliminar el oxígeno presente en la solución.

El electrodo de referencia fué el electrodo saturado de calomel (ESC), el electrodo auxiliar fué un alambre de platino y como electrodo de trabajo un alambre de platino cuyo diámetro total fué de 0.64 cm y un área de 0.3217 cm^2 .

La celda voltamétrica empleada se ilustra en la figuras 1 y 2.

Se realizó el estudio voltamétrico de los diferentes monómeros empleando concentraciones 0.1 M del electrolito (TEABF) en acetonitrilo y concentraciones 0.001 M de cada amina. El rango de trabajo proporcionado por el comportamiento del platino en el mismo medio fué de + 2.6 a - 1.7 volts, mismo que se empleó para el registro de cada uno de los voltagramas.

La velocidad de barrido fué de 150 mV/s, registrándose para cada caso su voltagrama donde se analizaron los potenciales de oxidación, el ciclado positivo y el ciclado completo, para determinar las condiciones óptimas para la formación del electrodo modificado.

Una vez obtenido el electrodo modificado, se probó su solubilidad en diferentes disolventes, y su comportamiento como electrodo de trabajo en el sistema redox ferroceno-ferrocinio 0.1 M en acetonitrilo/TEABF 0.1 M, registrándose a las siguientes velocidades de barrido: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 mV/s. Se hizo la comparación con el voltagrama correspondiente al platino no modificado para observar su alejamiento del comportamiento reversible.

De igual manera, para el medio práctico de ferrocianuro de potasio 0.004 M en agua/KCl 1.0 M, se registraron los voltagramas de los electrodos modificados a velocidades de barrido de 15, 50, 100, 150 y 200 mV/s.

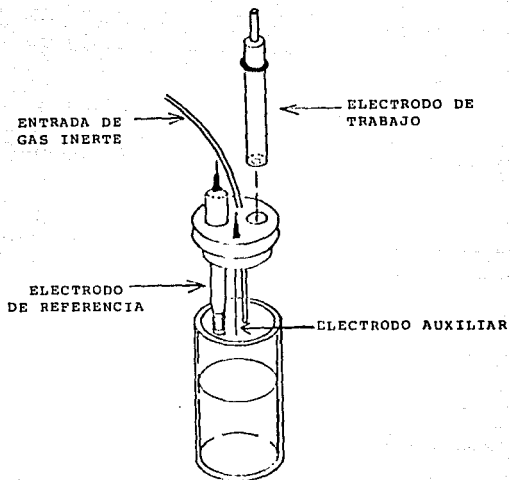


Figura 1. CELDA ELECTROLITICA PARA VOLTAMETRIA CICLICA.

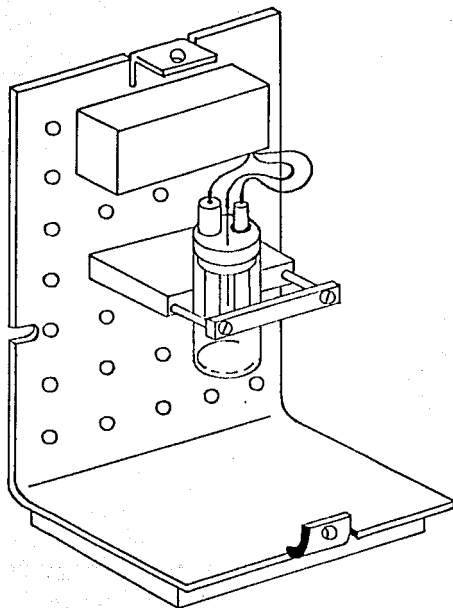


Figura 2. MONTAJE DE LA CELDA ELECTROLITICA PARA VOLTAMETRIA CICLICA.

5. Electropolimerización.

5.1. Síntesis de los Polímeros.

Todos los polímeros fueron generados empleando la celda electrolítica que dió mejor rendimiento entre las que se probaron. Esta consistió de un vaso de vidrio de 8.8 cm de longitud con un diámetro interno de 1.4 cm y de 1.8 cm de diámetro externo. Como electrodos de trabajo y auxiliar se emplearon dos placas de platino de 10 cm de longitud por 1 cm de ancho, utilizando el electrodo saturado de calomel como referencia (figura 3).

Los parámetros de formación de los polímeros fueron los encontrados previamente por los estudios de voltametría cíclica, ajustándose en algunos casos a diversas modificaciones, como la variación en concentración, tiempo, temperatura, tipo de electrolisis y agitación, que permitieron obtener al polímero en las condiciones deseadas.

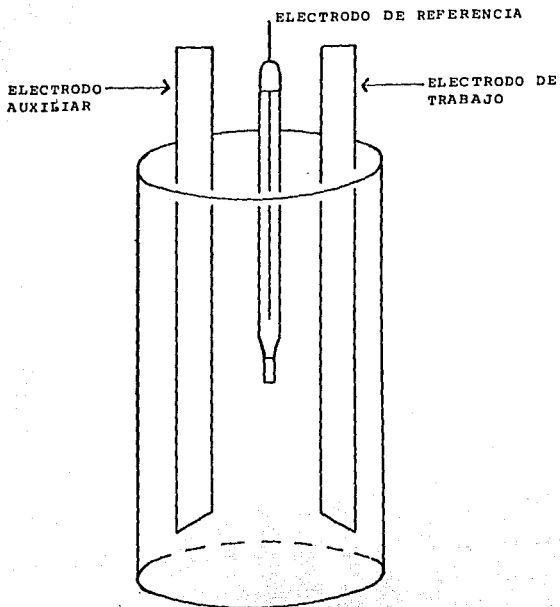


Figura 3. CELDA ELECTROLITICA PARA LA POLIMERIZACION DE LOS NAFTALENOS SUSTITUIDOS.

5.2. Purificación.

Todos los polímeros se lavaron bajo la siguiente técnica: se hizo una extracción exhaustiva utilizando un soxlet y disolventes de creciente polaridad (hexano, acetato de etilo y acetonitrilo). Con esto se pretendió eliminar los posibles compuestos solubles presentes en el polímero.

El secado se llevó a cabo durante 36 hrs a alto vacío y temperatura de 72 °C.

Es recomendable emplear de inmediato las muestras ya que son muy higroscópicas y por esto pueden alterarse los resultados.

6. Caracterización de los Polímeros.

Para la determinación de la estructura de los polímeros, se hizo uso de los datos proporcionados por la espectroscopía de infrarrojo y el análisis elemental entre otros.

En espectroscopía de infrarrojo se emplearon pastillas preparadas con bromuro de potasio, analizando las bandas más sobresalientes de cada uno de los espectros, las cuales dieron idea de los grupos presentes en el polímero.

Con ayuda del análisis elemental se determinó la posible composición de los polímeros, dando los porcentajes de carbón, nitrógeno e hidrógeno; en el caso del polímero 1,5-diaminonaftaleno además se determinó oxígeno, fluor y boro.

Por medio de la cromatografía de permeación en gel se determinó el peso molecular del polímero de la 1-naftilamina; el peso molecular de los polímeros restantes no se pudieron conocer debido a la alta insolubilidad que presentaron en los disolventes empleados.

La estabilidad térmica de los polímeros se analizó por medio de termogravimetría y análisis termodiferencial.

Se corrieron las muestras correspondientes de los polímeros obtenidos bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Se programó para que el aumento de la velocidad en la temperatura fuera de $10^\circ \text{C}/\text{min}$.

Se hizo el barrido de temperatura ($^\circ \text{C}$) vs. diferencia de masa (mg/in) para el análisis termogravimétrico.

Para el análisis termodiferencial se empleó alúmina como compuesto de referencia.

7. Determinación de las propiedades Eléctricas de los polímeros.

Las muestras secas fueron trituradas para ser presionadas en una pastilladora de 13 mm de diámetro. El grosor de la pastilla dependió de la cantidad de polímero.

Todas las pastillas se hicieron aplicando vacío bajo las siguientes condiciones:

Toneladas	Tiempo (min.)
2.5	3
8.0	15

Una vez listas las pastillas se conectaron sobre cada una de ellas cuatro contactos de alambre de cobre fijándose por medio de pintura de plata la cual permite el paso de la corriente eléctrica. Debido a la geometría de la muestra y la colocación equidistante de los contactos se pudo emplear la siguiente ecuación (31):

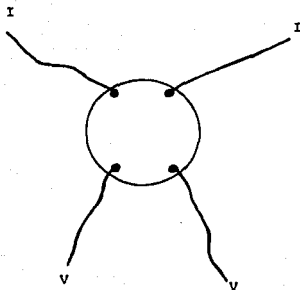
$$\rho = (\pi * d / \ln 2) * R$$

en donde ρ es resistividad, d grosor de la muestra y R la resistencia, en donde el inverso de la resistividad es la conductividad (figura 4).

Una vez que se obtuvieron estas mediciones se trató de mejorar la conductividad por medio del sinterizado el cual consistió en someter a la pastilla a alta temperatura sin llegar a la temperatura de descomposición y aplicando vacío durante 24 hrs. A las muestras ya sinterizadas se les procedió a determinar su conductividad por el método ya descrito.

8. Estudio de los polímeros como electrodos.

Se registró el voltagrama del sistema redox ferroceno-ferrocinio 0.001 M en 0.1 M TEABF en acetonitrilo a una velocidad de barrido de 150 mv/s usando como electrodo de trabajo a una pastilla de aproximadamente 13 mm de diámetro y 1 mm de grosor del polímero sinterizado de la 1-naftil amina. Los voltagramas del mismo medio redox usando los polímeros restantes como electrodos de trabajo no pudieron obtenerse porque éstos se disgregaron en contacto con el disolvente.



$$C = \frac{\ln 2}{3.1416 D} * \frac{I}{V}$$

D = ESPESOR DE LA MUESTRA.

I = CORRIENTE.

V = VOLTAGE.

C = CONDUCTIVIDAD (ohm⁻¹ cm⁻¹)

Figura 4. CONECCIONES PARA LA MEDICION DE CONDUCTIVIDAD.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Voltametría Cíclica.

En la primera parte, se describen los resultados obtenidos por V.C. de los monómeros estudiados.

Posteriormente se presentan las condiciones de formación para los electrodos modificados y su respectivo estudio para conocer el comportamiento electroanalítico de estos materiales.

1.1. Estudio del Monómero.

En la siguiente gráfica (fig. 5) se muestra el voltagrama presentado por el electrodo de platino en el medio 0.1 M de TEABF en acetonitrilo, el cual presentó un rango útil de potencial de + 2.6 a - 1.7 volts. Este sistema de electrodo - electrolito soporte y disolvente se usó para el estudio voltamétrico de los monómeros.

El voltagrama de cada uno de los monómeros se registró bajo las mismas condiciones experimentales (concentración de las aminas, medio, velocidad de barrido y rango de potencial) para determinar sus potenciales de oxidación y determinar el valor adecuado para la formación de los correspondientes

electrodos modificados (figs. 6,7,8,9,10).

El primer barrido de potencial de cada uno de los monómeros, presenta múltiples picos que son obtenidos a diferentes valores de potencial de oxidación y reducción a velocidades de 150 mv/s. Estos potenciales (Tabla 1) no se observan en el voltagrama cíclico del electrolito soporte.

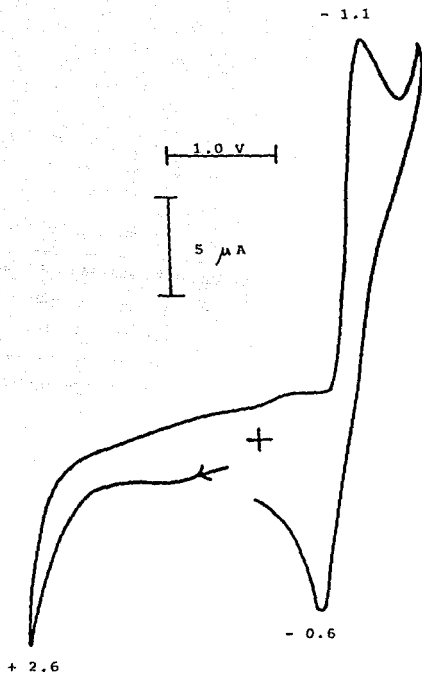


Figura 5. VOLTAGRAMA CICLICO DEL TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO, CON Pt COMO ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO COMO ELECTRODO DE REFERENCIA A 25 °C Y UNA VEL. DE BARRIDO 150 mV/s.

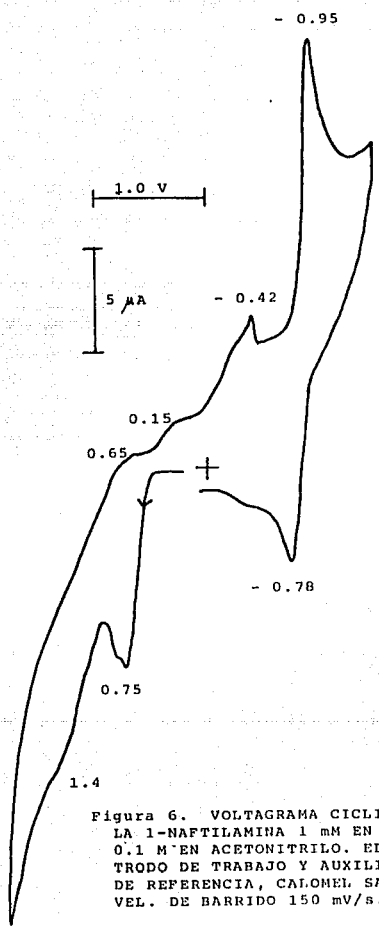


Figura 6. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA 1-NAFTILAMINA 1 mM EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO. ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, Pt, DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, VEL. DE BARRIDO 150 mV/s.

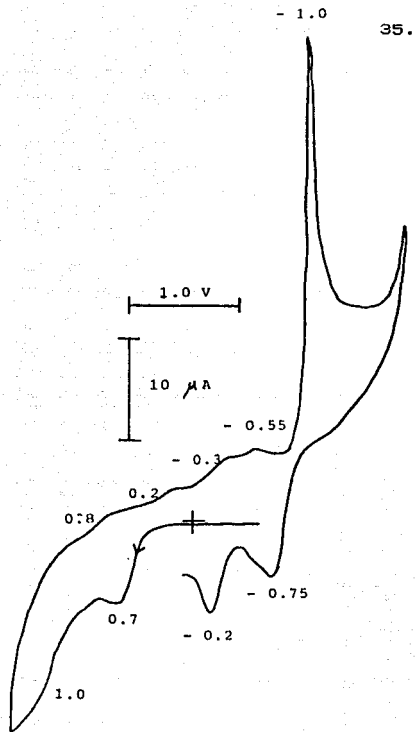


Figura 7. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA 1,5-DIAMINO-
 NAFTALENO 1 mM EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO.
 ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, Pt, ELECTRODO
 DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, Y VEL. DE BA-
 RRIDO 150 mV/s.

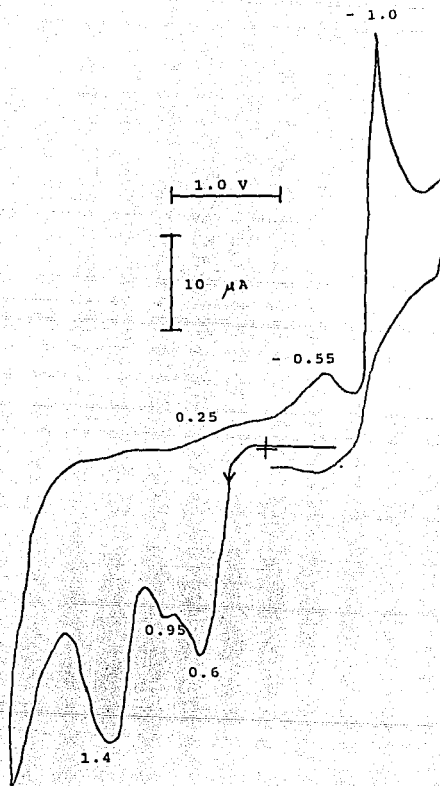


Figura 8. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA 1,8-DIAMINO-
NAFTALENO 1 mM EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILO.
ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, Pt, ELECTRODO
DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO. VEL. DE BARRIDO
150 mV/s.

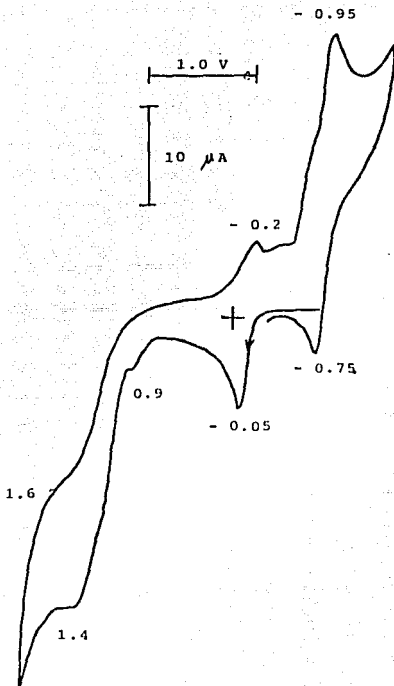


Figura 9. VOLTAGRAMA CICLICO DEL 1-NAFTOL 1 mM EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILO. ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, Pt, ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO. VEL. DE BARRIDO 150 mV/s.

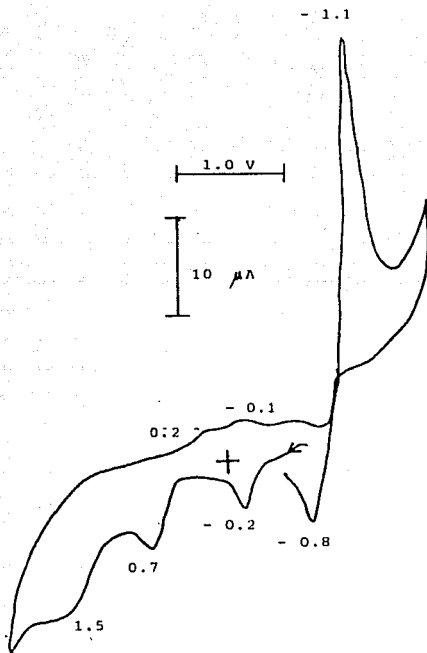


Figura 10. VOLTAGRAMA CICLICO DEL 1-AMINO,5-HIDROXI-
 NAFTALENO 1 mM EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILO.
 ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, Pt, ELECTRODO DE
 REFERENCIA, CALOMEL SATURADO. VEL. DE BARRIDO 150
 mV/s.

TABLA 1.

1-NH₂

Volts

OXIDACION	+ 0.75	+ 0.85	+ 1.40	- 0.80
REDUCCION	+ 0.65	+ 0.15	- 0.42	- 0.95

1,5-NH₂

OXIDACION	- 0.75	- 0.20	+ 0.70	+ 1.00	
REDUCCION	- 1.00	- 0.55	- 0.30	+ 0.20	+ 0.80

1,8-NH₂

OXIDACION	+ 0.60	+ 0.95	+ 1.40
REDUCCION	+ 0.25	- 0.55	- 1.00

1-OH

OXIDACION	- 0.05	+ 0.90	+ 1.40	+ 1.60	- 0.75
REDUCCION	- 0.20	- 0.45	- 0.95		

1-NH₂, 5-OH

OXIDACION	- 0.20	+ 0.70	+ 1.40	+ 1.30	- 0.80
REDUCCION	+ 0.80	- 0.50	- 0.10	+ 1.20	

De acuerdo a los estudios hechos por Vettorazzi y Sereno (20 y 21), se identificaron los posibles compuestos que pertenecen a cada uno de los pares acoplados presentados en el voltograma de la 1-Naftilamina, determinando el mecanismo de formación de éste polímero, el cual sigue un ECE.

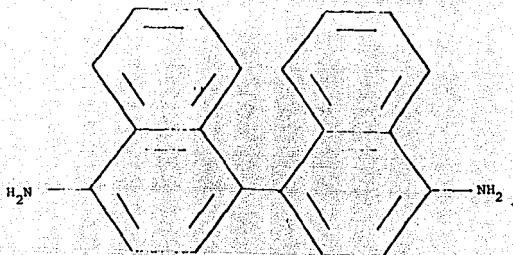
Los potenciales del par acoplado de + 0.65 y + 1.40 volts pertenecen al dímero naftidina (D1); el par de + 0.15 y + 0.75 volts corresponden al dímero 4-amino-1,1'-dinaftilamina (D2). La naturaleza de los potenciales de - 0.42 y - 0.30 volts aún no ha sido identificada (fig.11).

La estructura de los dímeros intermediarios en la formación de los polímeros restantes, aún no ha sido descrita.

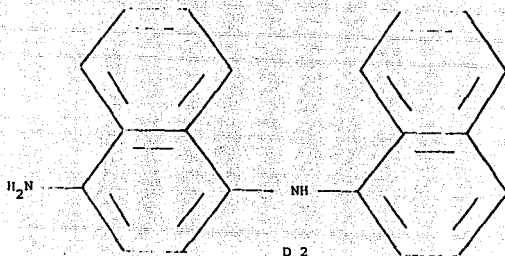
Durante el primer barrido todos los voltogramas presentan picos bien definidos.

En barridos subsiguientes, el potencial de + 0.75 volts de la 1-NH₂ se vá moviendo a valores más positivos mientras que los otros picos permanecen en el mismo potencial con mejor definición.

Los potenciales presentados en barridos



D 1



D 2

Figura 11. DIMEROS INTERMEDIOS DE LA OXIDACION DE LA 1-NAFTILAMINA. D 1) NAFTIDINA D 2) 4-AMINO, 1,1',-DINAFTILAMINA.

posteriores de la 1,5-NH₂ muestran menor definición para el pico de - 0.20 volts, y la desaparición total del pico de - 0.70 volts. Los potenciales de oxidación restantes comienzan a desaparecer. Los potenciales de reducción, sufren un corrimiento a potenciales más negativos y menor altura de corriente.

En el caso de la 1-OH, al registrar posteriores ciclados, se observó un incremento en la definición de cada uno de los potenciales tanto en la zona de reducción como en la de oxidación.

En el registro de la VC de la 1-NH₂,5-OH, se inició su barrido a un potencial de - 1.00 volts, observándose la presencia del potencial de - 0.20 volts y al completar el barrido muestra un segundo pico a - 0.75 volts. En los barridos siguientes, los picos presentados en la zona de oxidación, presentan una mejor definición; mientras que en la zona de reducción van desapareciendo. Los picos de - 0.20 y - 0.75 van decreciendo conforme al registro de diferentes barridos.

Es importante mencionar, que en el caso de la 1-NH₂ y de la 1-OH, se presupone la formación de una especie electroactiva, lo cual origina el incremento en la corriente de pico (16 y 25). En los otros casos, este incremento no se pudo

observar, aún cuando la especie electroactiva estuvo presente, ya que se llevó a cabo la formación de la película.

1.2. Condiciones de formación de los electrodos modificados.

Una vez hecho el registro de cada monómero, se prosiguieron a determinar las condiciones óptimas para recubrir al electrodo de platino con la película polimérica obtenida por la electropolimerización de los monómeros, es decir, para la formación de los electrodos modificados.

Esto puede conseguirse:

a) Oxidando a un valor dado de potencial, obteniendo éste a partir del voltagrama del monómero.

b) Haciendo un barrido completo de potencial.

c) Variando el potencial de cero a valores positivos.

Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2.

PARAMETROS DE FORMACION		
Aminas	Conc. (M)	Condiciones
1-NH ₂	0.01	Potencial Controlado + 1.5 volts. Tiempo : 1 hr. Color de la película: azúl intenso.
1,5-NH ₂	0.005	Barrido completo de: + 1.7 a - 1.7 volts. Tiempo : 30 min. Color de la película: café rojizo.
1,8-NH ₂	0.001	Barrido positivo de: 0 a + 2.3 volts. Tiempo : 30 min. Color de la película: café rojizo.
1-OH	0.01	Barrido completo de: + 1.95 a - 1.55 volts. Tiempo : 30 min. Color de la película: café.
1-NH ₂ ,5-OH	0.001	Barrido positivo de: 0 a + 1.5 volts. Tiempo : 30 min. Color de la película: cobre.

1.3. Estudio de los Electroodos Modificados.

El estudio del comportamiento electroanalítico de los electrodos modificados se realizó en un medio polar aprótico (Ferroceno-ferrocinio en acetonitrilo/TEABF) y un medio polar prótico (Ferrocianuro de Potasio en Agua/KCl).

Las películas de los polímeros depositadas en el electrodo de platino presentaron total insolubilidad en los siguientes disolventes: agua, metanol, etanol, acetona y cloroformo.

1.3.1. Comportamiento en el medio No Prótico.

El parámetro de comparación de estos electrodos modificados que se tomó como base para observar su reversibilidad, fué el voltagrama registrado por el platino como electrodo de trabajo en el sistema redox ferroceno-ferrocinio (fig. 12), el que presenta una separación de los picos catódico y anódico de 70 mV y una relación de i_{pc}/i_{pa} de 0.97.

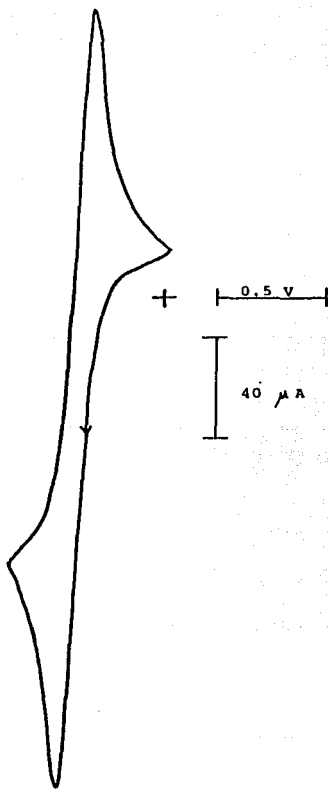


Figura 12. VOLTAGRAMA CICLICO DEL FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO. ELECTRODO DE TRABAJO, Pt, DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, Y ELECTRODO AUXILIAR, Pt. VEL. DE BARRIDO 150 mV/s. $\Delta E = 70$ mV, $i_{pc}/i_{pa} = 0.97$.

Se registraron cada uno de los voltagramas de los electrodos modificados en el medio anterior a diferentes velocidades (figs. 13 a 32), para analizar los parámetros que sirvieron para conocer su comportamiento electroquímico y su mecanismo de reacción.

En las tablas 3, 4, 5, 6 y 7 se muestran los resultados de cada una de las mediciones de éstos parámetros.

TABLA 3. 1-Naftilamina.

Velocidad de barrido mV/s	ipc/ipa	ΔE_p	$ipc/v^{1/2}$
10	0.781	140	2.308
15	0.744	140	2.117
20	0.756	120	1.923
30	0.758	130	1.807
40	0.798	130	1.644
50	0.735	130	1.598
60	0.758	150	1.549
70	0.775	150	1.434
80	0.736	130	1.442
90	0.730	150	1.444
100	0.720	160	1.430
110	0.770	140	1.287
120	0.759	160	1.323
130	0.781	150	1.280
140	0.780	150	1.267
150	0.745	150	1.347
160	0.763	150	1.233
170	0.785	150	1.211
180	0.794	160	1.192
190	0.755	150	1.182
200	0.741	160	1.145

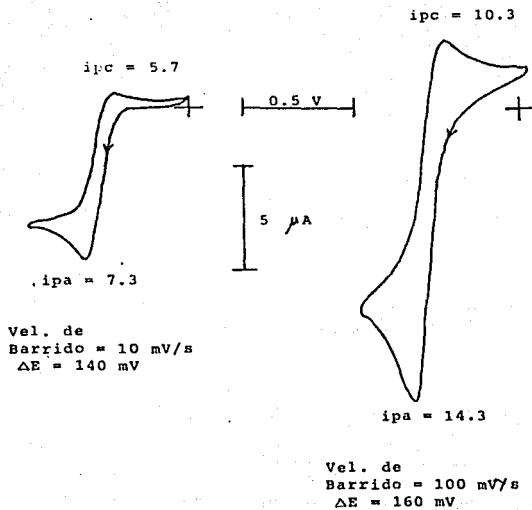


Figura 13. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DE LA 1-NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETO NITRILO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, SATURADO DE CALOMEL Y Pt RESPECTIVAMENTE.

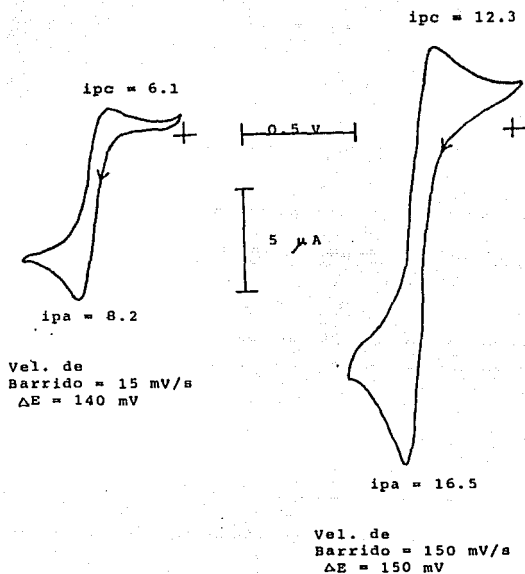


Figura 14. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DE LA 1-NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETO NITRILLO COMO ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, Y COMO AUXILIAR Pt.

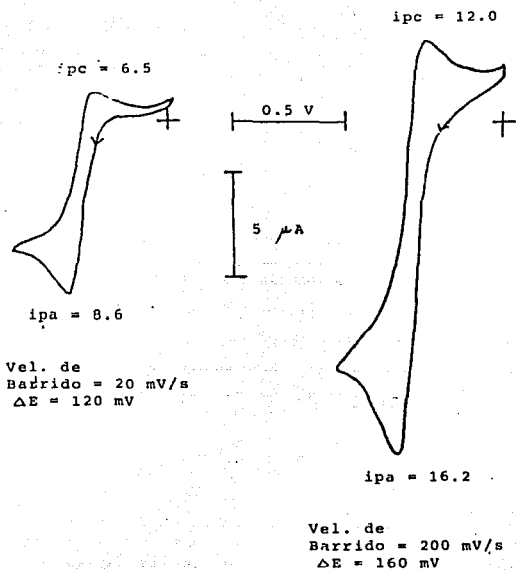


Figura 15. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DE LA 1-NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO EN 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, SATURADO DE CALOMEL Y Pt RESPECTIVAMENTE.

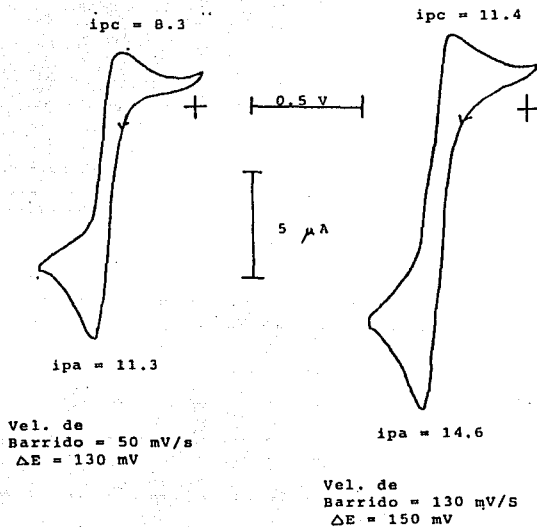


Figura 16. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DE LA 1-NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 MM EN ACETO NITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, SATURADO DE CALOMEL Y Pt RESPECTIVAMENTE.

TABLA 4. 1,5-Diaminonaftaleno.

Velocidad de barrido mV/s	ipc/ipa	ΔE_p	ipc/v ^{1/2}
10	0.979	170	0.151
15	0.940	170	0.129
20	0.920	180	0.111
30	0.941	140	0.093
40	0.942	160	0.082
50	0.907	160	0.076
60	0.909	130	0.071
70	0.892	140	0.066
80	0.859	140	0.063
90	0.910	130	0.059
100	0.822	140	0.062
110	0.918	130	0.058
120	0.900	140	0.054
130	0.943	140	0.046
140	0.861	130	0.054
150	0.890	140	0.052
160	0.828	130	0.050
170	0.830	130	0.049
180	0.848	130	0.049
190	0.833	130	0.047
200	0.787	120	0.046

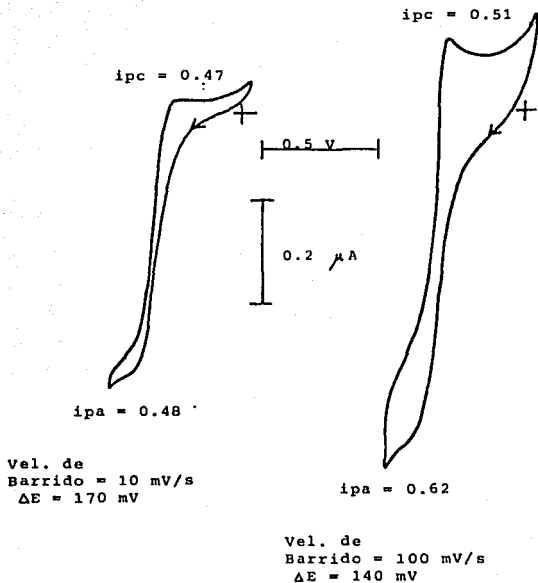


Figura 17. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, SATURADO DE CALOMEL Y Pt RESPECTIVAMENTE.

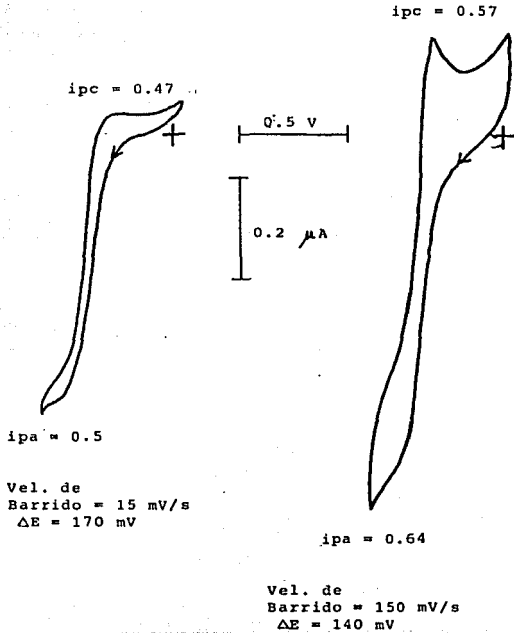


Figura 18. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1mM EN ACETO NITRILICO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR SATURADO DE CALOMEL Y Pt RESPECTIVAMENTE.

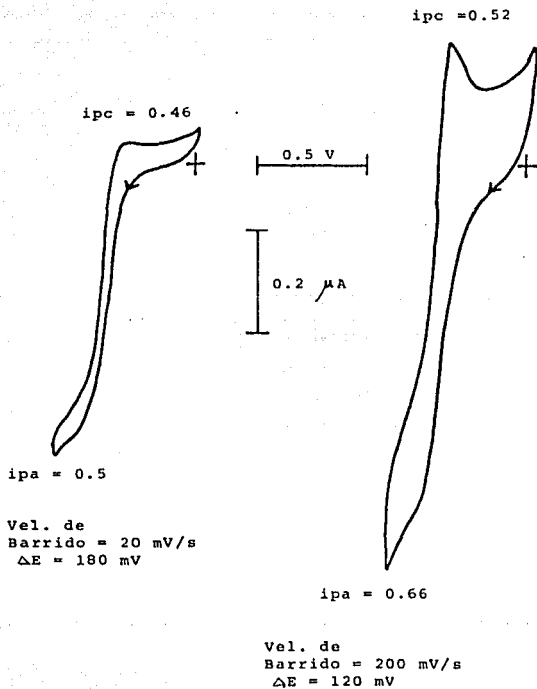


Figura 19. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO EN 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

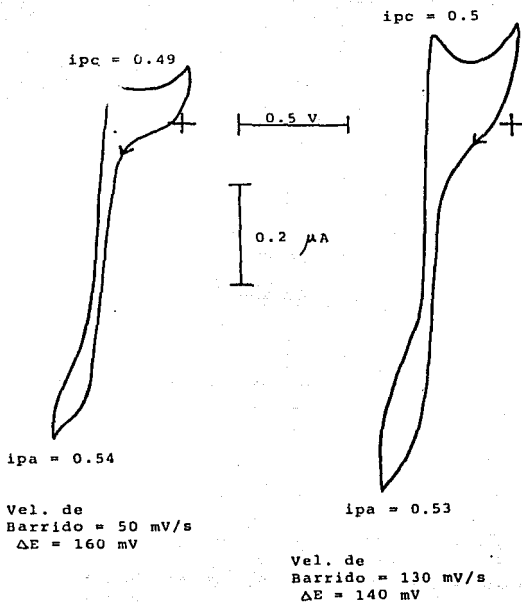


Figura 20. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACE TONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

TABLA 5. 1,8-Diaminonaftaleno.

Velocidad de barrido mV/s	ipc/ipa	ΔE_p	$ipc/\sqrt{v}^{1/2}$
10	1.00	70	0.143
15	1.00	60	0.129
20	1.00	60	0.129
30	1.00	60	0.124
40	1.00	60	0.123
50	1.00	60	0.120
60	1.00	60	0.129
70	1.00	60	0.131
80	1.00	60	0.134
90	1.00	60	0.131
100	1.00	60	0.135
110	0.90	60	0.141
120	0.90	60	0.141
130	0.80	60	0.162
140	0.90	60	0.147
150	0.80	60	0.171
160	0.80	60	0.159
170	0.90	60	0.153
180	0.90	60	0.163
190	0.90	60	0.155
200	1.00	60	0.148

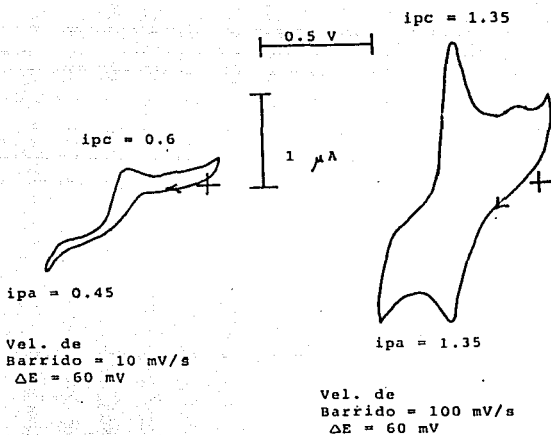


Figura 21. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,8-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 MM EN ACE TONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, SATURADO DE CALOMEL Y Pt RESPECTIVAMENTE.

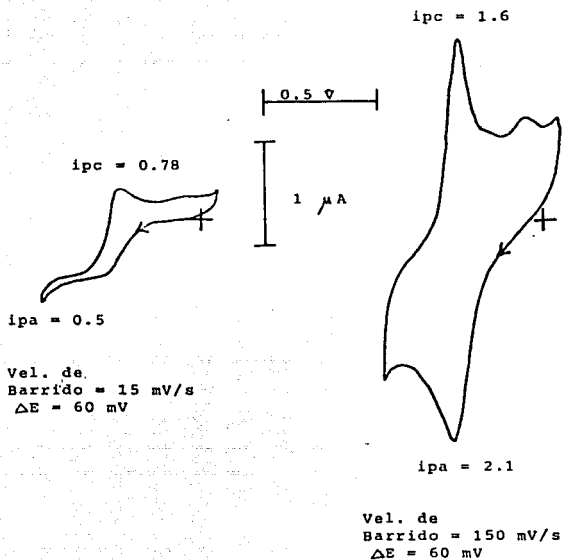


Figura 22. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,8-DIAMINONAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACE TONITRILO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

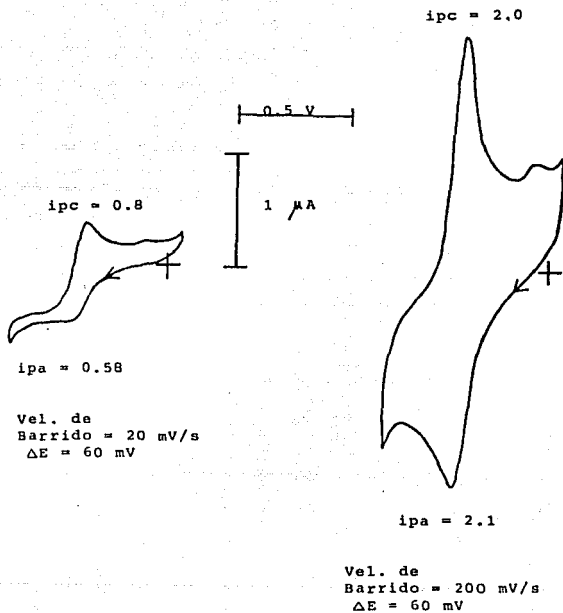


Figura 23. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,8-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACE TONITRILO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

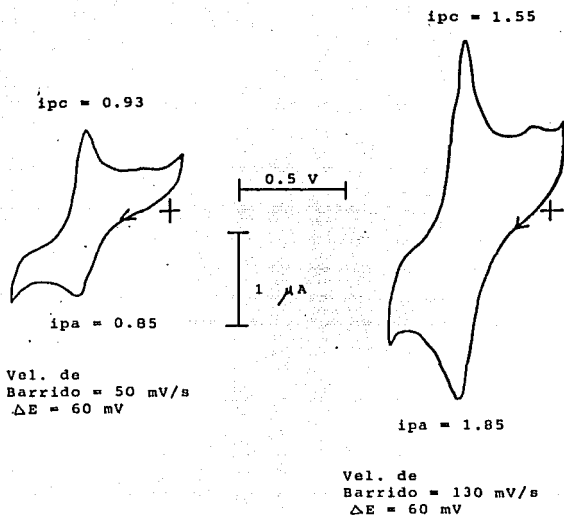


Figura 24. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,8-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACE TONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

TABLA 6. 1-Naftol.

Velocidad de barrido m/s	ipc/ipa	ΔEp	$ipc/v^{1/2}$
10	0.937	120	1.011
15	0.815	100	0.981
20	0.756	100	0.961
30	0.760	100	0.839
40	0.709	100	0.869
50	0.724	100	0.820
60	0.775	100	0.748
70	0.701	100	0.800
80	0.676	100	0.793
90	0.781	100	0.674
100	0.736	100	0.720
110	0.679	100	0.743
120	0.750	100	0.693
130	0.690	100	0.736
140	0.650	100	0.701
150	0.756	100	0.669
160	0.734	100	0.687
170	0.767	100	0.659
180	0.741	100	0.693
190	0.862	100	0.580
200	0.690	100	0.707

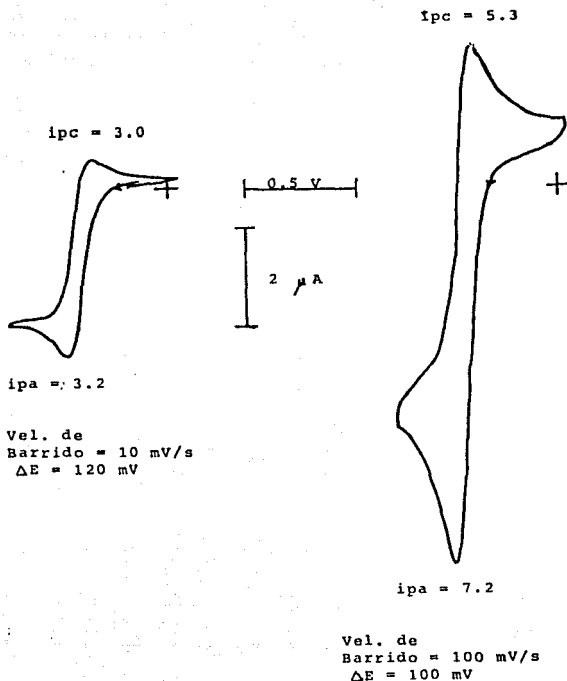


Figura 25. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

65.

$i_{pc} = 5.3$

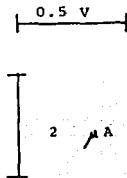
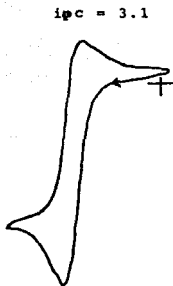


Figura 26. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

ipc = 6.9.

66.

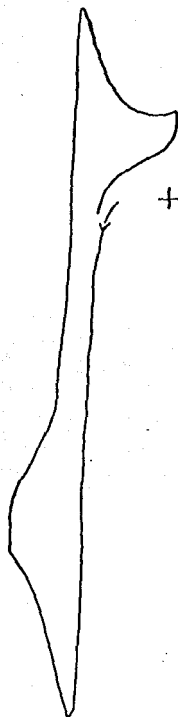


ipa = 4.1

Vel. de
Barrido = 20 mV/s
 $\Delta E = 100$ mV

0.5 V

2 μ A



ipa = 10.0

Vel. de
Barrido = 200 mV/s
 $\Delta E = 100$ mV

Figura 27: VOLTÁGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETONITRILLO. E. DE REFERENCIA, CALOMEL, E. AUXILIAR, Pt.

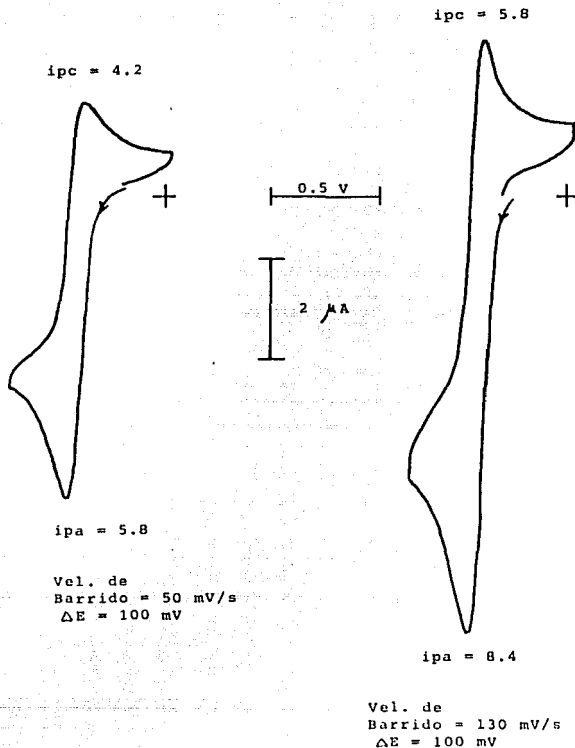


Figura 28. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

TABLA 7. 1-Amino, 5-hidroxinaftaleno.

Velocidad de barrido mV/s	i_{pc}/i_{pa}	ΔE_p	$i_{pc}/v^{1/2}$
10	0.712	120	0.38
15	0.841	100	0.32
20	0.790	100	0.31
30	0.776	100	0.28
40	0.822	100	0.27
50	0.833	100	0.27
60	0.814	100	0.27
70	0.883	100	0.25
80	0.891	100	0.26
90	0.980	100	0.23
100	0.949	100	0.24
110	0.895	100	0.26
120	0.813	100	0.27
130	0.948	100	0.24
140	0.900	100	0.25
150	0.965	100	0.23
160	0.887	100	0.25
170	0.993	100	0.22
180	0.998	100	0.22
190	0.973	100	0.21
200	0.860	100	0.26

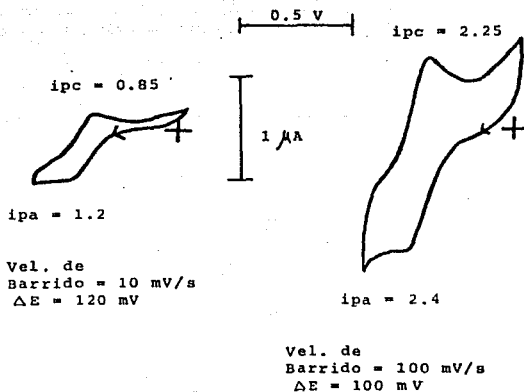


Figura 29. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

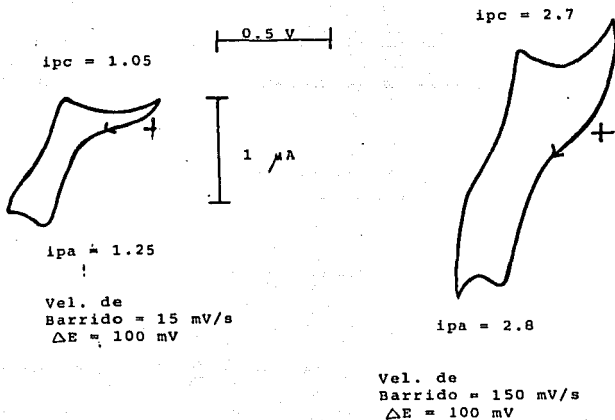


Figura 30. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 mM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

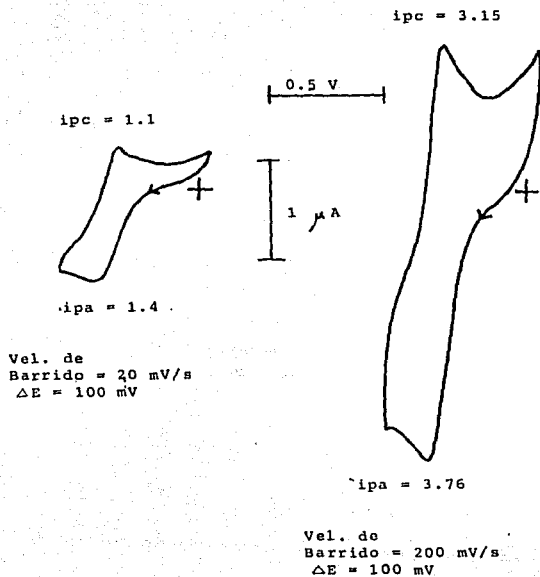


Figura 31. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 MM EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt, RESPECTIVAMENTE.

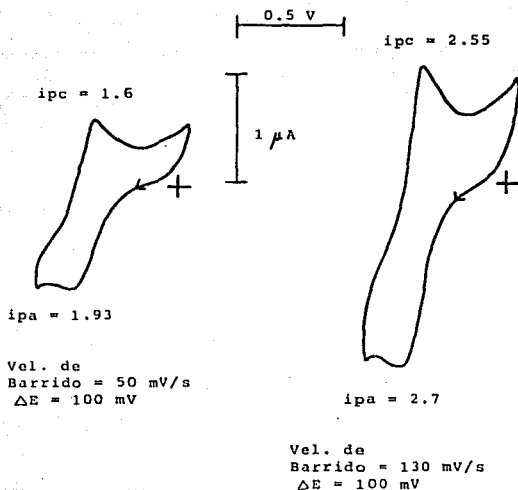


Figura 32. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCENO-FERROCINIO 1 MM EN ACETONITRILO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

De acuerdo con los valores obtenidos en las tablas 3,4,6 y 7, se observó que el comportamiento electroanalítico de los electrodos modificados con respecto al platino, es cuasi-reversible para el caso de la 1-NH₂, 1,5-NH₂, 1-OH, 1-NH₂,5-OH porque su ΔE y su relación de picos son diferentes a los valores correspondientes a un sistema reversible.

La tabla 5 correspondiente al sistema 1,8-NH₂ presenta valores de i_{pc}/i_{pa} y un ΔE_p semejante a los valores mostrados por el platino. Estos datos muestran el comportamiento voltamétrico reversible del electrodo modificado del 1,8- NH₂.

La relación de la función corriente a diferentes velocidades de barrido, permaneció casi constante en cada uno de los electrodos modificados. Esto indica que el proceso está controlado por difusión.

Se registraron los voltagramas del medio, TEABF 0.1 M/ acetonitrilo, empleando como electrodo de trabajo los electrodos modificados obtenidos, los cuales presentan un rango de trabajo útil de + 1.5 a - 0.9 volts (figs. 33 a 37).

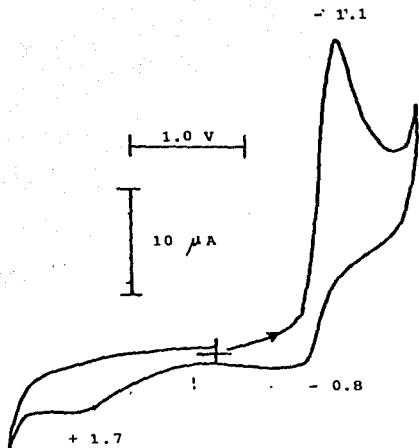


Figura 33. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DE LA 1-NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

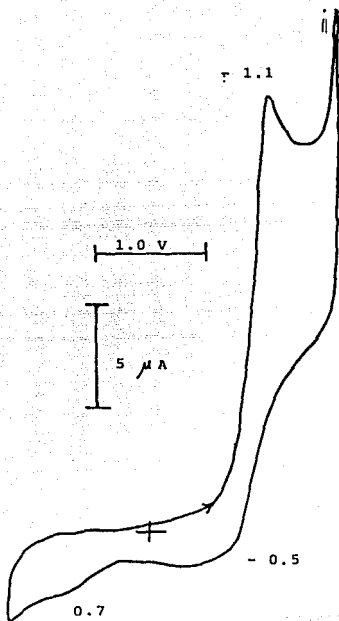


Figura 34. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

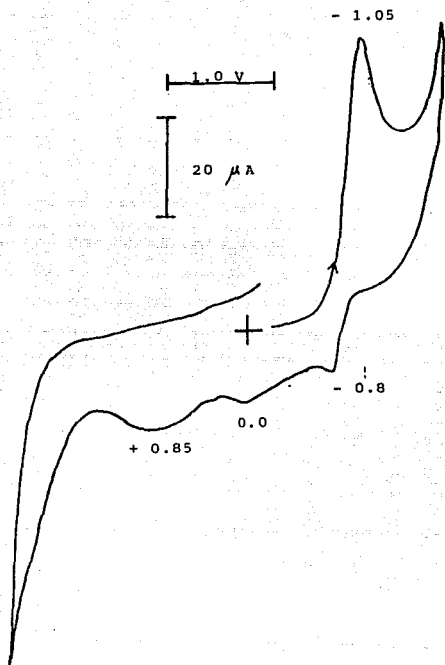


Figura 35. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,8-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

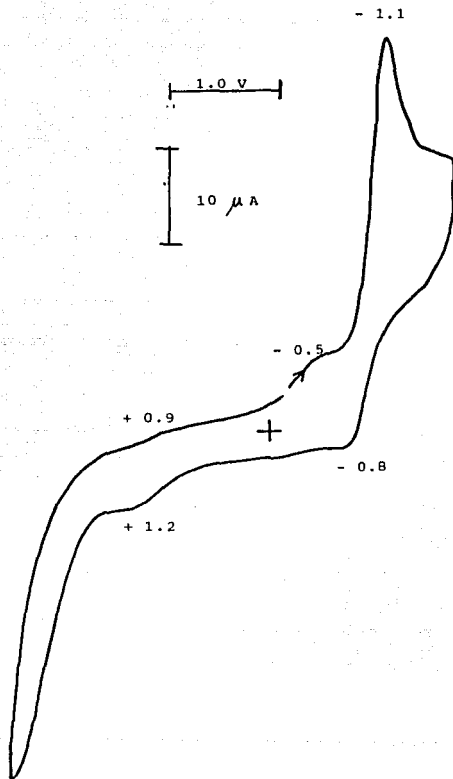


Figura 36. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICUA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

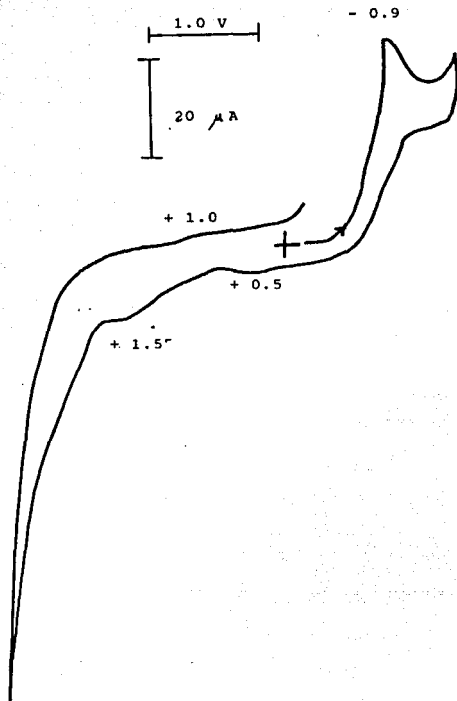


Figura 37. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO. COMO ELECTRODO DE REFERENCIA Y AUXILIAR, CALOMEL SATURADO Y Pt RESPECTIVAMENTE.

1.3.2. Comportamiento en medio Prótico.

Se observó la respuesta electroquímica de los electrodos modificados en el sistema ferrocianuro/ferricianuro de potasio en 0.1 M de cloruro de potasio en medio acuoso. El parámetro de comparación fué el electrodo de platino en éste medio (fig. 38) el que muestra un ΔE igual a 80 mV y una i_{pc}/i_{pa} igual a 1.0.

Los voltagramas de los electrodos modificados se corrieron a las velocidades de barrido de 15, 50, 100, 150 y 200 mV/s respectivamente (figs. 39 a 45).

La película del 1-OH, fué la única que presentó un comportamiento voltamétrico reversible. (figs. 43 y 44)

En la tabla 8 se muestran éstos valores.

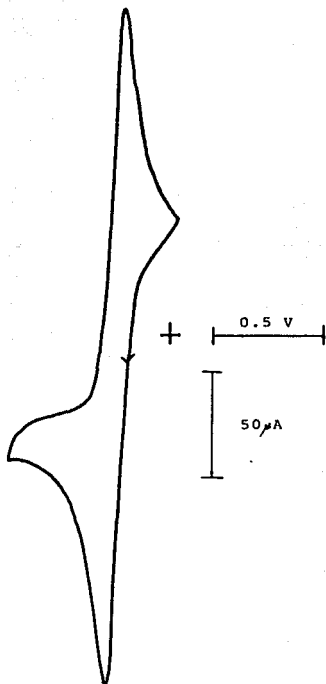
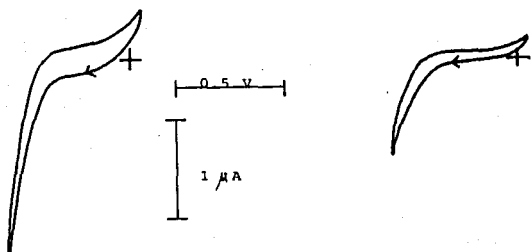


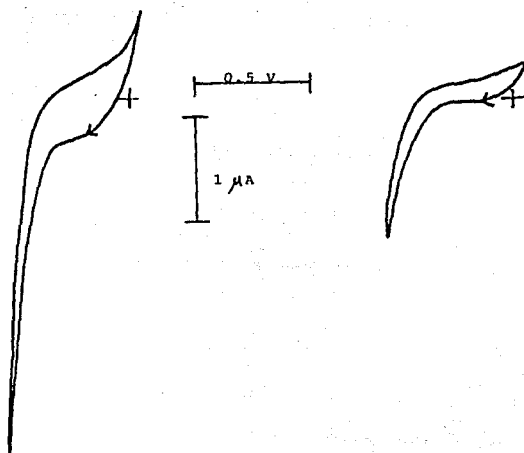
Figura 38. VOLTAGRAMA CICLICO DEL FERROCIANURO DE POTASIO 0.004 M EN KCl 1.0 M, USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO Y AUXILIAR, Pt, y COMO ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO. $\Delta E = 80$ mV, $i_{pc}/i_{pa} = 1.0$, VEL. DE BARRIDO = 150 mV/s.



Vel. de
Barrido = 150 mV/s

Vel. de
Barrido = 15 mV/s

Figura 39. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA 1-
NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL
SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl
1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATU-
-RADO, Y ELECTRODO AUXILIAR, Pt.



Vel. de
Barrido = 200 mV/s

Vel. de
Barrido = 50 mV/s

Figura 40. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DE LA 1-NAFTILAMINA COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, ELECTRODO AUXILIAR, Pt.

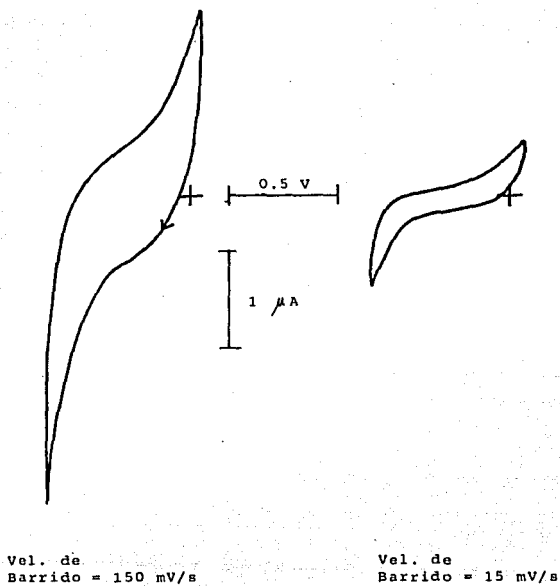
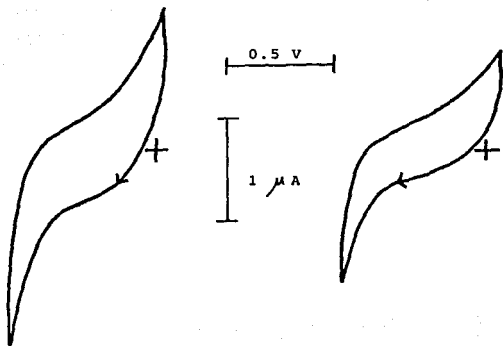


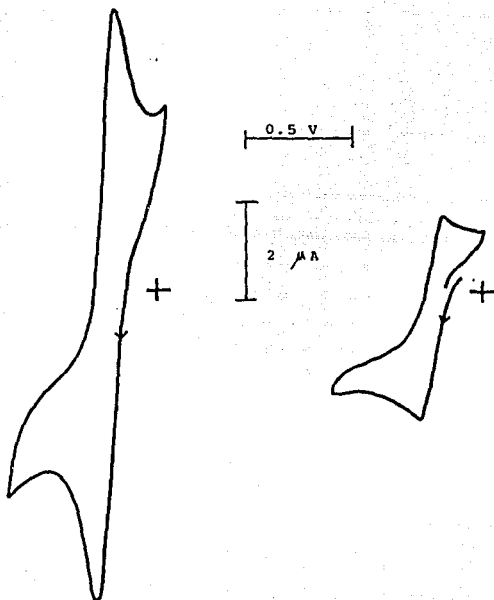
Figura 41. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, Y ELECTRODO AUXILIAR, Pt.



Vel. de
Barrido = 100 mV/s

Vel. de
Barrido = 50 mV/s

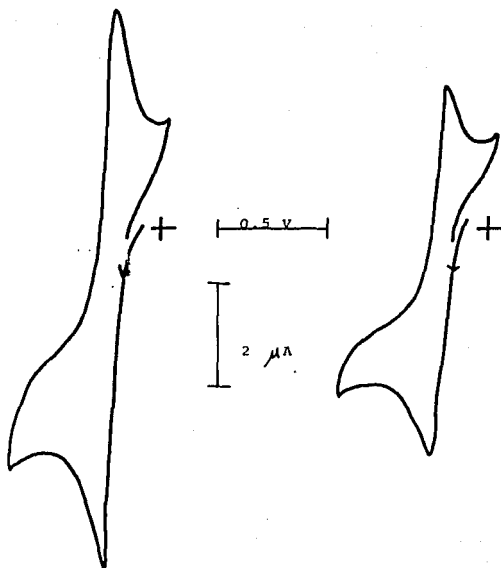
Figura 42. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, ELECTRODO AUXILIAR, Pt.



Vel. de
Barrido = 150 mV/s

Vel. de
Barrido = 15 mV/s

Figura 43. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, ELECTRODO AUXILIAR, Pt.



Vel. de
Barrido = 100 mV/s

Vel. de
Barrido = 50 mV/s

Figura 44. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-NAFTOL COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, ELECTRODO AUXILIAR, Pt.

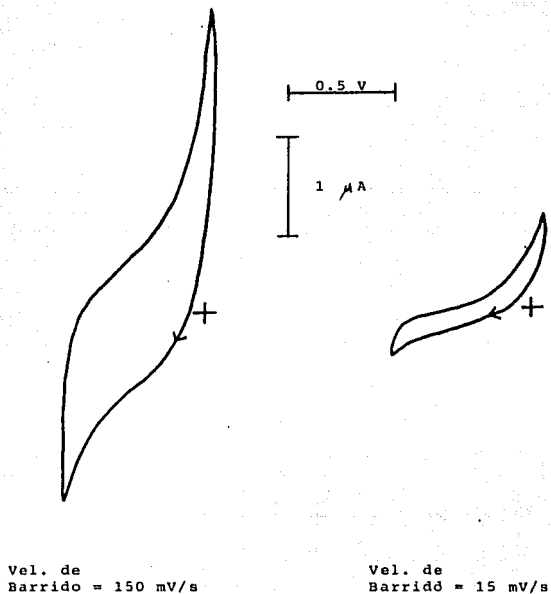


Figura 45. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, ELECTRODO AUXILIAR, Pt.

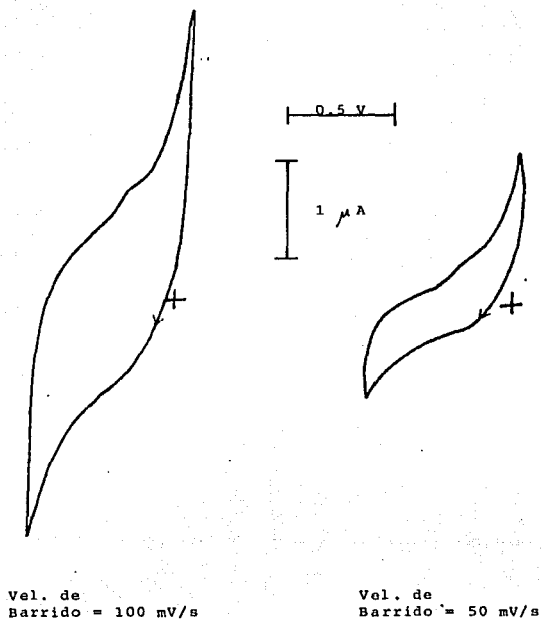


Figura 46. VOLTAGRAMA CICLICO DE LA PELICULA DEL 1-AMINO,5-HIDROXINAFTALENO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EN EL SISTEMA FERROCIANURO DE POTASIO 4 mM EN KCl 1.0 M. ELECTRODO DE REFERENCIA, CALOMEL SATURADO, ELECTRODO AUXILIAR, Pt.

TABLA 8. 1-Naftol.

Velocidad de barrido mV/s	ipc/ipa	ΔE_p
15	0.909	90
50	0.909	90
100	0.820	90
150	1.000	90
200	0.991	90

Las demás películas no muestran una buena definición de picos, por lo que no se pudieron obtener sus valores correspondientes.

2. Electropolimerización.

Conocidas las condiciones de formación de las películas poliméricas, se procedió a sintetizar y aislar el polímero dopado para su correspondiente estudio.

Las condiciones de formación para las películas poliméricas se mencionan en la tabla 9.

TABLA 9.

CONDICIONES DE FORMACION DE LAS PELICULAS
POLIMERICAS DE LOS AMINO E HIDROXINAFTALENOS.

Aminas	Condiciones
1-NH2	Potencial Controlado de: + 1.5 volts. Tiempo : 5 hrs. Color del polímero: negro.
1,5-NH2	* Densidad de Corriente: 0.6 mA/cm ² . Tiempo : 5 hrs. Color del polímero: azul intenso.
1,8-NH2	Barrido positivo de: 0 a + 2.3 volts. Tiempo : 3.5 hrs. Color del polímero: azul intenso.
1-OH	Barrido completo de: + 1.95 a - 1.55 volts. Tiempo : Cada dos hrs. se recolecta el polímero color café.
1-OH,5-NH2	Barrido positivo de: 0 a + 2.1 volts. Tiempo : Se recolecta cada tres horas. Color del polímero: negro.

Todos los polímeros fueron preparados a una concentración de 0.05 M en el mismo medio.

* Las condiciones encontradas por voltametría cíclica para la formación del polímero 1,5- NH₂ no fueron las mismas que para la formación del correspondiente electrodo modificado, ya que su generación bajo estas condiciones fué nula. Por lo tanto, se prosiguió la investigación variando parámetros que influyeron directamente en su formación.

La variación de concentración, tiempo, temperatura, potencial y agitación dieron resultados negativos. Debido a esto, la alternativa fué realizar una electrólisis a corriente controlada y después de hacer algunos ajustes se encontraron las condiciones óptimas de su formación.

3. Caracterización de los polímeros.

Mediante los resultados presentados a continuación se estudiaron las propiedades físicas de los polímeros obtenidos por electropolimerización.

3.1. Solubilidad.

La mayor parte de los polímeros que presentan un cierto grado de conductividad son muy insolubles, por ésto su caracterización por las técnicas convencionales es muy difícil. Estos materiales son poco cristalinos.

Los polímeros que se obtuvieron en éste trabajo son insolubles en éter de petróleo, hexano, acetato de etilo, acetona, etanol, metanol y agua.

La insolubilidad de éstos polímeros se debe principalmente a la inflexibilidad de la cadena. La conjugación extendida por todo el sistema, requerida para que se presente conductividad provoca rigidez en el esqueleto del polímero. Este bajo grado de libertad para la rotación alrededor de la unión C-C ó de otras uniones en el esqueleto del polímero impone una barrera alta

a la solvatación.

El polímero obtenido de la 1- Naftilamina presentó solubilidad total en Dimetilformamida (DMF), Tetrahydrofurano (THF) y en Dimetilsulfóxido (DMSO); el polímero del 1,5 diaminonaftaleno se solubilizó totalmente en DMSO Y DMF. Los polímeros restantes presentaron solubilidad parcial en DMF y DMSO.

3.2. Espectroscopía de Infrarrojo.

Los espectros obtenidos de los monómeros y de los polímeros muestran las bandas más sobresalientes de los grupos presentes en los distintos compuestos, así como los modos de vibración de cada uno de ellos. (Tabla 10)

TABLA 10.

Compuesto		Modo de Vibración							
		s(Ar-NH2)	b(C=C) i(C-H)	b(NH2)	s(Ar-NH-R)	s(C-NH) ₂ (OH)	s(C-O-C)	s(C=N)	BF ₄
1-NH2	3400m	1620f 1575f 1400f 1510f 1460f	780f	1620f		3340m 1280m 1840f			
1-NH2 polimero		1600m 1640m 1400f	780m		3450f			1520d 1170m 1050m	
1,5-NH2	3450m	1800m 1840f 1530f 1440f	780f	1640f		3350m			
1,5-NH2 polimero		1625m 1580f 1600m 1485m	785d	1825m	3350m			1580m 1082m	
1,8-NH2	3380m 3330d	1580f 1400m	755f 820f						
1,8-NH2 polimero		1800f 1400m	760m		3450f			1640f 1080m	
1-OH		1610f 1800m 1420f 1400m	800f 780f			3450f			
1-OH polimero		1600m 1880m	780f			3450f	1250m 1300m	1130m	
1-NH2,5-OH	3400m	1800m 1530m 1430m 1400m	800f			3100m			
1-NH2,5-OH polimero	3450f	1610m	780d	1610m	3450f	3450f	1310m 1270m	1580m 1580m	1100m

s = alargamiento, b = flexión, i = sobretono, f = fuerte, m = mediana, d = débil.

Comparando los espectros de los cinco compuestos (figs. 47 a 51), se observa que los espectros de los polímeros, presentan un amplio pico en la zona de 3350 a 3450 cm^{-1} , característico de la vibración del grupo N-H para los polímeros 1-NH₂, 1,5-NH₂ y 1,8-NH₂.

En esta misma zona se presenta la vibración del grupo OH para el polímero 1-OH.

En el caso de la 1-NH₂,5-OH el hidrógeno en los dos grupos se encuentra vibrando en la misma zona, provocando que la banda se ensanche más.

También presentan picos en 1600-1680 cm^{-1} que corresponden a la vibración de los grupos C=C de un anillo aromático.

En la zona de 1300-1400 cm^{-1} se presentan vibraciones de los grupos N=C= perteneciendo el carbón a un anillo aromático.

Los picos cercanos a 900 y 700 cm^{-1} provienen del modo de vibración C-H.

Los espectros de los monómeros de cada compuesto, presentan las bandas principales en las mismas zonas que en los polímeros.

La diferencia entre los espectros de los monómeros y los polímeros, es que los monómeros presentan picos bien definidos, porque sólo

hay un tipo de vibración perteneciendo al grupo funcional que se encuentra libre sin interaccionar con otro.

En los polímeros, las absorciones presentadas por un grupo funcional determinado se repite muchas veces en su estructura, ocasionando que sean más intensas que las correspondientes a las debidas a un solo grupo funcional, llegando además a unirse con otras bandas dando como resultado un espectro con bandas anchas e intensas.

Los picos cercanos a $1560-1580\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la absorción $\text{C}=\text{N}$, banda que solo se presenta en los polímeros.

En la figura 52 se presenta el espectro del TEABF.

En la zona de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ se nota una banda grande y ancha que representa al anión dopante BF_4^- . (28)

La presencia del grupo BF_4^- en los espectros de los polímeros, aparece como una banda de mediana intensidad debido a que hay una cantidad pequeña del dopante en el polímero.

En base a todo lo anteriormente dicho, se deduce que mediante la electropolimerización de

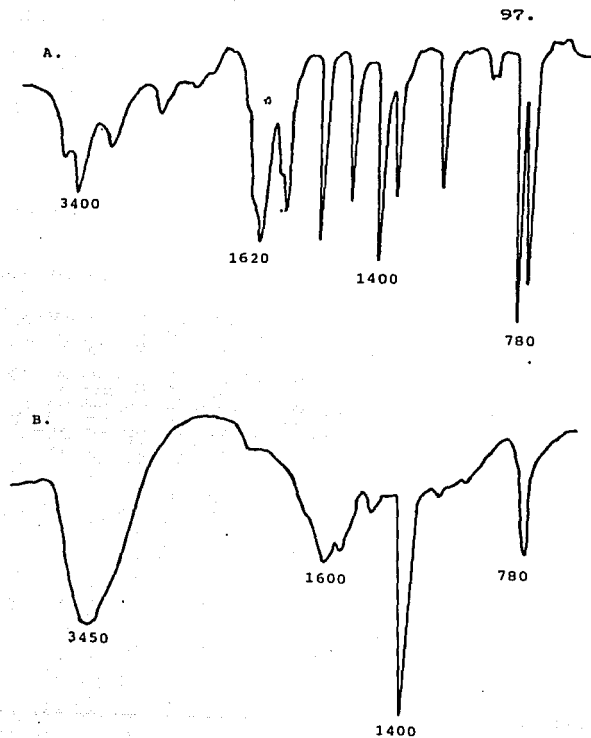


Figura 47. ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA DE LA 1-NAPHTILAMINA. A) MONOMERO, B) POLIMERO OXIDADO.

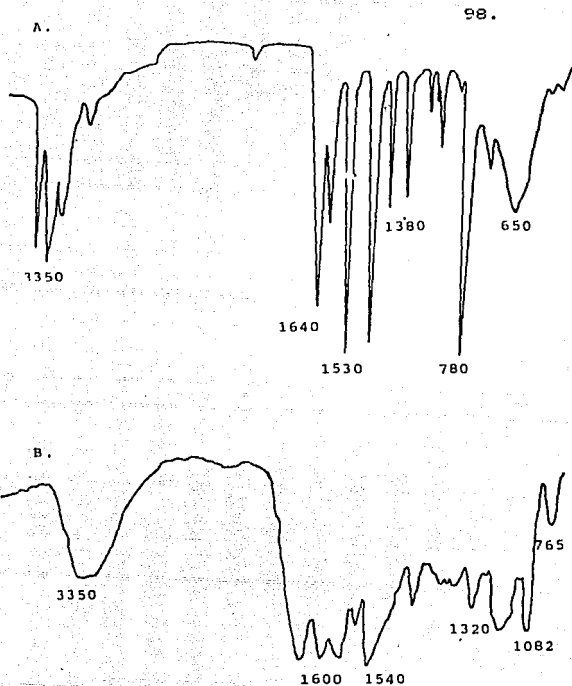


Figura 48. ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO. A) MONOMERO, B) POLIMERO OXIDADO.

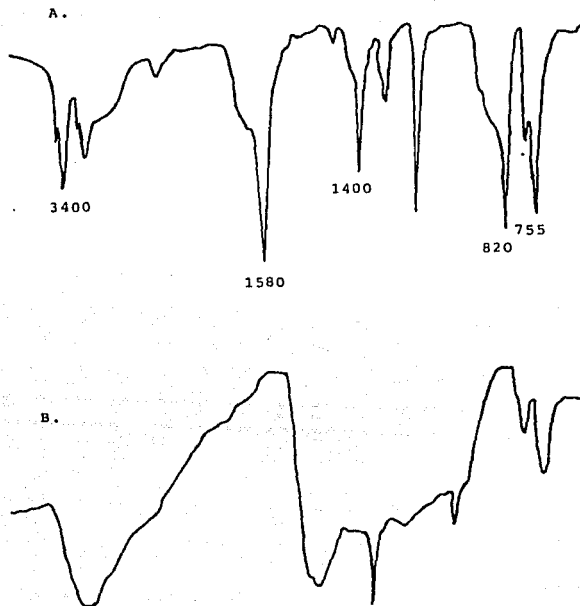


Figura 49. ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA DEL 1,8-DIAMINONAPTALENO. A) MONOMERO, B) POLIMERO OXIDADO.

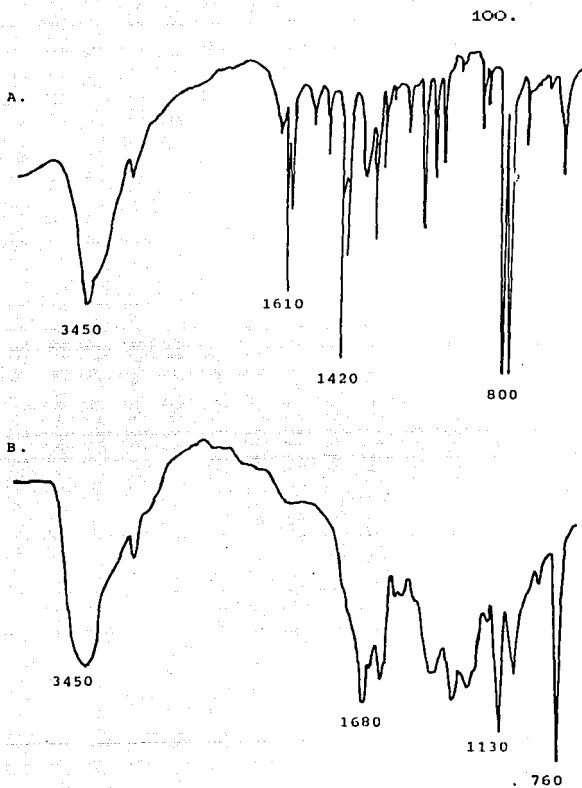


Figura 50. ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA DEL 1-
NAFTOL. A) MONOMERO, B) POLIMERO OXIDADO.

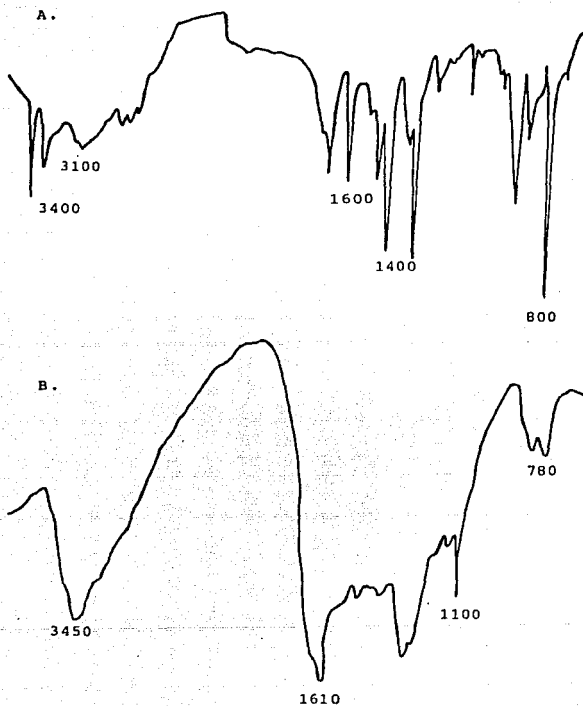


Figura 51. ESPECTRO DE ABSORCION INFRARROJA DEL 1-AMINO, 5-HIDROXINAFTALENO. A) MONOMERO, B) POLIMERO OXIDADO.

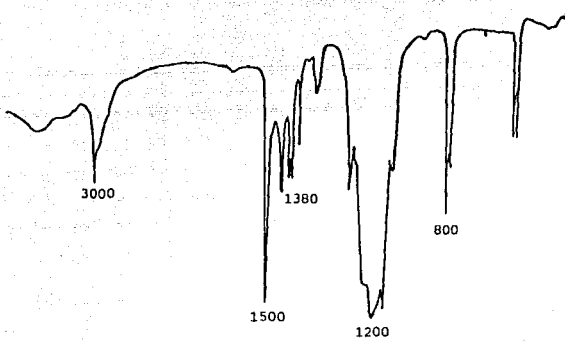


Figura 52. ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJA DEL TEABF.

los respectivos monómeros, se obtuvieron compuestos químicos diferentes, con peso molecular, propiedades físicas y comportamiento electroquímico característico.

3.3. Análisis Elemental.

De acuerdo con el análisis elemental hecho a cada uno de los polímeros se obtuvieron los siguientes porcentajes:

Polímero	% C	% H	% N	% B	% F
1- NH ₂	76.97	4.64	9.66	*	*
1,5- NH ₂	64.73	4.16	13.74	1.16	8.49
1,8- NH ₂	64.61	3.45	12.32	*	*
1- OH	*	*	*	*	*
1-NH ₂ ,5-OH	69.44	3.21	7.71	*	*

* No se determinaron.

En base a estos resultados de la 1,5-NH₂ se obtuvo la fórmula empírica correspondiente y posteriormente se dedujo su posible estructura (fig. 53).

En el caso de los polímeros restantes no se tenía suficiente información para proponer la fórmula.

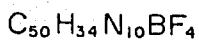
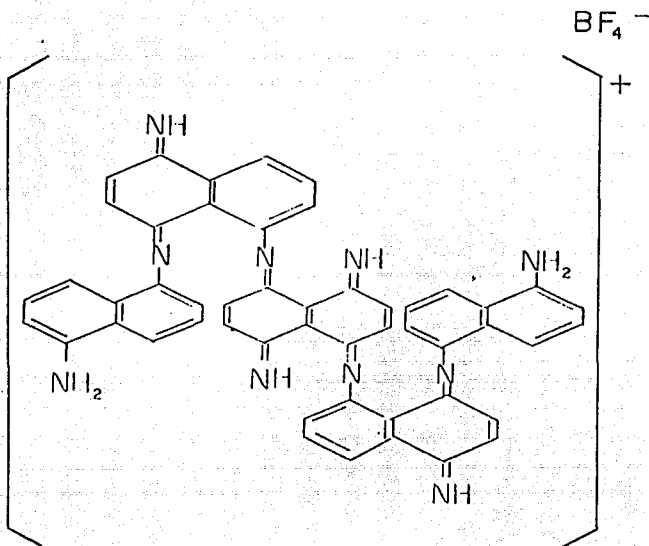


Figura 53. ESTRUCTURA Y FORMULA EMPIRICA DEL POLIMERO OXIDADO DEL 1,5-DIAMINONAPTALENO.

3.4. Cromatografía de Permeación en Gel.

Debido a la insolubilidad de éstos polímeros, no fué posible determinar su peso molecular, con excepción del polímero de la 1- NH₂, el que muestra un peso molecular promedio de 1517.59 g/mol.

De acuerdo a éste valor puede considerarse que éste compuesto se encuentra entre la familia de los oligómeros.

En el caso de los polímeros que fueron solo parcialmente solubles no se determinó el peso molecular a las correspondientes soluciones, puesto que estos valores no representarían el peso molecular real.

3.5. Análisis Térmicos.

Los resultados obtenidos por los análisis termogravimétrico y térmico diferencial, permitieron conocer la estabilidad que cada polímero presenta con respecto a la temperatura (figs. 54 a 57).

El análisis termogravimétrico del polímero del 1-NH₂ no muestra diferencia de masa en el rango de temperatura de 25-500 °C. A partir de esta

temperatura mostró un decaimiento de la masa; de igual modo se comportó el polímero del 1,5-NH₂ y 1-NH₂,5-OH (fig. 54 a,b y 55 b).

Para el caso del 1,8-NH₂, su pérdida de masa fué ligeramente más rápida conforme aumentó la temperatura (fig. 54 c).

La estabilidad de estos compuestos se presenta entre 0 y 300 °C con excepción del 1-OH que es inestable a partir de la temperatura de 30 °C (fig. 55 a).

En los termogramas de los análisis térmicos diferenciales resultantes de los polímeros 1,8-NH₂, 1-OH y 1-NH₂,5-OH se observó que no presentan cambios de energía ni de estructura (figs. 56 y 57). Mientras que en el caso de los correspondientes al 1-NH₂ y 1,5-NH₂ se observó una posible oxidación cercana a los 300 °C (fig. 56 a,b).

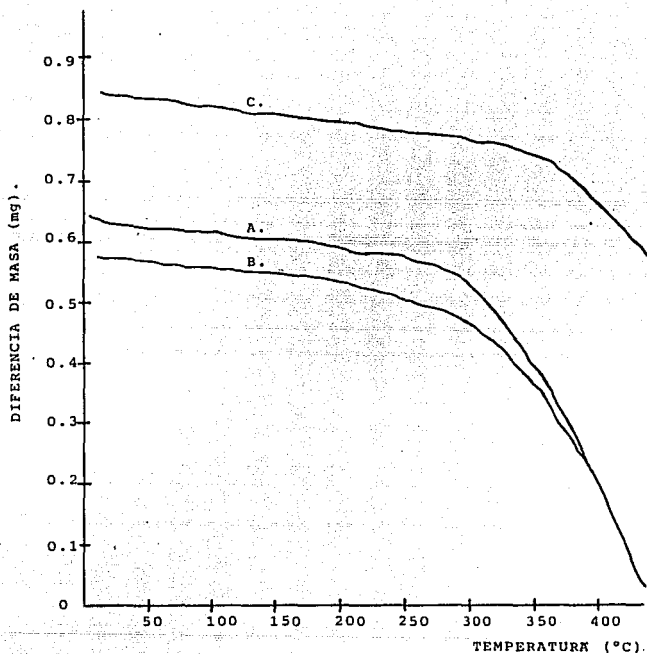


Figura 54. TERMOGRAMA DE LOS POLÍMEROS DE AMINO-NAFTALENOS. A) 1-NH₂ B) 1,5-NH₂ C) 1,8-NH₂.

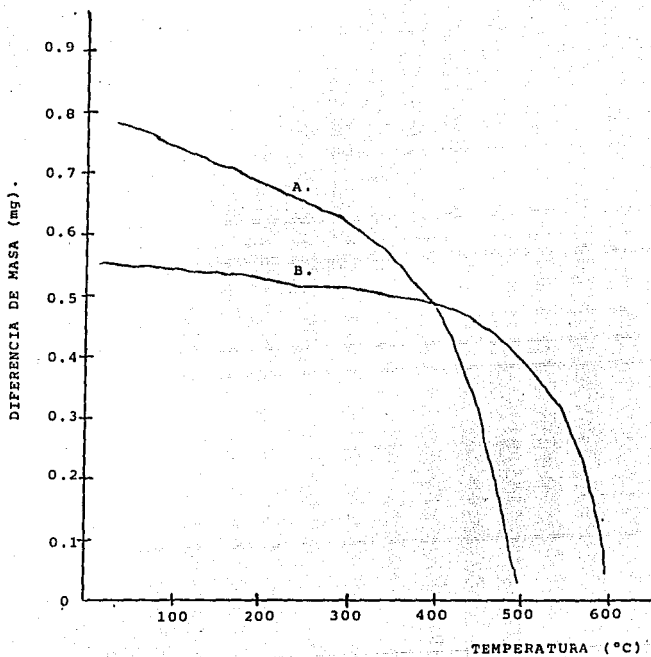


Figura 55. TERMOGRAMA DE LOS POLÍMEROS DE AMINO-HIDROXINAFTALENOS. A) 1-OH B) 1-NH₂, 5-OH.

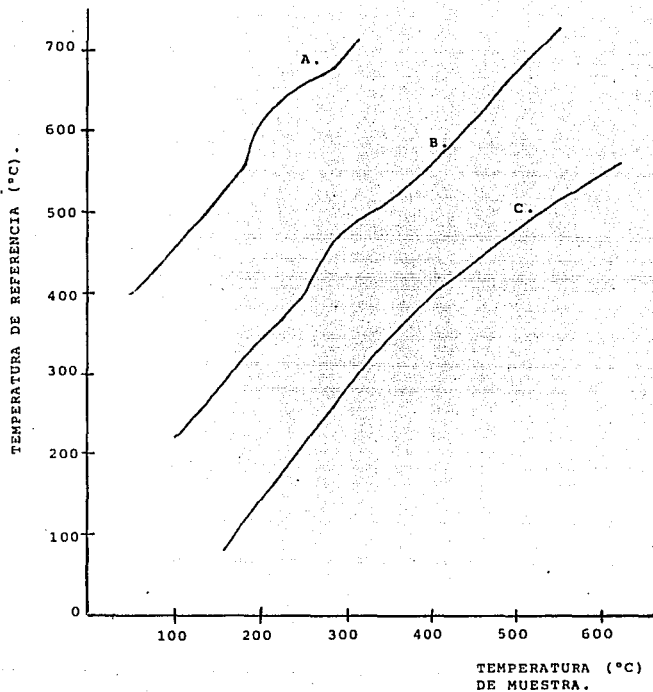


Figura 56. ANALISIS TERMODIFERENCIAL DE LOS AMINO-
NAFTALENOS. A) 1-NH₂ B) 1,5-NH₂ C) 1,8-NH₂.

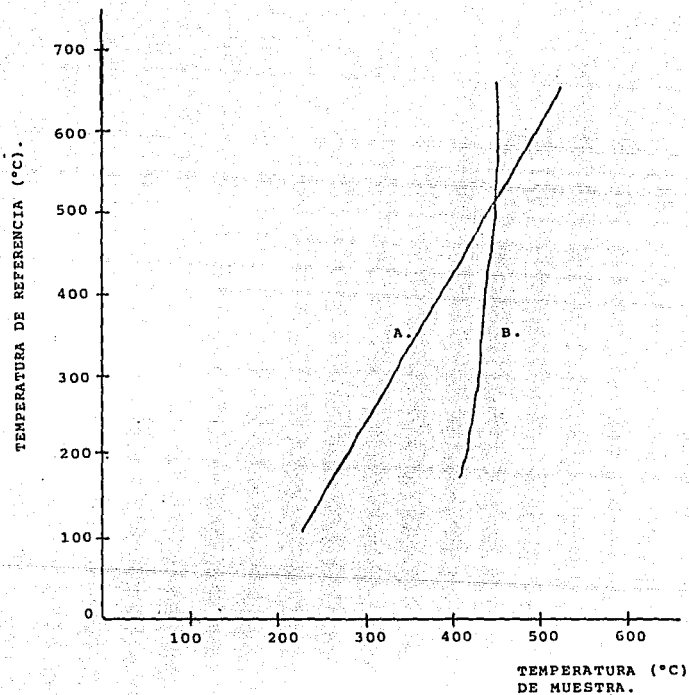


Figura 57. ANALISIS TERMODIFERENCIAL DE LOS AMINO-HIDROXINAFTALENOS. A) 1-OH B) 1-NH₂,5-OH.

4. Estudio de las Propiedades Eléctricas de los Polímeros.

Las propiedades conductoras de los polímeros se midieron siguiendo la técnica propuesta por van der Pauw (31).

Los resultados se muestran a continuación:

Polímero	Conductividad
1- Naftilamina	24.64 E-9 S
1,5- Diaminonaftaleno	14.48 E-9 S
1,8- Diaminonaftaleno	31.97 E-9 S
1- Naftol	22.84 E-9 S
1- Amino, 5- Hidroxinaftaleno	29.79 E-9 S

Posteriormente se midió la conductividad a las pastillas de los polímeros después de ser sinterizados, encontrándose los siguientes resultados:

Polímeros	Conductividades
1- Naftilamina	30.32 E-9 S
1,5- Diaminonaftaleno	18.34 E-9 S
1,8- Diaminonaftaleno	38.46 E-9 S
1- Amino, 5- Hidroxinaftaleno	27.72 E-9 S

El polímero de 1-naftol no se sinterizó debido a que presentó descomposición a temperaturas muy bajas.

Los polímeros dopados y sinterizados muestran conductividades que los agrupan en la familia de los semiconductores, ya que para estar en el rango de los conductores necesitarían presentar valores mayores de $10 \text{ E-}2 \text{ S}$.

5. Estudio de los Polímeros como Electrodo de Trabajo.

Cuando una pastilla del polímero de la 1-NH₂ se usó como electrodo de trabajo en el sistema ferroceno-ferrocenio 0.001 M en acetonitrilo/TEABF 0.1 M, presentó los siguientes valores. Se muestran los valores correspondientes al platino para comparación (fig. 5B).

Electrodo de trabajo	i_{pc}/i_{pa}	ΔE_p
1- Naftilamina	0.615	170 mv
Platino	0.970	60 mv

Los valores anteriores nos indican que éste polímero puede ser empleado como electrodo de trabajo, considerando sus limitaciones.

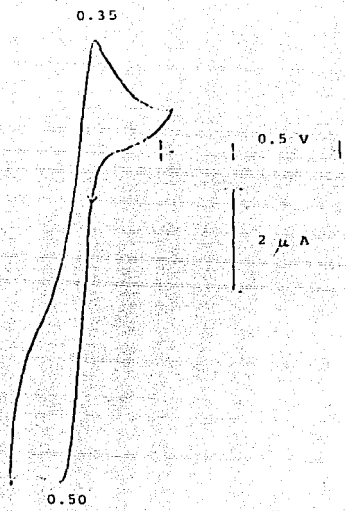


Figura 58. VOLTAGRAMA CICLICO DEL FERROCENO-FERROCINIO 0.1 M EN TEABF 0.1 M EN ACETONITRILLO, USANDO COMO ELECTRODO DE TRABAJO EL POLIMERO DE LA 1-NAFTILAMINA A VEL. DE BARRIDO DE 150 mV/s. E. DE REFERENCIA, CALOMEL, E. AUXILIAR, Pt.

APENDICE

VI. APENDICE.

1. Voltametría Cíclica. (26)

1.1. Generalidades.

La Voltametría Cíclica (VC) es quizá la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Esta capacidad combinada con su fácil manejo ha permitido que la V.C. sea ampliamente usada en Electroquímica, Química Inorgánica, Química Orgánica y Bioquímica. Es a menudo el primer experimento realizado en el estudio electroquímico de un compuesto químico, de un material biológico ó de la superficie de un electrodo. Su eficiencia resulta de su capacidad para detectar rápidamente el comportamiento óxido-reducción de una sustancia electroactiva en un amplio rango de potencial. Se emplea también para la medición del potencial formal de una media reacción cuando ambas formas oxidada y reducida, son estables durante el tiempo requerido.

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo que está sumergido en una solución sin agitación, y midiendo la corriente resultante. El

potencial del electrodo de trabajo se mide con respecto a un electrodo de referencia.

El electrodo de trabajo es en donde la función de excitación se aplica (voltaje) y la respuesta a esta función se grafica como la corriente que fluye. Se considera al electrodo de trabajo como el corazón de la celda electroquímica, teniendo como electrodo auxiliar a un conductor sólido inerte sumergido en la misma solución, el que provee una superficie para la reacción electroquímica opuesta. Siendo el flujo de la corriente entre ambos electrodos.

El electrodo de referencia tiene como propósito proveer un voltaje estable y reproducible para que el potencial del electrodo de trabajo pueda tener una referencia. Los electrodos de referencia más comunmente empleados son los de plata-cloruro de plata y calomel.

El voltaje aplicado al electrodo de trabajo estacionario se varía linealmente con el tiempo, de un valor inicial donde no ocurre la reacción en el electrodo, a un valor límite predeterminado donde ocurre la reducción u oxidación del material en

estudio, conocido éste como el potencial de cambio donde la dirección del barrido va de regreso. El investigador puede detener el barrido en cualquier parte ó permitir que el instrumento continúe ciclando entre el potencial de cambio y otros valores preseleccionados. La corriente que fluye como respuesta a una oxidación ó una reducción se grafica como una función del potencial aplicado (Voltagrama).

Un voltagrama (VG) típico se presenta en la figura 59.

La VC se caracteriza por varios parámetros importantes:

E_{pc} = Potencial de Pico Catódico.

E_{pa} = Potencial de Pico Anódico.

i_{pa} = Corriente de Pico Anódico.

i_{pc} = Corriente de Pico Catódico.

$E_{1/2}$ = Potencial de Media Onda.

$E_{pc/2}$ = Potencial de Medio Pico Catódico.

$E_{pa/2}$ = Potencial de Medio Pico Anódico.

E_{λ} = Potencial de Cambio.

Un VG puede presentar una variedad de formas. Estas formas son en alto grado dependientes de la

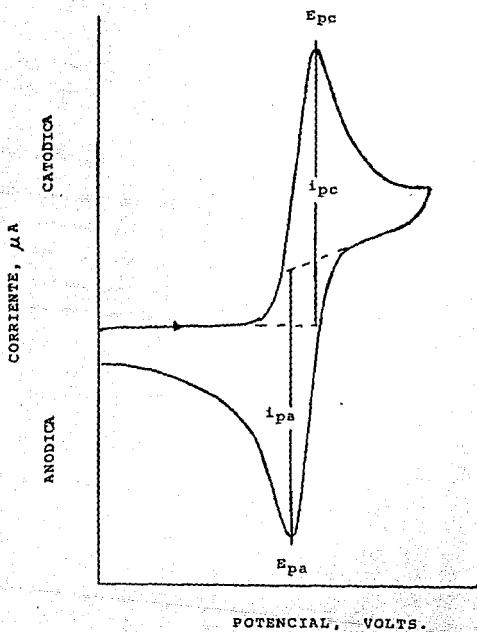


Figura 59. PARAMETROS PRINCIPALES DE UN VOLTAGRAMA CICLICO.

velocidad relativa de transferencia electrónica, del transporte de masa (difusión) y fundamentalmente de cualquier reacción química ó electroquímica que ocurra sobre la superficie del electrodo.

El equipo empleado para la VC requiere de un generador de onda triangular para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal a la celda electroquímica, un sistema de tres electrodos, un convertidor corriente-voltaje para medir la corriente resultante, y un graficador X-Y u osciloscopio para registrar el Voltagrama (figs. 60 y 61).

La celda electroquímica empleada en la voltametría se muestra en las figuras 1 y 2.

INSTRUMENTACION PARA VOLTAJERIA CICLICA.

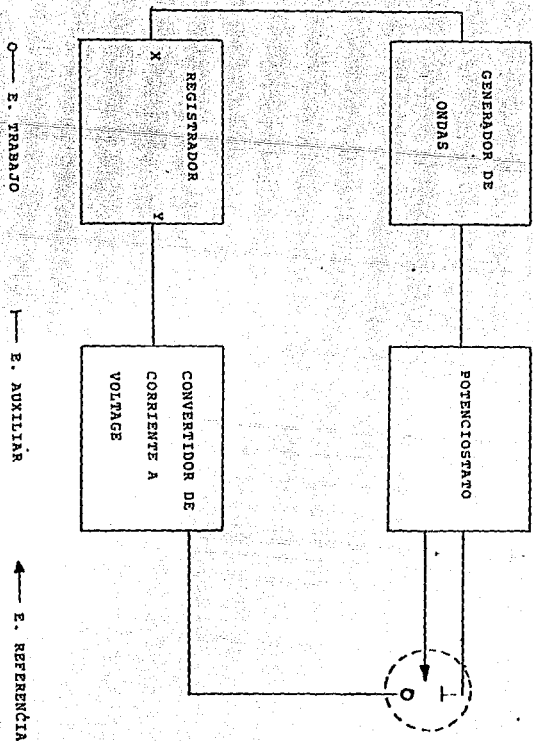


Figura 60.

INSTRUMENTACION PARA VOLTAJERIA CICLICA.

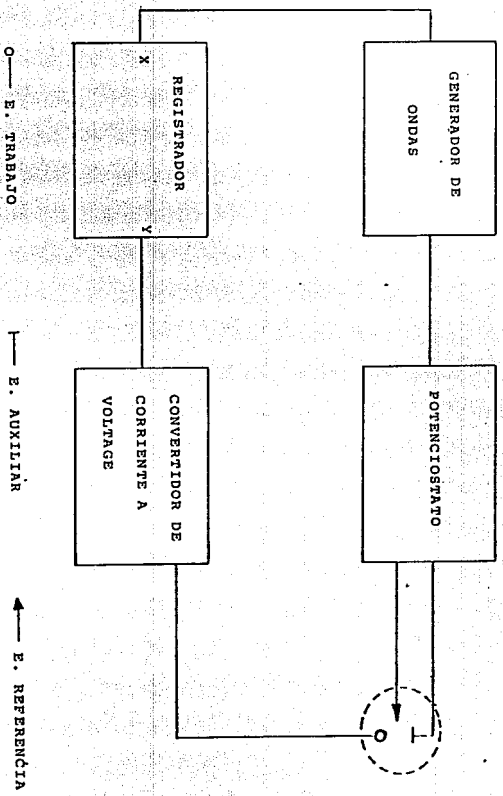


Figura 60.

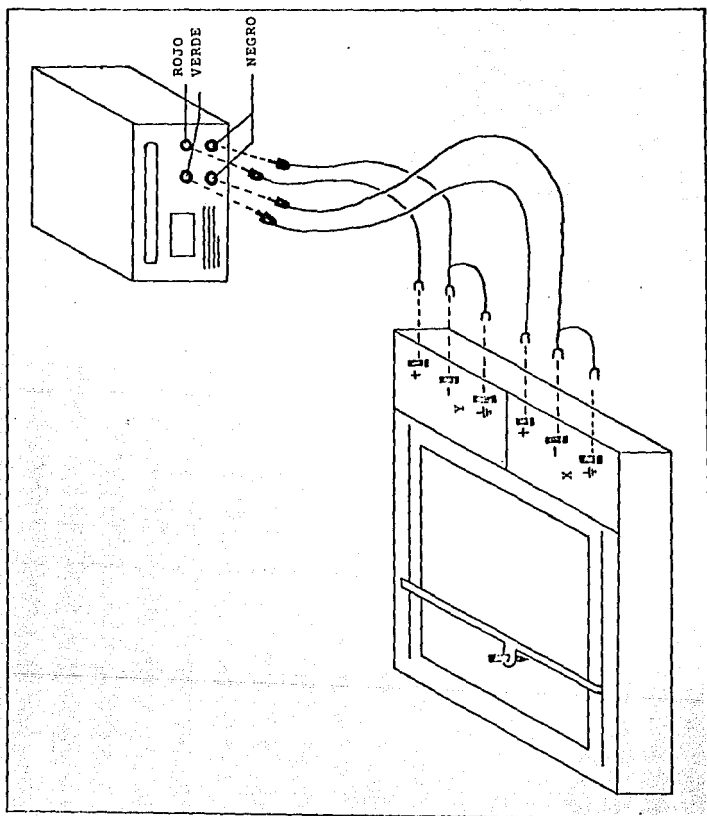


Figura 61. EQUIPO PARA VOLTAMETRIA CICLICA.

1.2. Criterios de reversibilidad. (27)

Por reversibilidad los electroquímicos entienden que la reacción es lo suficientemente rápida para mantener las concentraciones de las formas oxidada y reducida en equilibrio, a cualquier potencial durante el tiempo requerido por el experimento. La relación propia del equilibrio a un potencial dado es determinado por la ecuación de Nernst:

$$E = E_i - RT/nF (\ln C_r/C_o).$$

Donde C_o es la concentración de la forma oxidada y C_r es la concentración de la forma reducida; en otras palabras, la reacción de transferencia electrónica en la superficie del electrodo es tan rápida que las condiciones de equilibrio se mantienen aún con una corriente neta substancial de un cambio rápido de potencial.

Muchos sistemas muestran ser reversibles a un voltaje dado, cuando se corre el voltagrama a una cierta velocidad; pero variando las velocidades estos sistemas se alejan de dicho comportamiento.

Un par redox en donde ambas especies intercambian rápidamente electrones con el

electrodo de trabajo se llama un par electroquímicamente reversible.

Los criterios para estimar el comportamiento reversible, sobre un rango dado de condiciones son:

a) $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 56/n \text{ mV}$.

Esta separación de picos permite determinar el número de electrones transferidos (n) en un par reversible.

b) Los valores de i_{pa} e i_{pc} deben ser idénticos para un par rápido reversible. Esto significa que la relación i_{pc}/i_{pa} debe ser igual a la unidad:

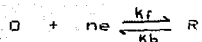
$$i_{pa}/i_{pc} = 1$$

c) Otra característica de los sistemas reversibles es la dependencia de la altura del pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, por lo tanto su relación (función corriente) es constante:

$$i_p/v^{1/2} = \text{cte.}$$

La irreversibilidad electroquímica es causada por la lenta transferencia electrónica de las especies redox con el electrodo de trabajo. En este caso no se cumplen los incisos a, b y c.

En una reacción sencilla en donde:



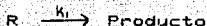
se puede presentar el caso del sistema irreversible teniendo a $k_f \gg \gg k_b$ para el catódico y $k_b \gg \gg k_f$ para el pico anódico. Así mismo la irreversibilidad se manifiesta con un $\Delta E_p > 56/n$ mV, donde los picos catódico y anódico están ampliamente separado. Este comportamiento es característico de reacciones con una muy pequeña k_b . El voltagrama resultante muestra únicamente el pico correspondiente al proceso electroquímico inicial.

Una reacción se dice que es cuasi-reversible si k_f y k_b son del mismo orden de magnitud sobre la mayor parte de potencial. Aquellos pares redox cuyos picos se separan con un incremento de la velocidad de barrido se clasifican como sistemas cuasi-reversible, aunque algunos autores simplemente les llaman irreversible.

La corriente pico para un sistema cuasi-reversible no es proporcional a $v^{1/2}$. El voltagrama cíclico para el proceso irreversible se muestra en la figura 62b. Aquí se observa la completa ausencia de cualquier corriente anódica

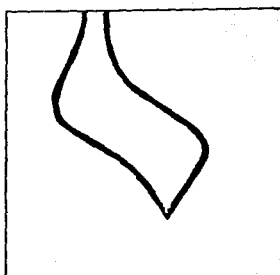
medible en el barrido de regreso. Esto es consistente con una muy lenta velocidad de recidación de R y se concluye experimentalmente como evidencia de irreversibilidad.

En el caso de una reacción cuasi-reversible (figura 62 c), un pico anódico se observa en el barrido de regreso, pero este pico es considerablemente pequeño con relación a la altura del pico catódico. En tales casos, a velocidades de barrido muy altas la altura relativa del pico anódico se incrementa hasta ser tan grande como el pico catódico; a velocidades de barrido muy lentas el pico anódico deberá desaparecer completamente. Este comportamiento usualmente se asocia a una reacción química subsecuente a una transferencia electrónica:

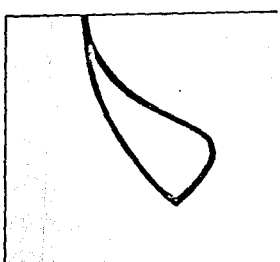


Si k_1 es muy alta, la oxidación reversible de R no deberá observarse aún a velocidades de barrido muy altas; si k_1 es muy pequeña, los voltagramas deberán ser reversibles a cualquier velocidad de barrido.

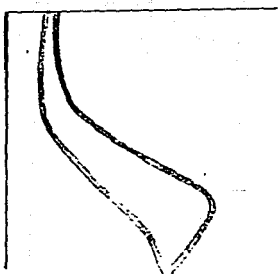
CORRIENTE →



A.
SISTEMA
REVERSIBLE



B.
SISTEMA
IRREVERSIBLE



C.
SISTEMA
CUASI-REVERSIBLE

Figura 6.2. VOLTAGRAMAS CICLICOS REPRESENTATIVOS DE LOS SISTEMAS REVERSIBLE, IRREVERSIBLE Y CUASI-REVERSIBLE.

El trazado correcto de la línea base es esencial para la exactitud de la medición de los parámetros de la V.C., pero no en todos los sistemas es fácil medirla; por lo que se recurre a:

a) Medir la corriente pico por medio de una extrapolación de la línea base (fig. 63).

b) Algunos casos presentan formas irregulares y no es posible el trazado de la línea base (fig. 63). En éste caso la relación de picos puede ser calculada con la siguiente ecuación (26a):

$$i_{pa}/i_{pc} = ((i_{pa})_0/i_{pc}) + (0.485(i_{\lambda})_0/i_{pc}) + 0.086$$

Donde la $i_{p\lambda}$ es la corriente absoluta del potencial de cambio.

Los E_{pa} y E_{pc} que corresponden a los potenciales de corriente de pico anódico y pico catódico se pueden medir por medio de $E_{pa}/2$ y $E_{pc}/2$, que son los potenciales correspondientes a las corrientes de pico medio, en donde $E_{pc}/2 - E_{pa}/2 = \Delta E_p$.

La medición experimental de los $E_p/2$ es a menudo más fácil que los E_p debido a que los picos presentan achatamientos muy pronunciados, por

lo que se recurre a ecuaciones para su medición exacta, donde se introduce el error experimental:

$$E_{pc}/2 = E_{pa} = E_i + 0.028/n \text{ V}$$

$$E_{pa}/2 = E_{pc} = E_i - 0.028/n \text{ V}$$

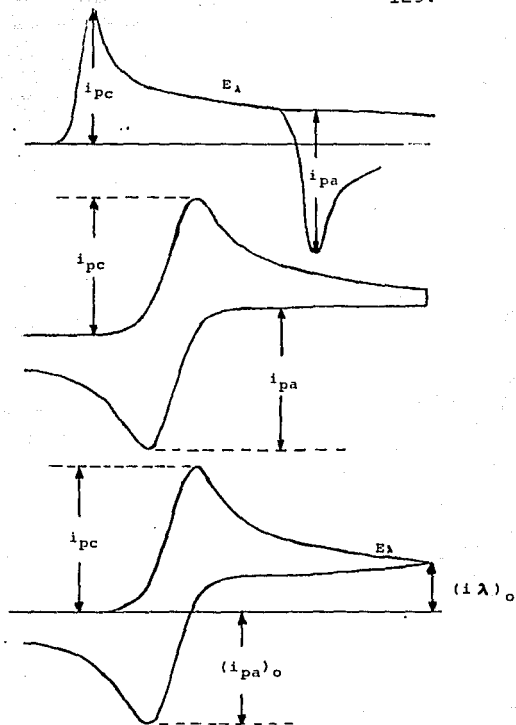


Figura 63. METODO PARA DETERMINAR LA LINEA BASE CORRECTA PARA LA MEDICION DE LA CORRIENTE DE PICO.

1.3. Mecanismos de Reacción. (27 y 32)

Muchas de las reacciones en los electrodos involucran pasos puramente químicos que ocurren en la solución cercana al electrodo y las cuales pueden ocurrir antes de la transferencia electrónica, después de la transferencia electrónica o interponiéndose entre los dos pasos de transferencia de electrones.

La forma de nombrar estos procesos es designar E a la etapa electroquímica y C para la etapa química.

La voltametría cíclica es una técnica poderosa para la detección, caracterización y tipo de mecanismo de dichas reacciones que ocurren en la superficie del electrodo.

Nicholson y Shain (32) reportaron la solución de ecuaciones diferenciales relacionando la corriente a la velocidad de difusión, a las reacciones químicas acopladas y al potencial de barrido. Se presentaron una gran cantidad de datos relacionando los efectos de las reacciones químicas acopladas con las formas de los voltagramas cíclicos y se sugirieron métodos para obtener las

constantes de velocidad para las reacciones químicas a partir de los datos de U.C.

Se encontró que se pueden medir los cambios en estos parámetros como una función de la velocidad de barrido y de aquí conocer mucho acerca de la naturaleza del proceso que ocurre en el electrodo.

Usando la notación de Nicholson-Shain, se puede considerar los siguientes mecanismos:

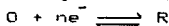
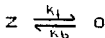
I. Transferencia de carga reversible



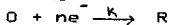
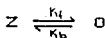
II. Transferencia de carga irreversible



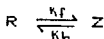
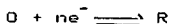
III. Reacción química precediendo de una transferencia de carga reversible



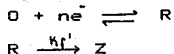
IV. Reacción química precediendo de una transferencia de carga irreversible



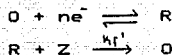
V. Transferencia de carga reversible seguida de una reacción química reversible



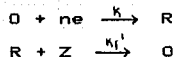
VI. Transferencia de carga reversible precediendo de una reacción química irreversible



VII. Reacción catalítica con transferencia de carga reversible



VIII. Reacción catalítica con transferencia de carga irreversible



Los parámetros que son medidos para determinar el tipo de mecanismo que sigue una determinada reacción son los siguientes:

- 1) La relación de las corrientes pico (anódica y catódica).
- 2) La función corriente, $i_{pc}/v^{1/2}$.
- 3) La relación del cambio de potencial de medio pico catódico y el logaritmo del cambio de velocidad ($\Delta E_{pc}/2/\Delta \log v$).

La variación de estos tres parámetros con la velocidad de barrido para los ocho casos propuestos por Nicholson-Shain se ilustran en las figuras 64, 65 y 66.

Figura 64. GRAFICA DE LA RELACION DE CORRIENTES DE PICO, COMO UNA FUNCION DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO.

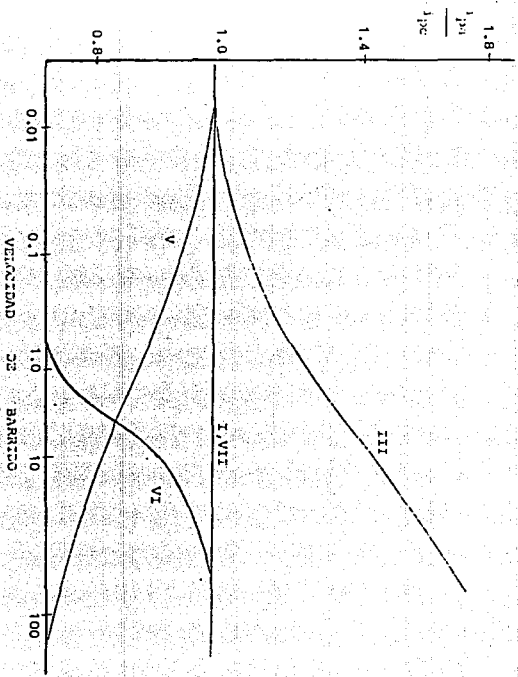
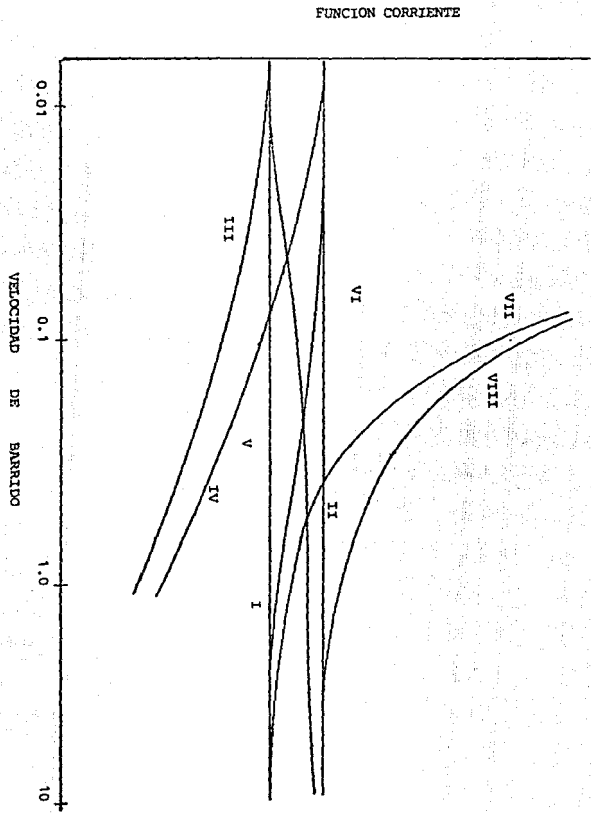


Figura 65. GRAFICA DE LA FUNCION CORRIENTE i_{pc}/V , COMO UNA FUNCION DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO.



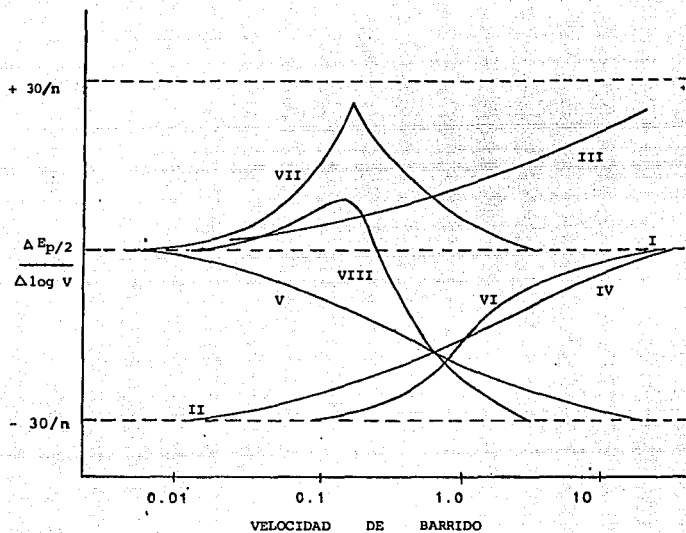


Figura 66. GRAFICA DEL CAMBIO EN POTENCIAL DE MEDIO-PICO CATODICO, $\Delta E_{pc}/2 / \Delta \log V$, COMO UNA FUNCION DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO.

2.- Electrólisis. (27)

2.1. Generalidades.

El paso de la corriente eléctrica por una solución iónica es un fenómeno más complejo que el paso de la corriente en un metal. En el metal, los electrones casi carentes de peso transportan toda la corriente. En la solución iónica la corriente es transportada por el movimiento de iones positivos y negativos masivos. En consecuencia, el paso de la corriente va acompañado por el transporte de materia. Los iones positivos y negativos no transportan igual cantidad de corriente, de manera que en la solución se produce un gradiente de concentraciones. Además, la transferencia de la carga eléctrica a través de la interfase solución-electrodo va acompañada de una reacción química (electrólisis) en cada electrodo.

Si se pasa una corriente continua entre dos electrodos en una solución electrolítica, se produce en los electrodos una reacción química llamada electrólisis.

El mecanismo de la electrólisis se resume estableciendo:

1. los electrones entran y salen de la solución a consecuencia de los cambios químicos que se efectúan en los electrodos.
2. los electrones pasan por la solución debido a la emigración iónica, y lo hacen de manera que entran tantos como salen.

Faraday propuso dos reglas simples y fundamentales sobre la electrólisis:

- a) La primera establece que la cantidad de reacción química que se produce en cualquier electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad Q que pasa .
- b) La segunda afirma que el paso de una cantidad fija de electricidad produce cantidades de dos sustancias diferentes proporcionales a sus pesos equivalentes.

La electrólisis de una solución depende de una serie de factores como el voltaje aplicado, el potencial del electrodo de trabajo, la circulación de la corriente y la cantidad de energía eléctrica consumida durante la electrólisis.

Para la síntesis de los polímeros se emplearon dos técnicas electrolíticas, la Electrólisis a Potencial Controlado y a Corriente Controlada.

2.2. Electrólisis a Corriente Controlada.

La electrólisis que se efectúa manteniendo la corriente constante con respecto al tiempo, por medio de un ajuste del voltaje aplicado a la celda, se llama electrólisis a corriente controlada.

2.3. Electrólisis a Potencial Controlado.

La electrólisis a Potencial Controlado, consiste en mantener constante el potencial del electrodo de trabajo pudiéndose medir la corriente que fluye. Este control del potencial se consigue con un potencióstato, el cual mide el voltaje entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, ajustándose el potencial a un valor preestablecido.

Con éste método puede efectuarse con una gran selectividad, una transferencia electrónica de oxidación o de reducción, simple o múltiple, dependiendo del tipo de compuesto y del valor del potencial empleado.

El circuito eléctrico de una electrólisis a potencial controlado se basa principalmente en tres electrodos, ánodo, cátodo y referencia. El instrumento empleado para llevar a cabo ésta electrólisis es un potencióstato. Su función es ajustar continuamente la diferencia de voltaje entre el electrodo de trabajo y el de referencia, manteniendo así el potencial del electrodo de trabajo constante. Si éste variara del valor deseado una unión mecánica o electrónica se activa haciendo que la fuente de voltaje aplique un mayor o menor voltaje para ajustarlo. (fig. 67).

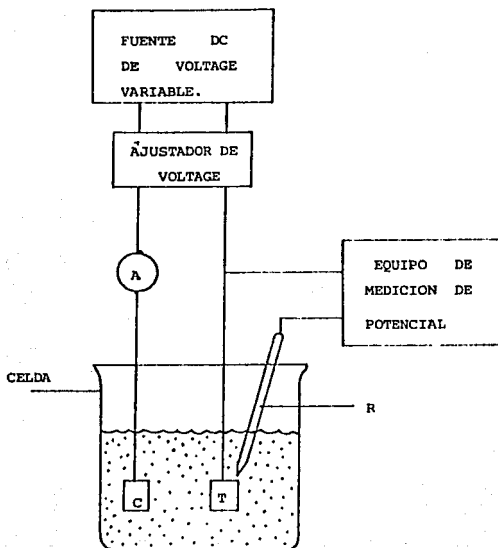


Figura 67. DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN POTENCIOSTATO.
R) E. REFERENCIA T) E. TRABAJO C) E. AUXILIAR
A) AMPERIMETRO.

3. Espectroscopia. (28)

3.1. Generalidades

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la luz con los átomos y las moléculas. El espectro se origina por la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz por parte del átomo o molécula.

Cuando la luz continua se hace pasar a través de un prisma, la luz queda sometida a una dispersión de sus longitudes de onda. Cuando estas longitudes de onda se pasan por una celda que contiene muestras de átomos o moléculas, la luz emergente ya no resulta ser continua. Parte de las ondas de la luz han interactuado con los átomos o moléculas en la celda y han sido absorbidas por los mismos. Estas longitudes de onda faltantes pueden detectarse permitiendo que la luz emergente de la celda de la muestra incida con una placa fotográfica o dispositivo detector (fig.68).

El espectro resulta ser una gráfica de intensidad de absorción contra longitud de onda.

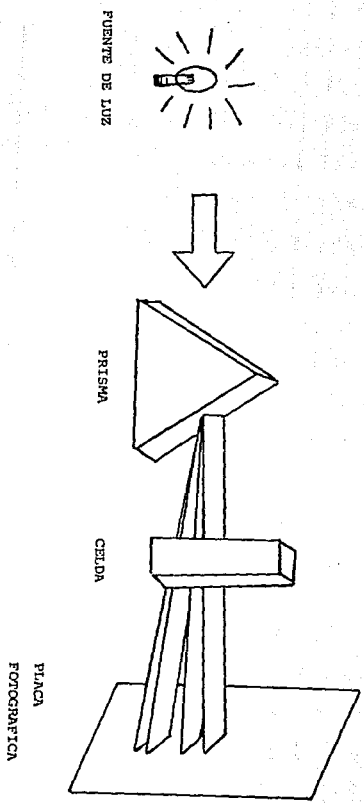


Figura 68. DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN ESPECTROMETRO.

3.2. Infrarrojo (IR)

El espectro de infrarrojo de una molécula es el resultado de las transiciones entre dos niveles de energía vibracional diferentes.

Debido a la gran variedad de posibles vibraciones en la mayoría de las moléculas, es prácticamente imposible encontrar dos espectros rotacionales-vibracionales idénticos. Por ésta razón, el espectro de IR es conocido como la huella digital de la molécula.

Las grupos funcionales específicos en las moléculas producen bandas de absorción características en el espectro, cuyos números de onda caen dentro de un intervalo definido, independientemente de la composición del resto de la molécula.

La identificación de las bandas de absorción características causadas por los diferentes grupos funcionales constituyen la base de la interpretación de los espectros IR.

Una banda de absorción IR será observada para cada grado de libertad vibracional considerando que:

1. Se presenta un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración.

2. La banda no coincide en frecuencia con alguna otra vibración fundamental.

3. La absorción queda dentro de la región IR.

4. La intensidad de la absorción es lo suficientemente intensa para ser detectada.

4. Cromatografía de Permeación en Gel. (29)

La cromatografía de permeación en gel (CPG), también llamada filtración en gel, es una técnica que fracciona y purifica la muestra, permitiendo conocer la distribución del peso molecular.

La separación tiene lugar en columnas empacadas con un gel, el cual sirve como fase estacionaria; el gel debe tener dimensiones semejantes a las moléculas poliméricas.

La muestra se disuelve a baja concentración y es introducida a una corriente del disolvente apropiado que fluye a través de la columna a un flujo constante. Las moléculas del polímero se difunden a través de la estructura interna de los poros del gel, y avanzan en función de su tamaño y de la distribución de los poro del gel. Las moléculas más grandes son eluidas primeramente presentando, de tal manera un volumen de elución más pequeño. Las de menor peso molecular tienen mayor penetración en el interior del gel, y en consecuencia avanza con mayor dificultad (fig. 69).

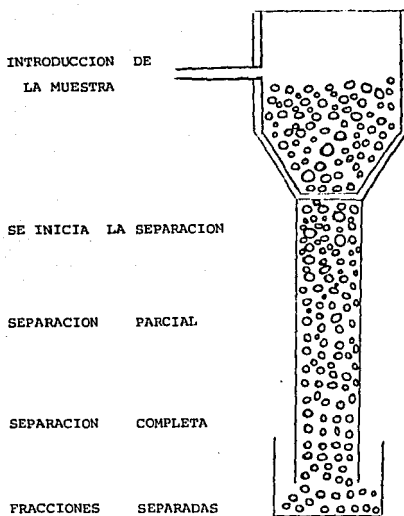


Figura 69. PRINCIPIO DE LA SEPARACION DE MACROMOLECULAS DE ACUERDO CON SU TAMAÑO POR CPG.

Para llevar a cabo la CPG se requiere:

- 1) Una columna empacada.
- 2) Un detector.
- 3) Un graficador automatico.
- 4) Un sistema de inyección y bombeo para el flujo del disolvente.

La solución del polímero se inyecta al sistema y se bombea a través de las columnas empacadas, donde se lleva a cabo la separación. La solución fluye al sistema de detección, registrándose la cantidad del polímero eluida con respecto al volumen de elución. Las gráficas se obtienen comparando los volúmenes de elución de varios polímeros conocidos cuyos pesos moleculares se aproximan al peso molecular del problema. La concentración de éste debe ser baja, para evitar variaciones en el volumen de elución.

La velocidad de flujo, el disolvente y la temperatura deben ser idénticas, tanto para la calibración del equipo, como para el análisis del polímero en estudio.

El peso molecular correspondiente al centro del pico del cromatograma, es el peso molecular cromatográfico promedio (Mcp_g).

La eficiencia de estas columnas empacadas, puede ser determinada por medio de la altura equivalente de un plato teórico, calculado por la siguiente ecuación:

$$H = L(W/4V_e)^2$$

siendo:

H = la altura equivalente de un plato teórico.

L = longitud de la columna.

W = ancho del pico cromatográfico.

V_e = volumen de elución.

La eficiencia de la columna empacada y el volumen de elución son afectadas por:

- a) cantidad de muestra.
- b) velocidad de inyección.
- c) velocidad de flujo.
- d) cambio de disolvente.
- e) peso molecular.

5. Análisis Térmico.(30)

5.1. Generalidades.

Se llama Análisis Térmico al grupo de técnicas con las cuales se determinan cambios de propiedades físicas de una sustancia o productos de reacción en función de la temperatura, dicha sustancia está sujeta a un programa de control de temperatura.

Entre las técnicas termoanalíticas más comunes se encuentran la Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).

5.2. Análisis Térmico Diferencial.(30).

Por medio de esta técnica se determina la diferencia de temperatura de la muestra y de un compuesto de referencia en función de la temperatura, a una velocidad de calentamiento constante (fig. 70).

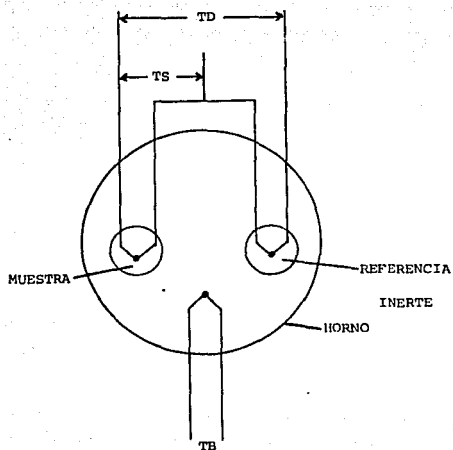


Figura 70. ESQUEMA DEL ARREGIO DEL TERMOPAR EN UNA CELDA DE DTA. TD) TEMPERATURA DIFERENCIAL TS) TEMPERATURA DE LA MUESTRA TB) TEMPERATURA DEL HORNO.

La diferencia de temperatura entre la muestra y la sustancia de referencia se observa cuando hay cambios que involucran el calor de reacción, tal como reacciones químicas, cambios de fase, o cambios de estructura (fig. 71).

Si el ΔH es positivo es una reacción endotérmica, entonces la temperatura de la muestra se retrasa con respecto a la temperatura de la referencia y si es ΔH negativo (exotérmica) la temperatura de la muestra se adelanta.

El DTA es de mayor aplicación que el TG porque no está limitado para compuestos en los cuales exista cambio de masa. Cuando el ΔH de la reacción es cero no puede ser observada; si existe un cambio en la capacidad calorífica, va a existir un cambio en la posición de la línea base.

Las curvas de DTA son útiles tanto cualitativa como cuantitativamente. La posición y forma de los picos se estudian para determinar la composición de la muestra además, siendo el área bajo la curva proporcional al calor de reacción y a la cantidad del material presente.

La forma de la curva puede usarse para evaluar la cinética de la reacción.

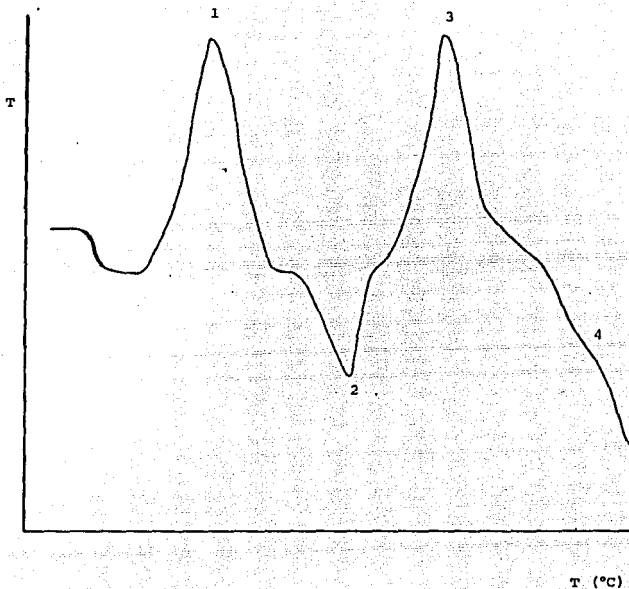


Figura 71. TERMOGRAMA. 1) CRISTALIZACION 2) FUSION
3) OXIDACION 4) DESCOMPOSICION.

Por medio del DTA se puede determinar:

1. Pureza del material
2. Puntos de fusión, ebullición, etc.
3. Transiciones de cristal - líquido.
4. Contenido de humedad
5. Estudios de descomposición.

La instrumentación del análisis térmico diferencial (DTA) es la siguiente: a) un circuito para medir la diferencia de temperatura; b) Una unidad para el control de temperatura; c) un amplificador y registrador y d) un aparato para el control atmosférico (fig. 72).

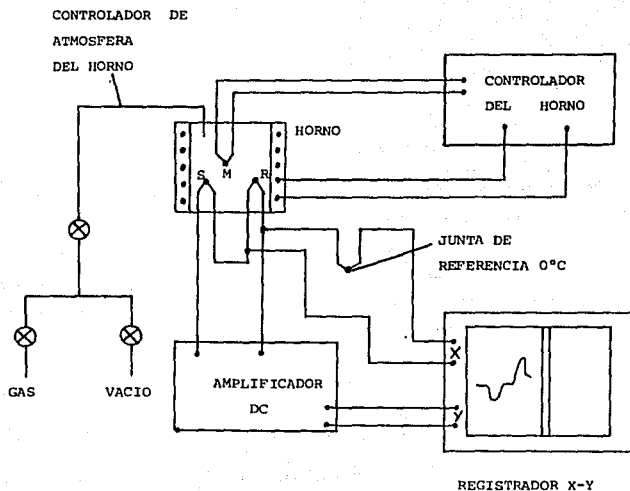


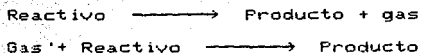
Figura 72. DIAGRAMA COMPLETO DEL EQUIPO PARA ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL. S, R, M, REPRESENTAN EL TERMO- PAR DE LA MUESTRA, REFERENCIA Y HORNO RESPECTIVAMENTE.

5.3. Análisis Termogravimétrico (30).

El análisis termogravimétrico involucra mediciones continuas del cambio de masa de una muestra en función al incremento de temperatura.

A la gráfica del cambio de masa contra temperatura se le llama curva termogravimétrica.

La muestra adecuada para TG debe ser un sólido que pueda sufrir 2 tipos de reacciones:



El primer proceso involucra una pérdida de masa, y el segundo un incremento de masa. Simultáneamente a esto se puede obtener la derivada que nos proporciona información acerca de la velocidad con la que se descompone el material. El proceso que ocurre sin cambio de masa no puede ser estudiado por termogravimetría.

La instrumentación termogravimétrica incluye varios aparatos: a) balanza; b) calorímetro; c) unidad de medición y control de temperatura; d) un registrador automático (temperatura-vs-cambio de masa); y e) un sistema para controlar la atmósfera alrededor de la muestra.

Por medio de esta técnica se pueden conocer:

1. Estabilidad térmica de la muestra (con un buen control atmosférico factores de tamaño, espesor de la cama, etc.).
2. Composición de la muestra en relación con su comportamiento térmico, (unido a otras técnicas como DRX, ESCAN, etc.).
3. Formación de compuestos intermedios y productos de reacción.
4. Determinación de residuo.
5. Determinación de la velocidad de descomposición de la muestra.

Errores en Termogravimetría: .

- a) Corrientes de convección y turbulencia de la estufa.
- b) Fluctuaciones en el mecanismo de registro y balanza.
- c) Ambiente de la termobalanza.
- d) Medición de la temperatura y calibración.
- e) Calibración de peso de la balanza
- d) Rayado del papel gráfico.
- f) Reacción de la muestra con el recipiente que la contiene.
- g) Fluctuaciones de temperatura.

6. Relaciones para determinar conductividad. (31)

El método propuesto, por van der Pauw se basa en medir la resistividad de una lámina con forma arbitraria, de tal manera que se puede conocer la conductividad determinando el recíproco de la resistividad.

El método consiste en poner cuatro contactos equidistantes a la periferia de la muestra, la cual está libre de imperfecciones (fig. 4).

Se aplica una corriente entre los contactos 1 y 2, produciéndose una diferencia de potencial $V_{3,4}$ entre los contactos 3 y 4. Se determina la relación $V_{3,4}/i_{1,2} = R_1$; de manera análoga, se mide la resistencia R_2 aplicando corriente $i_{2,3}$ y resultando un potencial $V_{1,4}$. Van der Pauw derivó un teorema general para conocer la resistividad de una muestra con un grosor (d) conocido. La relación entre R_1 y R_2 es como se muestra a continuación:

$$\exp\left(-\pi d/\rho\right)*R_1 + \exp\left(-\pi d/\rho\right)*R_2 = 1$$

Si la muestra tiene una línea de simetría y dos de los contactos son colocados sobre la línea, mientras que los otros dos son colocados

perpendicularmente y equidistantes con respecto a la línea, entonces se tiene que $R_1 = R_2 = R$; de tal manera que la medición de la resistividad se puede determinar con la siguiente ecuación:

$$\rho = (\pi * d / \ln 2) * R$$

siendo d el espesor, ρ la resistividad y R la resistencia.

CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES.

Mediante la electropolimerización anódica se logró simultáneamente la formación, oxidación y dopado de los polímeros partiendo de naftalenos sustituidos por grupos amino y/o hidroxilo.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se pudo corroborar que la electropolimerización es una herramienta valiosa para la síntesis de novedosos materiales, que presentan propiedades de interés en el desarrollo de la química.

Los cinco nuevos polímeros así sintetizados muestran un comportamiento semiconductor, lo cual les puede permitir ser empleados en diversos campos, tales como en fotoquímica, en determinaciones analíticas, en síntesis electroquímica, etc.

Así mismo, los electrodos modificados obtenidos presentan propiedades interesantes, como es el caso de los sintetizados a partir del 1,8-diaminonaftaleno y del 1-naftol que al usarse en medios aprótico polar y acuoso respectivamente presentan un comportamiento semejante al platino cuando se usan como electrodos de trabajo.

La modificación deliberada de los materiales presentados en este trabajo puede variarse y ajustarse a las necesidades deseadas. Esto se puede hacer cambiando la temperatura de generación del polímero, la concentración del monómero, o bien al agente dopante.

La investigación sobre los electrodos modificados y los polímeros conductores obtenidos a partir de los amino e hidroxinaftalenos en medios no acuosos, estudio que fué el propósito de la presente tesis, es una pequeña pero significativa contribución a un campo de la química en rápido crecimiento y el que parece ofrecer aplicaciones a una amplia variedad de intereses, incluyendo áreas aun no exploradas.

AGRADECIMIENTOS

Con nuestro más sincero agradecimiento a los Drs. **MARTHA AGUILAR y MIGUEL SALOMA** por su apoyo, amistad y atinada dirección en el desarrollo de éste trabajo.

Al Mtro. **MAURO CRUZ** por su amistad y consejos; al Dr. **ROBERTO ESCUDERO** por su valiosa ayuda en la determinación de las propiedades eléctricas de los polímeros; y en general a las personas que colaboraron en la realización de ésta tesis.

A mis **PADRES**:

Por su amor, apoyo y comprensión.

A mis **HERMANOS**:

**Francisco, Ernesto, Arturo y
Héctor** por su afecto y compañía.

A mis **AMIGOS**:

Por su constancia.

A mi **MADRE y PADRE:**

Por su amor, ayuda y enseñanzas.

A mis **HERMANOS:**

**Jaime, Marco, Arturo, Sandra y
Gota** por su cariño y gratos momentos.

A:

**Mami, Paco, Illian, Jonathan y
Toto** por sus travesuras y ternura.

A mis **PROFESORES y AMIGOS.**

REFERENCIAS

IX. REFERENCIAS.

1. P. R. Moses, L. Mier, and R. M. Murray, Anal. Chem., 47, 1862, (1975).
2. K. D. Snell and A. G. Keenan, Chem. Soc. Rev., 8, 259, (1979).
3. Allen J. Bard, J. Chem. Ed., 60, 302, (1983).
4. a) Allen J. Bard, J. Electrochem. Soc., 130, 1636, (1983).
b) Volkov A., G. Tourillon, P-C Lacaze, and J-E Dubois, J. Electroanal. Chem., 115, 279, (1980).
5. a) Skotheim T., Lundstrom I. and Prajza J., J. Electrochem. Soc., 128, 1625, (1981).
b) Frank A., and Honda K., J. Phys Chem., 86, 1933, (1982).
6. a) Garnier F., Tourillon G., Gazard M., and J.C. Dubois, J. Electroanal. Chem., 148, 299, (1983).
b) Kabayashi T., Yoneyama H. and Tamura H., J. Electroanal. Chem., 161, 419, (1984).
7. Nigrey P., MacInnes D., Mac Diarmid A., and Heeger A., J. Electrochem. Soc., 128, 1653, (1980).

8. R. F. Lane and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401 y 1411, (1973).
9. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3549, (1975).
10. a) R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135, (1980).
b) P. B. Pickup, and R. W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 4510, (1983).
c) C. E. D. Chidsey and R. W. Murray, *Science*, **231**, 25, (1986).
11. Larry R. Fulkner *C&EN*, **28**, Feb. (1984).
12. a) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 635, (1979).
b) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Stret, G. P. Gardini, *Synthetic Metals*, **1**, 329, (1986).
c) A. F. Diaz, A. Logan, and D. H. Green, *J. Electroanal. Chem.* **108**, 377, (1980).
d) A. F. Diaz, J. M. Vasquez, A. Martinez, *IBM J. Res. Develop.*, **25**, 42, (1982).
e) R. J. Waltman and A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 631, (1985).
13. a) R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F.

- Diaz, J. Phys. Chem., 131, 1452, (1984).
- b) G. Tourillon and, F. Garnier, J. Electroanal. Chem. 135, 173, (1982).
- c) G. Tourillon, and F. Garnier, J. Phys. Chem., 87, 2289, (1983).
14. T. Oshawa, K. Kaneto, and K. Yoshino, J. Applied Phys., 23, 663, (1984).
15. G. Dian, G. Barbey, and B. Decroix, Synthetic Metals, 13, 281, (1986).
16. N. Oyama, K. Hirabayashi, and T. Ohsaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, 2017 y 3423, (1986).
17. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, Second Edition, 1986, John Wiley & Sons, Inc.
18. M.C. Pham, A. Hachem, and M. Delamar, J. Electroanal. Chem., 184, 197, (1975).
19. R. J. Waltman and J. Bargon, J. Electroanal. Chem., 194, 49, (1985).
20. N. Vctorazzi, J.J. Silber, and L. Sereno, J. Electroanal. Chem., 125, 459, (1981).
21. N. Vctorazzi, J.J. Silber, and L. Sereno, J. Electroanal. Chem., 158, 89, (1983).

22. K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, K. Mayaguchi, and K. Horie, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3208, (1979).
23. House H.O., Feng E., and Peet N.P., J. Org Chem., 36, 2371, (1971).
24. D. D. Perrin, and W. L. Armarego, "Purification of Laboratoty Chemicals". Paragmon Press. Second edition 1980.
25. a) M. Genies and A.F. Diaz, J. Electroanal Chem., 98, 305, (1975).
b) J. Bargon, S. Mohmand, and R. J. Waltman, IBM, J. Rev. Dev. 27, 300, (1983).
26. a) Gary A. Mobbott, J. Chem. Ed., 60, 697, (1983).
b) P. T. Kissinger, and W. R. Heineman, J. Chem. Ed., 60, 702, (1983).
c) D. H. Evans, K. M. OConnell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, J. Chem. Ed., 60, 290, (1980).
27. Fry Albert, "Synthetic Organics Electrochemistry", Harper Row, Publishers, 1972.
28. a) C. J. Creswell, O. A. Runquist, and M. Campbell, "Spectral Analysis of Organics Compounds", Burgess Publishing Company,

Second edition. 1972.

- b) Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd edition. Norman E. Colthup, Lawrence H. Deig. and Stephen E. Wiberley.
Academic Press New York 1975.
29. Seymour R. E. " Introduction to Polymer Chemistry", Mc. Graw Hill, Second Edition, Wiley & Sons, 1971.
30. a) Mackenzie, R. C., "Differential Thermal Analysis", Academic Press, London (1972), Vol. I y II.
b) Henry H. Bauer, G. D. Christian, and "Instrumental Analysis", Allyn & Bacon, Inc., 1978.
31. Van der Pauw, L. J. Philips Technical Review, 20, 220, (1958).
32. R. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem., 36, 772, (1964).