



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE UNA FAMILIA DE  
OLIGOMEROS DENDRITICOS ALTAMENTE INSATURADOS"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

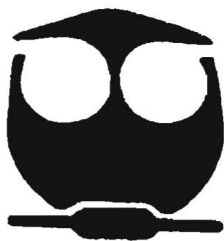
**QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

P R E S E N T A :

**MARIA GABRIELA OSORIO SOTO**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA



MEXICO, D.F.

2005

m. 345824



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE** Prof. MARTHA AGUILAR MARTINEZ

**VOCAL** Prof. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHAVEZ

**SECRETARIO** Prof. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE

**1<sup>er</sup>. SUPLENTE** Prof. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR

**2<sup>do</sup>. SUPLENTE** Prof. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO

**Sitio en donde se desarrollo el tema:**

**Laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis Orgánica, del Instituto de  
Química, UNAM**

**Asesor del tema:**

**Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe**



---

**Supervisor técnico:**

**Q. Carlos Eduardo Frontana Vázquez**



---

**Sustentante:**

**María Gabriela Osorio Soto**



---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Q. Carlos Eduardo Frontana Vázquez por su enorme ayuda, interés y tiempo para desarrollar este trabajo, pero sobre todo por mostrarme la importancia de lo que significa realizar un trabajo de investigación.

Agradezco a los miembros del H. Jurado por sus valiosas observaciones sobre este trabajo, en especial al Dr. Víctor Ugalde por sus atinados comentarios y sugerencias.

Gracias a la Dra. Patricia Guadarrama por proporcionarme las muestras para llevar a cabo mi trabajo.

Y por supuesto gracias al Dr. Bernardo Frontana Uribe por permitirme realizar los experimentos en el su laboratorio y por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Agradezco a la UNAM por brindarme la oportunidad de formarme.

**GRACIAS**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo receptivo.

NOMBRE: María Gabriela Osorio

Soto

FECHA: 23-06-07

FIRMA: [Firma]

## DEDICATORIAS

*Dedico este trabajo con mucho amor a mi maravillosa familia: a mi papá Sergio Osorio Esquivel por su amor , su paciencia y sobre todo por su enorme esfuerzo para que nuestra familia salga adelante a pesar de todas las adversidades; a mi mamá María Elia Soto Herrera por enseñarme a ser responsable en todo momento y sobre todo por creer en mi siempre; a mis hermanos Checo, May, Cuco, Yeyis, Toño y Ana por ser mi mas grande inspiración para conseguir mis metas. A mi compañero, amigo y cómplice en esta nueva etapa de mi vida, con amor, cariño y respeto a mi querido Carlos Frontana y por supuesto a mi pequeño gran motivo de vida.*

A mi tía Oli, a mamá Carmen, a papá Miguel, a mi tío Nalo y a toda su familia en especial a Mary por lo importantes que han sido en mi vida .

A mis tíos: Salvador, Vicente, Valente, Pedro, Gil, Toño, Beto, Graciela, Gustavo, Isauro, Mada,y Refugio por sus porras para que consiguiera mis objetivos, los quiero mucho a todos, gracias por su apoyo.

A Reyna, Gabriel, Gaby y Ary por su amistad, cariño y apoyo en todo momento. Gracias por formar parte de mi familia.

Y por supuesto a mis amigos del CCH y a todos los profesores que creyeron en mi y me motivaron cada vez que caía. Gracias por no dejarme sola.

## CONTENIDO

Resumen	1
Lista de abreviaturas	3
I. Introducción	5
II. Hipótesis	8
III. Objetivos	9
IV. Antecedentes	
IV.1. Oligómeros hiperconjugados	
IV.1.1. Generalidades químicas de los oligómeros dendríticos	11
IV.1.2. Características electroquímicas de los oligómeros hiperconjugados	14
IV.2 Electroquímica	
IV.2.1. Generalidades de Electroquímica Analítica	17
IV.2.2 Reacciones al electrodo en presencia de reacciones químicas acopladas	21
V. Parte experimental	
V.1 Determinaciones electroquímicas	26
V.2 Metodología teórica	27
VI. Resultados y discusión	
VI.1 Estudio voltamperométrico de las propiedades de oxidación de diferentes moléculas oligoméricas	29

<b>VI.-2. Relaciones de energía libre <math>E_{pa}</math> vs Potencial de Ionización para los oligómeros estudiados</b>	<b>35</b>
<b>VI. 3. Estudio electroquímico sistemático del oligómero BrD1</b>	<b>41</b>
<b>VI. 4. Propuesta de oxidación de los oligómeros del tipo <math>\beta</math>, <math>\beta</math>-dibromo-4-etinilestireno.</b>	<b>54</b>
<b>VII. Conclusiones</b>	<b>56</b>
<b>VIII. Anexos</b>	
<b>Anexo 1: Voltamperometría cíclica</b>	<b>58</b>
<b>Anexo 2: Programas para la realización de cálculos teóricos</b>	<b>63</b>
<b>Anexo 3. Relación de energía libre entre potencial de oxidación electroquímico y potencial de ionización</b>	<b>67</b>
<b>Anexo 4: Compensación de caída óhmica</b>	<b>70</b>
<b>IX. Referencias</b>	<b>74</b>
<b>Reproducción del artículo publicado en <i>J. Phys. Org. Chem.</i></b>	

**RESUMEN.**

El estudio de las propiedades electroquímicas de una familia de oligómeros  $\beta$ ,  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y formil-4-etinilestireno reveló que el número de señales voltamperométricas obtenidas en un medio aprótico es dependiente de la naturaleza química del grupo terminal de la cadena oligomérica. La relación entre los valores de potencial de ionización y potencial de pico anódico para los oligómeros del tipo  $\beta$ ,  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno, reveló que el primer proceso no presenta una buena correlación entre dichos parámetros, aunque sí lo hace para el segundo, como función del tamaño del oligómero. El estudio sistemático de un compuesto representativo de esta familia permitió la determinación de mecanismos de oxidación del tipo EC presentes en las señales anódicas estudiadas, las cuales presumiblemente influyen las correlaciones de energía libre propuestas.



Los resultados obtenidos son originales y fueron publicados en la siguiente referencia de arbitraje internacional:

**Gabriela Osorio**, Carlos Frontana, Bernardo A. Frontana-Urbe, Patricia Guadarrama,  
“Electrochemical and theoretical study of a family of fully conjugated dendritic oligomers”  
*Journal of Physical Organic Chemistry*, **2004**, 17, 439-447

Se presentaron para su discusión y análisis en los siguientes foros científicos.

Segundo Simposio de Electroquímica Molecular, UAM-Iztapalapa, 2002

XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Monterrey, Nuevo León,  
Mayo 2002

XV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Évora, Portugal,  
Septiembre, 2002

53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf,  
Alemania, 2002.

LISTA DE ABREVIATURAS

<b>A</b>	Área del electrodo / cm <sup>2</sup>
<b>B3LYP</b>	Funcional de la densidad híbrido de Becke y Lee-Yang-Parr
<b>C</b>	Concentración de una especie en solución / mol cm <sup>-3</sup>
<b>CV</b>	Carbono vítreo
<b>D<sub>0</sub></b>	Coefficiente de difusión de una especie química / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
<b>E</b>	Potencial / V
<b>E<sub>1/2</sub></b>	Potencial de media onda; E <sub>1/2</sub> = (E <sub>pa</sub> + E <sub>pc</sub> )/2
<b>E<sub>Aux</sub></b>	Electrodo auxiliar
<b>ECE</b>	Mecanismo de dos transferencias electrónicas acopladas a una etapa química intermedia
<b>E<sub>imp</sub></b>	Potencial impuesto / V
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potencial de pico anódico / V
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potencial de pico catódico / V
<b>E<sub>Ref</sub></b>	Electrodo de referencia
<b>E<sub>T</sub></b>	Electrodo de trabajo
<b>F</b>	Constante de Faraday; 96485 /C mol <sup>-1</sup>
<b>G</b>	Energía libre de Gibbs / Kcal mol <sup>-1</sup>
<b>HOMO</b>	Orbital molecular más alto ocupado ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
<b>i</b>	Corriente / A
<b>I<sub>p</sub> v<sup>-1/2</sup> C<sup>-1</sup></b>	Función voltamperométrica
<b>I<sub>pa</sub></b>	Corriente de pico anódica / A

$I_{pc}$	Corriente de pico catódica / A
$IR$	Caída Óhmica / V
$j$	Densidad de corriente / A cm <sup>-2</sup>
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
$m$	Cantidad de materia / g
$n$	Número de electrones intercambiados en una reacción electroquímica
Ox	Especie oxidada, oxidante
PI <sub>a</sub>	Potencial de ionización adiabático / eV
PI <sub>v</sub>	Potencial de ionización vertical / eV
PM3	Método paramétrico 3
Q	Carga eléctrica / C
R	Resistencia / Ohms Ω
Red	Especie reducida, reductor
t	Tiempo / s
$v$	Velocidad de barrido de potencial / V s <sup>-1</sup>
VC	Voltamperometría Cíclica

## ***I. INTRODUCCIÓN***

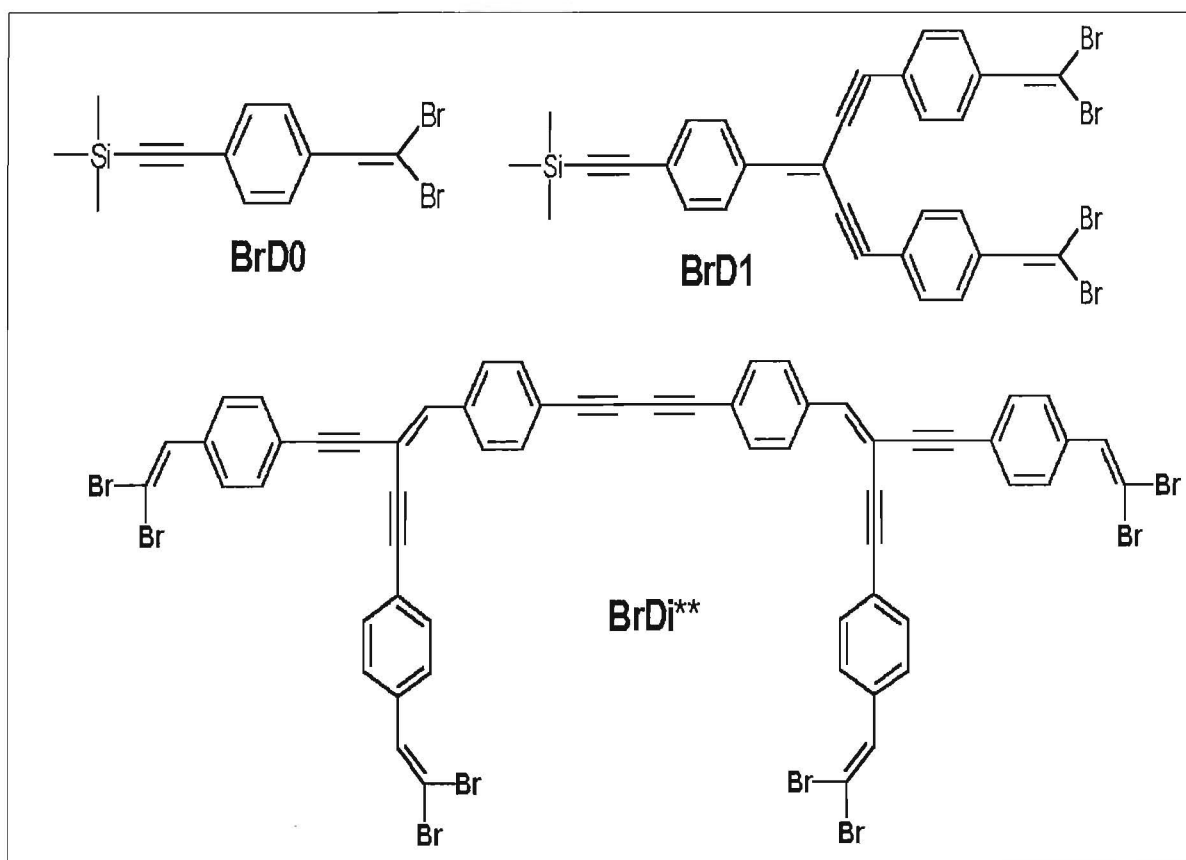
El estudio de las propiedades químicas y físicas de oligómeros altamente insaturados ha sido un área de reciente interés, debido a su empleo en el diseño de dispositivos moleculares electrónicos o fotoquímicos. Para lograr una mayor comprensión de como se afectan dichas propiedades por factores estructurales del oligómero (tamaño del mismo, grupos funcionales presentes, grado de ramificación, etcétera), se han empleado diversas metodologías espectroscópicas y electroquímicas.

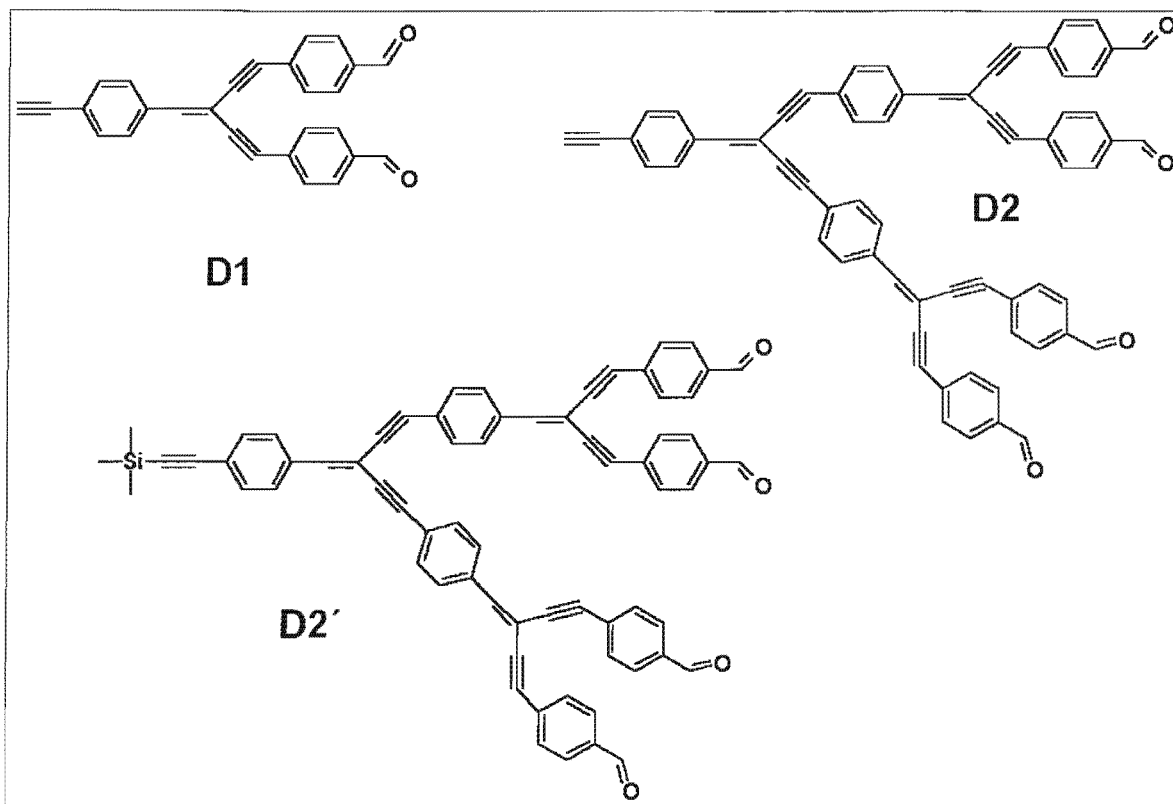
Estas últimas han sido de gran interés y al respecto, se encuentran descritos en la literatura valores de potenciales de oxidación/reducción de varias moléculas oligoméricas, considerando diferentes grupos electroactivos presentes en las estructuras estudiadas. Sin embargo, dichos estudios carecen de información sistemática en los fenómenos químicos que puedan estar acoplados a los fenómenos de transferencia electrónica en estos compuestos, los cuales pueden ser de importancia cuando se consideran como componentes electrónicos, ya que pueden modificar de manera sustancial la eficiencia del dispositivo generado.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio electroquímico de una familia de oligómeros dendríticos del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y formil-4-etinilestireno (Figura 1) portando diferentes grupos terminales y de distinta generación de crecimiento. Este estudio consiste en la determinación de los valores de potencial de oxidación de estos compuestos y posteriormente, el estudio sistemático de uno de ellos (**II**, Figura 1), para lograr una mejor comprensión de los fenómenos asociados a su excitación química o

fotoquímica. El estudio se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en mezclas de acetonitrilo/diclorometano 3:1.

A partir de los parámetros experimentales obtenidos se analizó igualmente el efecto de los grupos terminales en el comportamiento electroquímico. Esto permitió proponer rutas globales de oxidación para cada grupo terminal, lo cual fue corroborado por cálculos teóricos, analizando los efectos de rearrreglo molecular y de disolvente.





**Figura 1.** Oligómeros dendríticos con unidades conjugadas de etinilestireno y con grupos terminales diferentes. (**BrD0**)  $\beta',\beta'$ -dibromo-4(trimetilsilil)etinilestireno; (**BrD1**)  $\beta,\beta$ -Bis( $\beta',\beta'$ -dibromoestiril-4'-etiril-4(trimetilsilil)etinilestireno); (**BrDi\*\***) Bis[ $\beta,\beta$ -di( $\beta',\beta'$ -dibromoestiril-4'-etiril)-4-estiril]butadiino; (**D1**)  $\beta,\beta$ -Bis[ $\beta',\beta'$ -Di(4'-formilfeniletinil)-4-etinilestireno]; (**D2**)  $\beta,\beta$ -Bis[ $\beta',\beta'$ -di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etiril]-4-etinilestireno); (**D2'**)  $\beta,\beta$ -Bis[ $\beta',\beta'$ -di(4''-formilfeniletinil)estiril-4'-etiril]-4-(trimetilsilil)etinilestireno.

## **II. HIPÓTESIS**

El estudio electroquímico sistemático de los procesos de oxidación de oligómeros del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno, permitirá obtener relaciones de energía libre ( $E_{Ox}$  vs Potencial de Ionización  $PI_a$  o  $PI_v$ ) útiles en la predicción de energías de excitación de dichos compuestos. Un estudio cinético más detallado de un oligómero representativo permitirá obtener una mejor comprensión del proceso de transformación que ocurre durante la oxidación de estos compuestos.

### **III. OBJETIVOS**

#### **III.1. OBJETIVO GENERAL**

Realizar un estudio electroquímico mediante el uso de voltamperometría cíclica de una familia de oligómeros dendríticos altamente insaturados con grupos terminales dibromovinilo y formilo, para obtener relaciones de energía libre  $E_{Ox}$  vs Potencial de Ionización  $PI_a$  o  $PI_v$  (Anexo 3) adecuadas para la predicción de energías de excitación de estos compuestos.

#### **III.2. OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Obtener los valores de potencial de oxidación de oligómeros pertenecientes a las familias del tipo  $\beta$ ,  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y formil-4-etinilestireno (Figura 1), en una mezcla acetonitrilo:diclorometano 3:1 empleando dos electrodos de trabajo (Platino [Pt] / carbono vítreo [CV]) y establecer las relaciones de energía libre (Epa vs Potencial de Ionización, PI) mediante cálculos computacionales del PI en fase gas y en fase solución de las moléculas estudiadas.

- Analizar las tendencias obtenidas en función del crecimiento generacional de los oligómeros estudiados.
- Analizar la influencia del grupo terminal en la respuesta electroquímica de estas moléculas.



2. Determinar el mecanismo de oxidación electroquímica del oligómero  $\beta,\beta$ -Bis( $\beta',\beta'$ -dibromoestiril-4'-etnil-4(trimetilsil)etinilestireno (**II**), mediante voltamperometría cíclica.

- Estudiar la influencia del material de electrodo, empleando sustratos de Pt, CV y Ni como electrodos de trabajo, en la respuesta electroquímica.
- Estudiar la variación de los parámetros voltamperométricos ( $I_p$ ,  $E_p$ ), en función de la velocidad de barrido de potencial.
- Analizar las tendencias obtenidas para  $E_p$  e  $I_p$  y proponer un mecanismo de oxidación.

3. Proponer la secuencia química de oxidación del oligómero estudiado.

## **IV. ANTECEDENTES**

### **IV.1. Oligómeros hiperconjugados**

#### **IV.1.1. Generalidades químicas de los oligómeros dendríticos**

La química de las moléculas dendríticas e hiperconjugadas ha experimentado un gran desarrollo desde los años 80, debido a que estos sistemas muestran propiedades interesantes tales como absorción de la luz visible, procesos redox multielectrónicos o muestran propiedades luminiscentes [1]. Estas propiedades tienen aplicaciones importantes en la fabricación de tintes láser, fotoconductores, compuestos fotoresistentes, en la construcción de nanoarquitecturas [2], almacenadores de información [3] y en particular para uso como alambres moleculares y en óptica no lineal.

Los polímeros están constituidos por unidades homólogas más pequeñas denominadas oligómeros. El oligómero conjugado más simple es una cadena de oligoeno constituida de una secuencia alternada de enlaces dobles y simples con interacción  $\pi$ - $\pi$  a lo largo de la molécula. Otros ejemplos incluyen oligómeros con estructuras aromáticas que incluyen unidades de benceno, tiofeno y pirrol [4] (Figura 2), o moléculas “híbridas” de unidades olefínicas y aromáticas, siendo un ejemplo de este último tipo el  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno (**BrD1**, Figura 1).

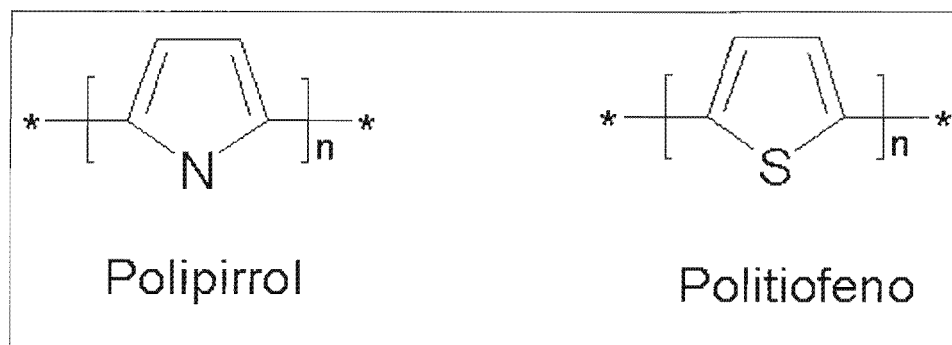


Figura 2. Ejemplos de polímeros conjugados

El sistema  $\pi$  extendido de los oligómeros conjugados les proporciona propiedades como cromóforos con un amplio intervalo de aplicaciones ópticas y como electróforos, hábiles para aceptar o donar cargas eléctricas extra. Esto es importante dado que muchas propiedades físicas de la ciencia de materiales están relacionadas a la formación, transporte, pérdida o almacenamiento de la carga eléctrica [5].

La síntesis de oligómeros conjugados puede llevarse a cabo vía una síntesis paso por paso o a través de una síntesis al azar seguida por una separación cromatográfica. Ambas estrategias presentan sus ventajas y desventajas dependiendo de la arquitectura de la molécula propuesta y de la naturaleza que envuelve las reacciones químicas involucradas en el proceso [6].

Las propiedades de los oligómeros son tamaño-dependientes hasta que alcanzan un límite de longitud en el que ya no se afecta su comportamiento. Los oligómeros conjugados juegan un papel central en la comprensión de las propiedades físicas y químicas optoelectrónicas de los polímeros conjugados, debido a que sirven como especies moleculares bien definidas que nos permiten realizar una correlación fidedigna de la

relación estructura-propiedades. Además, muchas propiedades ópticas y eléctricas de los polímeros conjugados corresponden cercanamente a aquellas de los oligómeros que contienen. Por lo tanto, el incremento en el tamaño de un sistema  $\pi$  dentro de una serie de oligómeros homólogos es una herramienta fundamental para probar la naturaleza de la conjugación  $\pi$ . Es por ello que estos sistemas se utilizan como modelo para optimizar las reacciones de síntesis de polímeros [5].

Un criterio importante en la aplicación de los oligómeros conjugados es su procesabilidad, por ejemplo, su alta solubilidad en disolventes orgánicos y sus propiedades formando buenas películas. La procesabilidad se requiere no solamente para la caracterización de la estructura oligomérica, síntesis e incluso estudio en disolución, sino también para muchas aplicaciones en la ciencia de materiales principalmente. Desafortunadamente, se observa una baja solubilidad para oligómeros conjugados no sustituidos, debido a sus estructuras planas y rígidas. Sin embargo, esta desventaja inherente de los oligómeros conjugados se trata de minimizar con la incorporación de grupos *n*-alquilo o *t*-butilo que proporcionan mayor solubilidad.

En lo que respecta a las propiedades electrónicas de estas moléculas, éstas pueden ajustarse de diferentes formas: a) cambiando la ruta de conjugación (topología), b) variando las demandas geométricas, c) incorporando centros saturados dentro de la cadena principal o d) insertando o quitando densidad electrónica al modificar la sustitución de los grupos funcionales.

#### IV.1.2. Características electroquímicas de los oligómeros hiperconjugados

En general, los dendrímeros electroactivos contienen grupos funcionales capaces de llevar a cabo reacciones de transferencia electrónica rápidas. Estas moléculas se agrupan en dos categorías [7]: La primera incluye a los oligómeros dendríticos con grupos electroactivos periféricos, por ejemplo los que tienen unidades de tetratrafalvaleno (TTF) en la periferia. Este tipo de compuestos muestran dos oxidaciones *quasi-reversibles* en solución de acetonitrilo [8]. Otro ejemplo informado en la literatura es el de dendrímeros con esqueleto de silicio y subunidades electroactivas de ferroceno en la periferia [9]. Estos dendrímeros se depositan por si mismos en la superficie del electrodo formando películas electroactivas, característica común de oligómeros basados en silicio. La segunda categoría incluye a los dendrímeros con grupos electroactivos internos. Dierderich y colaboradores reportaron dendrímeros con centros de porfirina, cuyos valores de potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) para los procesos de reducción de los centros de porfirinas se desplazan a valores más negativos conforme se incrementa la generación del dendrímero [10].

Para los oligo-(arilenovinilidenos) se han establecido las siguientes tendencias electroquímicas dependientes de la longitud de la molécula:

- a) El número de posibles estados redox se incrementa.
- b) Los estados redox de carga, por ejemplo mono- o di-ión, cambian a energías menores que el oligómero neutro correspondiente. Para oligómeros de cadena larga el menor potencial redox tiende a converger hacia el potencial característico para el polímero conjugado correspondiente.

- c) La diferencia de potencial entre los estados redox subsecuentes disminuye, porque la repulsión coulombica entre el exceso de cargas se reduce. Por ejemplo, para una cadena constituida por ocho unidades repetidas, la diferencia de potencial entre el primero y el segundo estado redox  $\Delta E_{1,2}$  tiende a cero.
- d) Los pasos redox, para niveles de cargas mayores a 0.5, pasan a energías más elevadas comparado con niveles de carga idénticas de oligómeros pequeños.
- e) La estabilidad química de las especies cargadas se incrementa y la tendencia para seguir los procesos subsecuentes, por ejemplo de polimerización, disminuye.

El tamaño de la subunidad aromática, el número total de electrones  $\pi$  y la topología  $\pi$ , así como los efectos estéricos son factores importantes que deben ser considerados al realizar el análisis del comportamiento redox en los compuestos. Una razón importante para el último fenómeno es que el exceso de carga se estabiliza en las unidades aromáticas y disminuye la dirección para su deslocalización en una unidad aromática larga, así como los efectos de repulsión coulombica a lo largo de la cadena.

El método comúnmente elegido para la caracterización de las propiedades redox de los oligómeros ha sido la voltamperometría cíclica (VC, ver Anexo 1). Esta técnica electroquímica provee información de los datos termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia de carga y usualmente sigue un preciso análisis de múltiples mecanismos redox. Así, para los sistemas oligoméricos la VC nos proporciona información sobre [5]:

- El número, estabilidad y potencial de los sistemas redox.

- Repulsión coulombica del exceso de carga (diferencia entre sistemas redox consecutivos).
- La separación HOMO-LUMO son correspondientes a la separación entre el potencial de oxidación y el potencial de reducción para una misma especie redox.

## IV.2. ELECTROQUÍMICA

### IV.2.1. Generalidades de Electroquímica Analítica

Las reacciones electroquímicas, también conocidas como reacciones de transferencia de carga, son reacciones de intercambio de electrones realizadas en una interfase entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito), donde el flujo de electrones generado es proporcional a la velocidad de transformación de una especie oxidante (Ox) en una reductora (Red) o viceversa. Por tal razón, las reacciones electroquímicas son reacciones de naturaleza heterogénea y deben satisfacer condiciones termodinámicas y cinéticas para que se lleven a cabo. En las reacciones electroquímicas es especialmente importante el potencial eléctrico aplicado, ya que, en ciertas condiciones puede usarse para superar impedimentos termodinámicos y/o cinéticos.

Los procesos electroquímicos están gobernados por la ley de Faraday (la cantidad de materia [ $m$ ] transformada electroquímicamente es equivalente a la carga eléctrica [ $Q$ ] que pasa a través del electrodo) y se denominan procesos faradaicos. Bajo ciertas condiciones, una interfase electrodo-solución muestra un rango de potencial donde las reacciones de oxidación o reducción son poco cuantitativas. Sin embargo, hay presencia de una carga que circula por el sistema, asociada a una corriente circulante en la celda electroquímica, denominada *corriente capacitiva*. Procesos tales como la adsorción y desorción pueden llevarse a cabo y la estructura de la interfase electrodo-solución puede cambiar al variar ligeramente el potencial o la composición de la solución. A estos procesos se les denomina no faradaicos.



Tanto los procesos faradaicos como los no faradaicos se presentan cuando las reacciones al electrodo tienen lugar. Aunque los procesos faradaicos son generalmente de interés primario en las investigaciones de una reacción al electrodo (excepto en estudios de la naturaleza de la interfase electrodo-disolución), los efectos de los procesos no faradaicos deben ser considerados en los datos electroquímicos para obtener información sobre la transferencia de carga y reacciones asociadas.

Durante mucho tiempo los métodos electroquímicos han sido, junto con los espectrofotométricos, los principales sistemas de análisis. Esto es debido a que los métodos electroquímicos son útiles en el estudio de reacciones de especies electroactivas orgánicas e inorgánicas, obteniendo información cinética y termodinámica de éstas. Además, los métodos electroquímicos son aplicables en una gran variedad de medios de reacción (disolventes orgánicos, interfaces líquido-líquido, sales fundidas, etcétera).

Los métodos electroquímicos pueden ser clasificados en varias categorías, siendo la más representativa aquella que los diferencia en métodos estacionarios y no estacionarios o transitorios. Dentro de estos últimos encontramos a la voltamperometría cíclica o la cronoamperometría en disolución no agitada. Estos métodos tienen la característica especial de que es posible estudiar lo que ocurre con el producto de la reacción de transferencia de carga al invertir la dirección de polarización del electrodo. Esto permite determinaciones cinéticas precisas de la estabilidad de intermediarios formados en la interfase. [11]

Los parámetros experimentales que son importantes para la electroquímica analítica son el potencial de interfase ( $E$ ), la corriente ( $i$ ) y el tiempo ( $t$ ).

El potencial eléctrico de una especie química determinada es un parámetro de la energía necesaria para transformarla y, siguiendo el modelo de Trassatti [12], puede ser racionalizado como una función trabajo asociada a la especie redox de interés. Sus unidades típicas son los voltios ( $V: J C^{-1}$ ) y en la formulación de Nernst [4] es necesaria la existencia de un sistema de referencia para poder hacer las determinaciones correspondientes.

La corriente en cambio, es una medida parcial de la velocidad de una reacción electroquímica. Es parcial debido a que, durante el curso de una transformación electroquímica, la concentración interfacial de las especies involucradas puede cambiar, particularmente en los métodos donde se varía la energía de transformación (como en VC). En un momento determinado, la corriente deja de ser proporcional a la velocidad de reacción y está influenciada por otros factores tales como la difusión química o fenómenos químicos acoplados a la reacción de interés. En general, la corriente (o la velocidad de la reacción al electrodo) está gobernada por las velocidades de procesos tales como:

1. Transferencia de masa.- Hay tres tipos de transferencia de masa: *migración* (movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un gradiente de potencial eléctrico); *difusión* (movimiento de especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico; por ejemplo un gradiente de concentración); *convección* (transporte hidrodinámico) [4].
2. Transferencia electrónica en la superficie del electrodo.

3. Reacciones químicas previas o posteriores a la reacción de transferencia de carga. Estas pueden ser procesos homogéneos (por ejemplo protonación o dimerización) o heterogéneos (por ejemplo, descomposición catalítica, adsorción, desorción y cristalización).

Los sistemas electroquímicos pueden clasificarse de acuerdo a la manera en que se llevan a cabo las reacciones en la celda electroquímica (sistema compartimentalizado en donde ocurren las reacciones de transferencia de carga), como galvánicos o electrolíticos. En las celdas galvánicas, las reacciones ocurren de manera espontánea al conectar ambos electrodos (cátodo y ánodo), por medio de un conductor eléctrico. Las celdas electrolíticas en cambio, permiten llevar a cabo una reacción específica por imposición de un potencial externo diferente al potencial de equilibrio de la celda [13]. Las celdas electroquímicas más empleadas en electroanálisis están formadas por un sistema de tres electrodos: **Electrodo de trabajo** ( $E_T$ ), material inerte altamente polarizable, en el cual ocurre la reacción de interés; **Electrodo de referencia** ( $E_{Ref}$ ), sistema redox cuya composición y características de resistencia eléctrica evita un cambio en su valor de potencial asociado, y **Electrodo auxiliar** ( $E_{Aux}$ ) o contraelectrodo, donde se lleva a cabo la reacción complementaria a la de interés, protegiendo al electrodo de referencia de cambios en su composición. De esta manera, la medida de potencial se realiza entre las terminales  $E_T - E_{Ref}$  y la de corriente entre los electrodos  $E_T - E_{Aux}$ .

Los equipos empleados en electroquímica consisten generalmente en celdas electrolíticas, controladas por aparatos electrónicos que permiten modular el potencial impuesto (potenciostato), o la corriente (galvanostato). Con ello es posible generar patrones

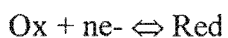
específicos de perturbación en la celda, los cuales generan respuestas propias. Estos experimentos pueden ser clasificados de acuerdo al esquema estímulo-sistema-respuesta [4], el cual es empleado por todas las técnicas de análisis instrumental conocidas.

#### *IV.2.2. Reacciones al electrodo en presencia de reacciones químicas acopladas*

No siempre ocurren reacciones químicas colaterales al proceso electroquímico, pero cuando éstas se presentan antes o después de la reacción de transferencia de carga, se denominan reacciones químicas acopladas. La determinación y estudio de la presencia y naturaleza de estas reacciones es de gran importancia, debido a que éstas pueden afectar de manera significativa los parámetros experimentales de la reacción en curso, como son la corriente límite y la corriente de pico en voltamperometría, los potenciales característicos de la reacción en curso (por ejemplo  $E_{1/2}$ ,  $E_p$ , etcétera), y los parámetros de reversibilidad (por ejemplo,  $I_{pa}/I_{pc}$ ). Además la identificación de las reacciones químicas acopladas nos permite dilucidar el mecanismo cinético del sistema en estudio [14].

En los casos donde la reacción de transferencia de carga está acoplada a reacciones homogéneas que involucran a las especies Ox o Red, es posible clasificar a estos procesos químicos, como anteriores o posteriores al proceso de transferencia de electrones.

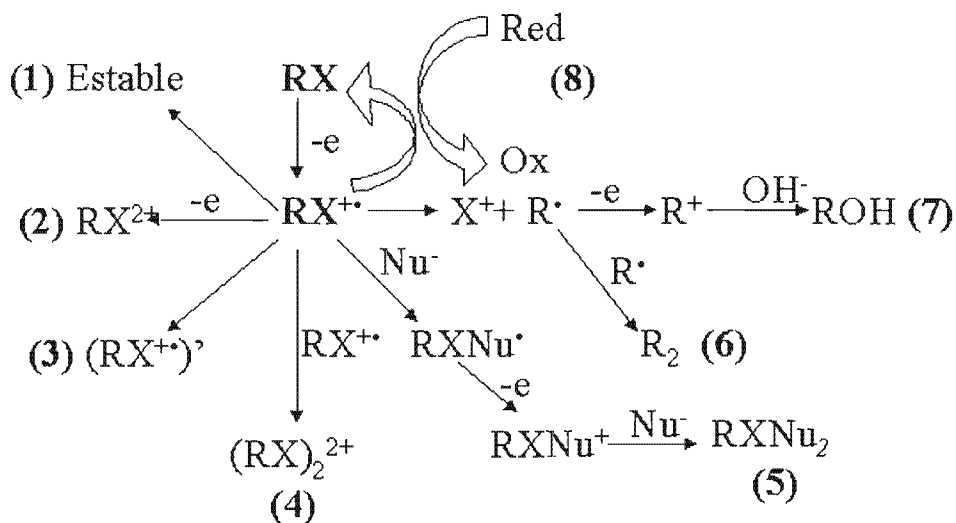
En una reacción electroquímica simple (Ecuación 1), es posible ejemplificar los efectos de estos procesos:



**Ecuación 1**

Existe la posibilidad de que la especie Ox no esté presente inicialmente en solución en una concentración apreciable, pero pueda ser producida durante el curso de la reacción electroquímica mediante una reacción química previa. Este mecanismo se conoce como *CE*, donde el orden respectivo de las reacciones química (*C*) y electroquímica (*E*) se indica en la nomenclatura. También es posible encontrar casos donde la especie Red no es estable y reacciona, siendo la reacción asociada a la descomposición de Red posterior a la reacción de transferencia electrónica, por lo que dicho mecanismo se conoce como *EC*.

El siguiente esquema muestra las principales rutas mecanísticas que se presentan en un proceso de oxidación:



Esquema 1. Rutas Generales de oxidación [4]

De acuerdo al esquema 1, las rutas generales presentes durante un proceso de oxidación son: (1) Producción de una especie estable, la cual puede ser un radical catión; (2) Pérdida de un segundo electrón (*EE*); (3) Re-arreglo de la molécula (*EC*); (4)

Dimerización ( $EC_2$ ) con la posibilidad de futuras reacciones de oligomerización y polimerización; (5) Reacción con un nucleófilo,  $Nu^-$  (por ejemplo una base de Lewis como  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ) para producir un radical seguido de una transferencia electrónica adicional dando origen a una reacción ( $ECEC$ ); (6) Pérdida del sustituyente,  $X^+$ , seguida de una dimerización ( $ECC_2$ ); (7) Pérdida del sustituyente,  $X^+$ , seguida de una segunda transferencia electrónica y una reacción con  $OH^-$  ( $ECEC$ ); (8) Reacción de transferencia electrónica con una especie no electroactiva (R) presente en la solución ( $EC'$ ). Donde RX es una especie orgánica, R puede ser un hidrocarburo y X representa a un sustituyente (por ejemplo., H, OH, Cl, Br,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $CO_2^-$ , etcétera).

Los efectos que tienen las reacciones químicas acopladas sobre los parámetros experimentales en el estudio de una reacción electroquímica se presentan a continuación:

a) Efecto sobre los parámetros primarios ( $i$ ,  $Q$ ,  $\tau$ , ...)

La magnitud en que se ve afectada la corriente límite de la reacción electroquímica original ( $Ox + ne \rightarrow Red$ ) por la reacción química acoplada, depende del tipo de mecanismo de reacción. Por ejemplo, para un mecanismo  $EC$ , el flujo de Ox al electrodo cambia debido a la presencia de la reacción acoplada, la cual confiere “irreversibilidad” al proceso. Sin embargo, este cambio es generalmente pequeño y sólo se pone de manifiesto al cambiar el tiempo de perturbación (por ejemplo. la velocidad de barrido de potencial en VC). Por otro lado, la corriente límite para una reacción catalítica ( $EC'$ ) se incrementará, porque Ox esta siendo regenerado continuamente por la reacción química posterior. La

magnitud de este incremento dependerá de la duración del experimento. Para experimentos con duración muy corta, la corriente límite estará cercana al valor de la reacción sin perturbar, ya que la reacción de regeneración no tendrá suficiente tiempo para regenerar Ox en cantidades apreciables. Para experimentos con larga duración, la corriente límite será mayor que la registrada en la reacción sin perturbar. Consideraciones similares aplican al caso de mecanismos *ECE*, excepto para el caso de experimentos con larga duración en los que se alcanzan grandes saltos de corriente límite.

b) Efecto sobre los potenciales característicos ( $E_{1/2}$ ,  $E_p$ , ...)

La manera en la que se ven afectados los valores de potencial de la reacción inicial no solo dependen del tipo de reacción química acoplada y de la duración del experimento, sino también de la reversibilidad de la transferencia electrónica. Por ejemplo, es posible considerar un mecanismo  $E_rC_i$  en el que la reacción al electrodo es reversible (sistema nernstiano) seguida de una reacción química irreversible. En todo momento el potencial del electrodo durante el experimento está dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(x=0)}{C_{Red}(x=0)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde la relación  $C_{Ox}(x=0)/C_{Red}(x=0)$  está determinada por las condiciones experimentales. El efecto de la reacción inicial es una disminución de  $C_{Red}(x=0)$  y

por lo tanto un incremento de  $C_{Ox}(x = 0)/C_{Red}(x = 0)$ . Así el potencial será más positivo en cualquier valor de corriente conforme avance la perturbación, y la onda se desplazará a potenciales más positivos. Para un mecanismo *EC* en donde la transferencia electrónica es totalmente irreversible, la reacción siguiente no causará cambios en los valores de potencial, porque la curva *i-E* no contiene términos que involucren a  $C_{Red}(x = 0)$ .

c) Efectos sobre los parámetros reversibles ( $I_{pa}/I_{pc}$ ,  $\tau_r/\tau_f$ , ...)

Los parámetros de reversibilidad son generalmente muy sensibles a perturbaciones por reacciones químicas. Por ejemplo, cuando se trata de un mecanismo  $E_rC_i$  para el caso de voltamperometría cíclica,  $I_{pa}/I_{pc}$  debe ser 1 en ausencia de perturbación (o en cronopotenciometría  $\tau_r/\tau_f$  debe ser 1/3). Un efecto similar se encontraría para una reacción catalítica ( $EC'$ ), donde no solamente disminuye la contribución de la reacción inversa, sino que los parámetros de la reacción en curso incrementan.



## V. PARTE EXPERIMENTAL

### V. 1. Determinaciones electroquímicas

Los compuestos estudiados (Figura 1) fueron proporcionados por la Dra. Patricia Guadarrama del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM).

El medio electrolítico utilizado consistió en una solución de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), en una concentración 0.1 M, disuelto en una mezcla 3:1 de acetonitrilo anhidro (Aldrich) y diclorometano (previamente secado con  $\text{CaH}_2$ ). El electrolito soporte fue secado a 80 °C durante la noche previa a su empleo. Para la realización de los experimentos electroquímicos se utilizó una celda convencional de tres electrodos, empleando como electrodos de trabajo un microelectrodo de platino, níquel (Bioanalytical Systems BAS, área: 0.033 cm<sup>2</sup>) y un microelectrodo de carbono vítreo (BAS, área: 0.06 cm<sup>2</sup>). Como contraelectrodo se utilizó una malla de platino (área: 0.66 cm<sup>2</sup>). El electrodo de trabajo correspondiente se limpió previamente a cada experimento voltamperométrico con acetona y papel absorbente.

Los valores de potencial se obtuvieron respecto a una referencia de Ag / 0.01 M  $\text{AgNO}_3$  separado del medio en estudio por una membrana de Vycor®, como electrolito soporte se utilizó 0.1M TBAP en acetonitrilo. Los potenciales reportados en este trabajo están referidos al par ferricinio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), de acuerdo a la recomendación de la IUPAC [15]. El potencial del par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  respecto al electrodo de referencia empleado fue de 0.25 V. La solución fue desoxigenada por 15 minutos y la celda se mantuvo bajo una

atmósfera de nitrógeno (grado 5, Praxair) durante cada experimento voltamperométrico. Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizó con un potencióstato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30, y los datos fueron analizados usando el software GPES versión 4.9 proporcionado por el fabricante del equipo. Se corrigió la caída óhmica (IR) posteriormente a cada experimento para eliminar este valor de los parámetros cinéticos obtenidos (ver Anexo 4), determinándose un valor promedio de  $R_u$  (resistencia no compensada) de 1308 Ohms.

## V.2. Metodología Teórica

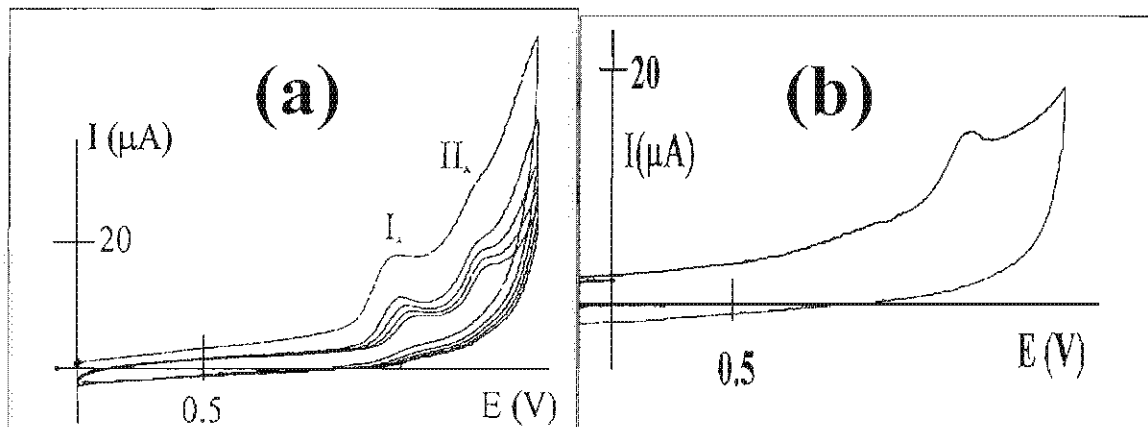
Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa Jaguar versión 4.2-73 [16] considerando los efectos de solvatación para obtener los potenciales de ionización adiabáticos. La geometría inicial fue generada por Chem3D y optimizada usando el método semiempírico PM3 (Parametric Model 3). Las energías de solvatación fueron obtenidas con el nivel de teoría B3LYP/6-311\*\*, usando un LACVP\* programado para los átomos de bromuro. Al acetonitrilo modelado como disolvente se le dio una constante dieléctrica de 38 y un radio de 2.18 Å. La interacción entre las moléculas y el disolvente fueron evaluadas con el programa Jaguar's Poisson-Boltzmann, en el cual el campo producido por la constante dieléctrica del disolvente fue programado para las cargas puntuales del disolvente. Estas cargas puntuales del disolvente le son dadas al SCF (Self- Consistent-Field), éste realiza un nuevo cálculo de la función de onda de las moléculas en el campo producido por el disolvente. Los potenciales de ionización adiabáticos en fase gas se determinaron utilizando el programa Gaussian 98 [16]. La optimización de la geometría se

realizó con PM3, los cálculos puntuales singulares fueron obtenidos con un nivel de teoría B3LYP/3-21(d).

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## VI.1. Estudio voltamperométrico de las propiedades de oxidación de diferentes moléculas oligoméricas.

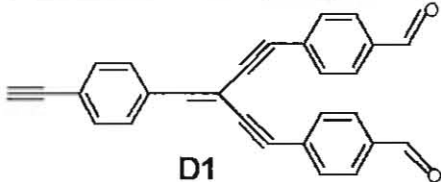
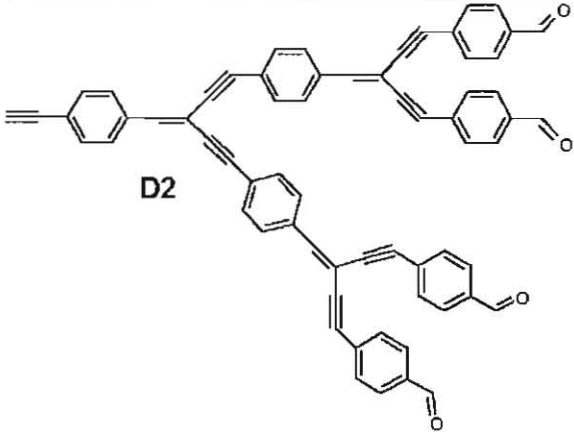
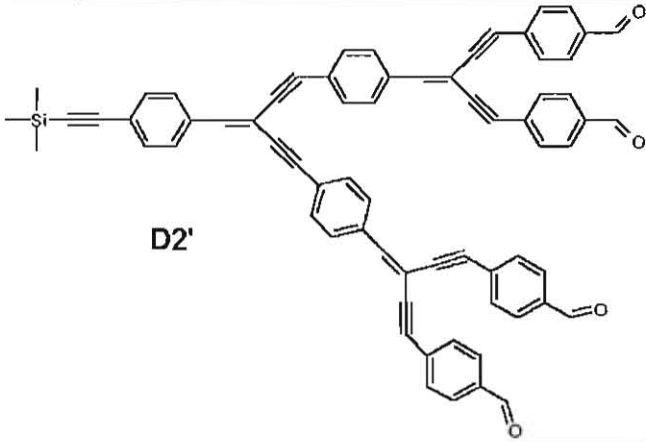
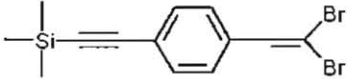
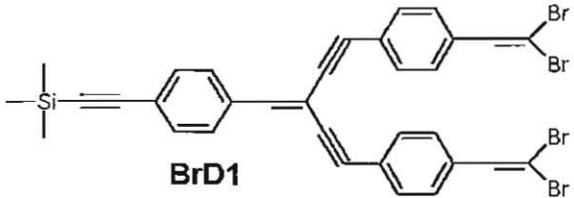
Se realizó un estudio voltamperométrico con oligómeros del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y formil-4-etinilestireno (Figura 3) [17], se observaron una serie de respuestas típicas de estos compuestos, los resultados de este estudio se presentan en la Figura 3.

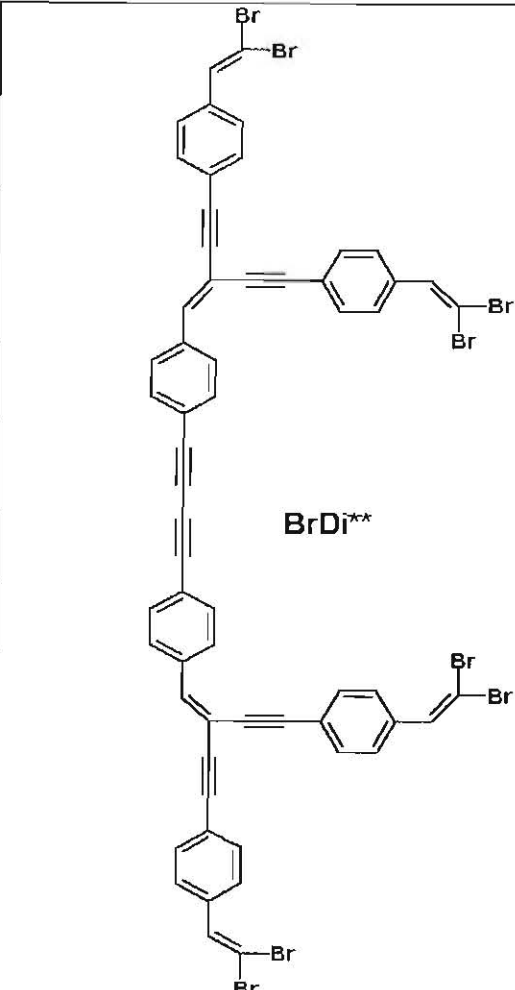


**Figura 3:** Voltamperogramas típicos en dirección anódica para un oligómero del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y del tipo formil-4-etinilestireno. (a) Oligómero **BrDI**; (b) Oligómero **DI**. Medio electrolítico: 0.1 M TBAP en mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1.  $E_T$ : microelectrodo de Pt ( $0.033 \text{ cm}^2$ ),  $E_{\text{Ref}}$ : Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en 0.1 M TBAP en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; EAux: malla de Pt. v:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Se muestran cinco ciclos voltamperométricos consecutivos para **BrDI**(a) y (b).

De los datos presentados en ese estudio se organizó una tabla (Tabla 1) con los valores de Potencial Anódico y Catódico para las moléculas estudiadas.

**Tabla 1.** Valores de potencial anódico obtenidos con los electrodos de Pt y CV para oligómeros del tipo formil-4-etinilestireno y  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno.

Oligómero	Epa *	
	Pt	CV
 <p><b>D1</b></p>	(Ia) 1.20	(Ia) 1.16
 <p><b>D2</b></p>	ND	(Ia) 1.14
 <p><b>D2'</b></p>	(Ia) 1.19	(Ia) 1.15
 <p><b>BrD0</b></p>	(Ia) 1.01 (IIa) 1.42	(Ia) ND (IIa) 1.42
 <p><b>BrD1</b></p>	(Ia) 1.00 (IIa) 1.33	(Ia) 1.00 (IIa) 1.29

 <p style="text-align: center;"><b>BrDi**</b></p>	(Ia)	(Ia)
	1.02	1.03
	(IIa)	(IIa)
	1.30	1.31

\*:  $V$  vs  $Ag/AgNO_3$  0.01 M en TBAP 0.1 M  $CH_3CN$

\*\* Dímero de BrDI sin  $Me_3Si$

ND: No determinado

Al comparar los resultados obtenidos es posible observar que para los oligómeros pertenecientes a la familia del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno en todos los casos presentaron dos señales anódicas principales, ejemplificadas por el voltamperograma de la Figura 3a, mientras que los oligómeros pertenecientes a la familia del formil-4-etinilestireno solo presentaron una señal anódica (Figura 3b), como la observada para el oligómero **D1**. Esto sugiere que el número de señales anódicas es una función del grupo terminal. Asimismo, el valor de potencial en que ocurre cada proceso electroquímico es independiente del material de electrodo empleado.

Debido a que hay otros aspectos en los que difieren estructuralmente los oligómeros estudiados además del grupo funcional terminal (varía el crecimiento generacional y no todos tienen un radical trimetilsilano en el extremo opuesto de la molécula) es necesario hacer algunas agrupaciones que resultan convenientes para entender mejor los resultados presentados en la Tabla 1.

La primera agrupación se realizó en función de la relación que hay entre el crecimiento generacional de los oligómeros que pertenecen a una misma familia y los valores de los parámetros voltamperométricos obtenidos con el electrodo de platino ( $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ).

El análisis comienza con los oligómeros **BrD0** y **BrD1** pertenecientes a la familia de oligómeros del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno. Analizando los resultados obtenidos para éstos oligómeros, se observa que el valor del primer potencial anódico de **BrD0** y **BrD1** disminuye conforme se incrementa el grado de crecimiento del oligómero, aunque no es significativa esta diferencia (10 mV), la misma tendencia se mantiene cuando se realiza la comparación entre los segundos potenciales anódicos, aunque en esta comparación se hace mas evidente la diferencia entre los valores de potencial (90 mV):

$$E_{pIa} \text{ BrD1: } 1.00 < E_{pIa} \text{ BrD0 } 1.01 \text{ V vs Ag/AgNO}_3 \text{ en CH}_3\text{CN}$$

$$E_{pIIa} \text{ BrD1: } 1.33 < E_{pIIa} \text{ BrD0 } 1.42 \text{ V vs Ag/AgNO}_3 \text{ en CH}_3\text{CN}$$

La misma relación ocurre cuando comparamos los únicos potenciales anódicos obtenidos con el electrodo de carbono vítreo para los oligómeros **D1** y **D2** (20 mV):

$$E_{\text{pla D2}}: 1.14 \text{ V} < E_{\text{pla D1}}: 1.16 \text{ V vs Ag/AgNO}_3 \text{ en CH}_3\text{CN}$$

Desafortunadamente, los resultados de ese estudio no abarcan en su totalidad a las diferentes generaciones oligoméricas (por ejemplo, faltan **BrD2** y **D0** que completan las familias mencionadas). Sin embargo, es posible ver que la tendencia es una disminución del valor de potencial anódico conforme se incrementa el tamaño del oligómero. Estas mismas tendencias se han informado al comparar los valores de potencial anódico con el grado de crecimiento para familias completas de oligómeros del tipo p-fenilen-vinileno alcoxilados [18]. Este efecto parece estar asociado al grado de conjugación del oligómero (mayor grado de crecimiento implica mayor conjugación y conlleva una disminución en el potencial anódico de la molécula). Este hecho también se ha informado para arenos policíclicos, donde el potencial anódico disminuye conforme aumenta el tamaño del areno ( $E_{\text{pla}} \text{ benceno} > E_{\text{pla}} \text{ naftaleno} > E_{\text{pla}} \text{ antraceno}$ ) [19].

Por otro lado al realizar el análisis de los oligómeros **D2'** y **BrDi\*\*** con los oligómeros de sus respectivas familias (del tipo formil-4-etinilestireno y  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno respectivamente) se observa lo siguiente que tanto el primer potencial anódico como el primer potencial catódico de **D2** y **D2'** (cuya diferencia estriba en la adición de un grupo trimetilsilano unido a un extremo del oligómero **D2'**) es prácticamente el mismo;

$$E_{\text{pla D2}} = 1.14 \text{ V y } E_{\text{pla D2}'} = 1.15 \text{ V vs Ag/AgNO}_3 \text{ en CH}_3\text{CN}$$



Esto indica que el radical trimetilsilano presente en **D2'** no tiene ningún efecto considerable sobre la electroactividad del sistema. La comparación entre los valores de los primeros potenciales anódicos de los oligómeros **BrDI** y **BrDi\*\*** (este último es un dímero del oligómero **BrDI'** que a diferencia de **BrDI** no tiene en su estructura trimetilsilano) muestra una mínima variación entre los valores obtenidos para ambos, sin embargo en este caso el potencial del primer pico anódico no sigue la tendencia antes mencionada ya que conforme crece la estructura el potencial se incrementa, aunque como se mencionó la variación es mínima, pero la tendencia que siguen los potenciales del segundo pico anódico para ambos oligómeros confirma la propuesta antes mencionada. Para el oligómero **BrDi\*\*** se observa nuevamente la presencia de dos señales catódicas, como las observadas para los miembros ya estudiados de la misma familia.

$$E_{p1a \text{ BrDI}} = 1.00 \text{ V y } E_{p1a \text{ BrDi**}} = 1.02 \text{ V vs Ag/AgNO}_3 \text{ en CH}_3\text{CN}$$

$$E_{p11a \text{ BrDI}} = 1.33 \text{ V y } E_{p11a \text{ BrDi**}} = 1.30 \text{ V vs Ag/AgNO}_3 \text{ en CH}_3\text{CN}$$

Esto confirma que el número de señales es indicativo del grupo terminal presente en la molécula y que el potencial de oxidación del segundo pico anódico para los oligómeros dibromovinilo terminales, es proporcional al tamaño del oligómero.

## VI. 2. Relaciones de energía libre $E_{pa}$ vs Potencial de Ionización para los oligómeros estudiados.

Una manera de validar las relaciones de potencial anódico en función del crecimiento generacional de los oligómeros estudiados consiste en correlacionar dichos parámetros con valores de potencial de ionización, de acuerdo a la relación de energía libre  $E_{pa} = f(PI)$  (Anexo 3). Desafortunadamente, la obtención experimental del potencial de ionización requiere procesos de alta energía, tales como mediciones de espectroscopia fotoelectrónica [20]. Sin embargo, es posible obtener mediante cálculos teóricos de alta precisión buenas determinaciones de valores de potencial de ionización. La obtención de cálculos de alta precisión es una tarea que requiere tiempos de cómputo muy elevados, por lo que no fue posible obtener toda la información para la familia completa de los oligómeros presentados en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se presentan los valores de Potencial de Ionización vertical en fase gas, adiabático en fase gas y adiabático corregido por efectos de disolvente para los oligómeros **D1**, **D2'**, **BrD0**, **BrD1** y **BrDi\*\***.

Tabla 2. Valores de Potencial de Ionización Vertical ( $PI_v$ ), Adiabático ( $PI_a$ ) y Adiabático en disolución de acetonitrilo ( $PI_{a(soln)}$ ), para oligómeros del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y formil-4-etinilestireno.

Oligómero	$PI_v^{(g)}$ <sup>(a)</sup> (eV)	$PI_a^{(g)}$ <sup>(a)</sup> (eV)	$PI_{a(soln)}$ <sup>(b)</sup> (eV)	$E_{pa}^{(c)}$ / V vs Ag/AgNO <sub>3</sub> en CH <sub>3</sub> CN
D1	7.07	6.71	ND	(Ia) 1.20
D2'	6.57	6.02	5.05	(Ia) 1.19
BrD0	7.66	7.25	5.68	(Ia) 1.01 (IIa) 1.42
BrD1	6.72	6.27	5.07	(Ia) 1.00 (IIa) 1.33
BrDi**	5.94	5.67	4.85	(Ia) 1.02 (IIa) 1.30

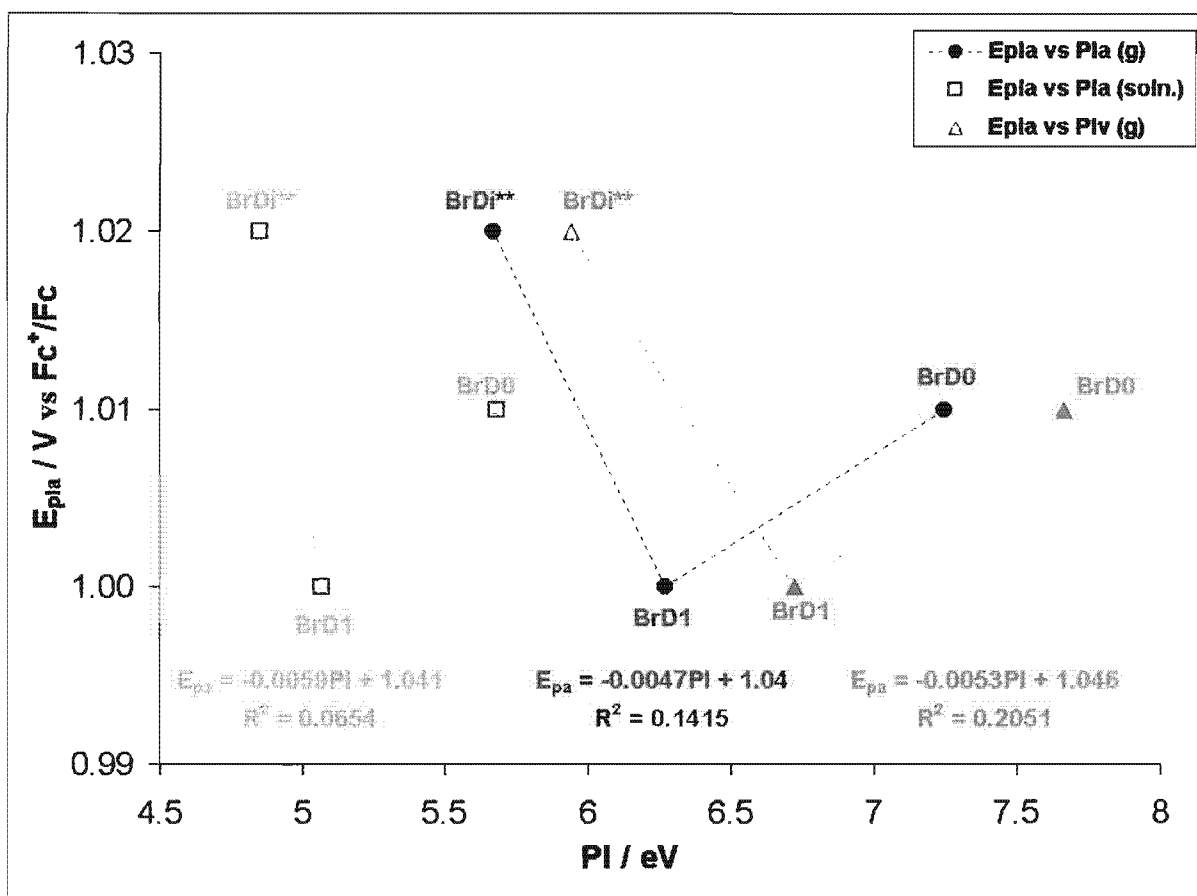
(a) Valores tomados de la referencia [21]

(b) Valores tomados de la referencia [22]

(c) Valores determinados utilizando un electrodo de platino

Es conveniente señalar que el cálculo de los potenciales de ionización incluye progresivamente situaciones más cercanas a la realidad. En primer término, se obtiene el potencial de ionización vertical, donde se desprecia el rearrreglo molecular que puede ocurrir al ionizar la molécula. El término de potencial de ionización adiabático representa una situación más real ya que considera el fenómeno de rearrreglo molecular, el cual puede ser importante en moléculas altamente conjugadas, ya que la redistribución electrónica del ión generado puede afectar la geometría. En último lugar se presentan los valores de potencial de ionización adiabático calculado en solución, donde se consideran aspectos de las interacciones del disolvente con la molécula bajo estudio. Los valores de potencial de ionización disminuyen progresivamente conforme se toman en cuenta estos efectos y se espera que la correlación entre los valores experimentales y los datos calculados también vaya mejorando progresivamente en la secuencia  $PI_{a(soln)} > PI_a > PI_v$ .

Una forma de observar gráficamente las relaciones existentes entre el crecimiento generacional, el potencial anódico y el potencial de ionización de los oligómeros en estudio es representar mediante una figura la relación entre estos parámetros. En la Figura 4 se presenta de forma esquemática la correlación obtenida entre el primer potencial anódico ( $E_{pla}$ ) de los oligómeros (**BrD0**, **BrD1** y **BrDi\*\***) pertenecientes a la familia del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y el potencial de ionización vertical en fase gas, potencial de ionización adiabático en fase gas y en fase solución..



**Figura 4:** Correlación entre el  $E_{pla}$  vs Potencial de Ionización (PI). (●)  $E_{pla}$  vs Potencial de ionización adiabático en fase gas, (◻)  $E_{pla}$  vs Potencial de ionización adiabático en fase solución, (▲)  $E_{pla}$  vs Potencial de ionización vertical en fase gas.

Como puede observarse no existe una buena correlación entre el primer potencial anódico y los potenciales de ionización reportados para estos oligómeros, así como tampoco hay una relación lineal entre el crecimiento generacional de los oligómeros y los potenciales anódicos de éstos. Sin embargo se observa que sí hay una relación entre el crecimiento generacional y el potencial de ionización en fase gas o en fase solución, conforme se incrementa el tamaño del oligómero, disminuyendo progresivamente dicho valor conforme se incrementa el tamaño de la molécula.

Los valores de potencial de oxidación del segundo pico anódico ( $E_{p11a}$ ) se compararon también con los valores de potencial de ionización calculados, dado que la tendencia para ambas series de datos es a disminuir conforme se incrementa el tamaño del oligómero. La Figura 5 muestra la tendencia obtenida.

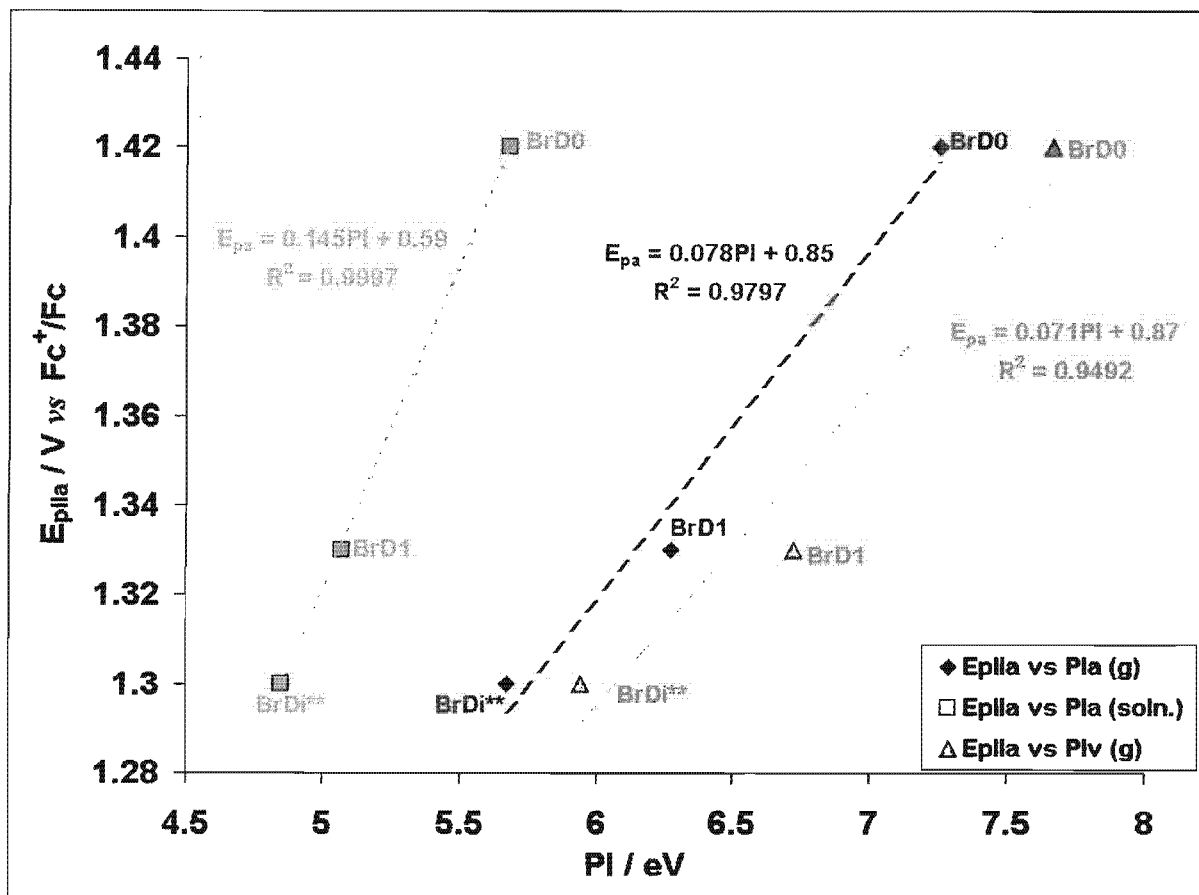


Figura 5: Correlación entre el  $E_{pIIa}$  vs Potencial de Ionización (PI). ( $\blacklozenge$ )  $E_{pIIa}$  vs Potencial de ionización adiabático en fase gas, ( $\square$ )  $E_{pIIa}$  vs Potencial de ionización adiabático en fase solución, ( $\blacktriangle$ )  $E_{pIIa}$  vs Potencial de ionización vertical en fase gas.

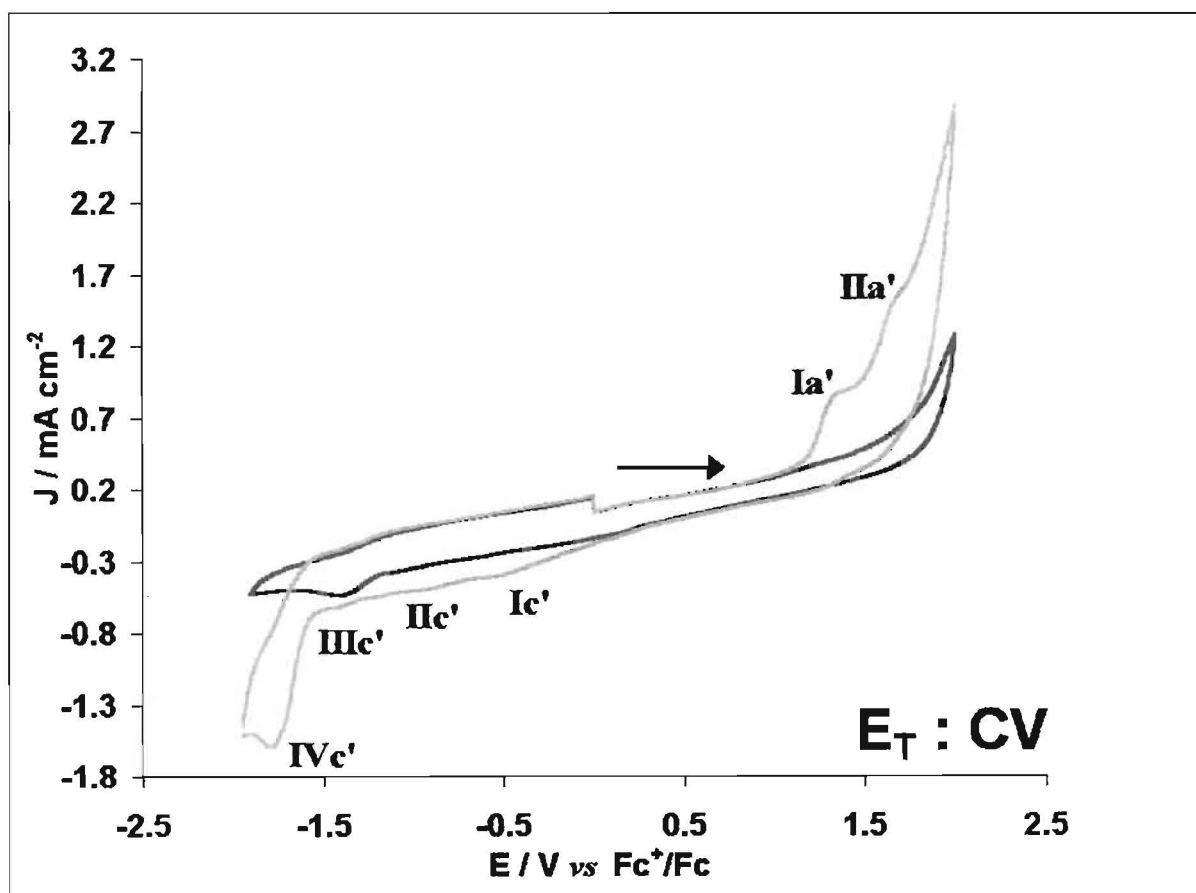
A diferencia de los resultados mostrados en la figura 4, es posible observar que hay una buena correlación entre el segundo potencial anódico y el potencial de ionización para los oligómeros  $BrD0$ ,  $BrD1$  y  $BrDi^{**}$ . Se observan cambios considerables entre los diferentes potenciales de ionización y estas variaciones afectan la magnitud de las pendientes para dichas rectas. Los valores de pendiente disminuyen en la secuencia  $PI_{v(g)} < PI_{a(g)} < PI_{a(soln)}$ . El Potencial de Ionización Vertical no representa físicamente una situación real, dado que cuando se ioniza la especie es de esperar que ocurra un cambio considerable en la estructura del oligómero, lo cual se comprobó en un estudio teórico [21].

Esto sugiere que la consideración de efectos de solvatación y reorganización molecular en su conjunto generan una mejor relación que considerar únicamente reorganización. Los cambios en ordenada al origen requieren del conocimiento de otros factores (función trabajo del sustrato, factores de solvatación y potencial de la referencia respecto al electrón en fase gas, etcétera), muchos de los cuales no se estudiaron experimentalmente y por tanto no se discuten.

Es de resaltar que la pendiente esperada para la relación de energía libre  $E_{p11a}$  vs Potencial de Ionización tendría un valor de 1 si se aplica la ecuación 9 (Anexo 3), la cual no es la situación experimental, ya que la pendiente es mucho menor. Esto sugiere que en los compuestos estudiados existen otros fenómenos asociados a la ionización (oxidación), de los oligómeros, lo cual puede estar alterando las relaciones de energía libre estudiadas y hacer que fallen para el primer potencial de oxidación.

## VI. 3. Estudio electroquímico sistemático del oligómero BrD1

Un estudio electroquímico sistemático de los fenómenos de oxidación de los compuestos  $\beta$ ,  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno permitirá obtener más información acerca de los procesos acoplados que se presentan en la oxidación de estos compuestos. Esta sugerencia no es casual, ya que la falta de reversibilidad electroquímica en los picos presentados en la Figura 2A también sugiere este hecho. Para iniciar este estudio se evaluó la respuesta voltamperométrica general del oligómero [23] en tres diferentes sustratos (CV, Ni y Pt). A continuación se presenta la respuesta obtenida al utilizar el electrodo de CV (Figura 6).



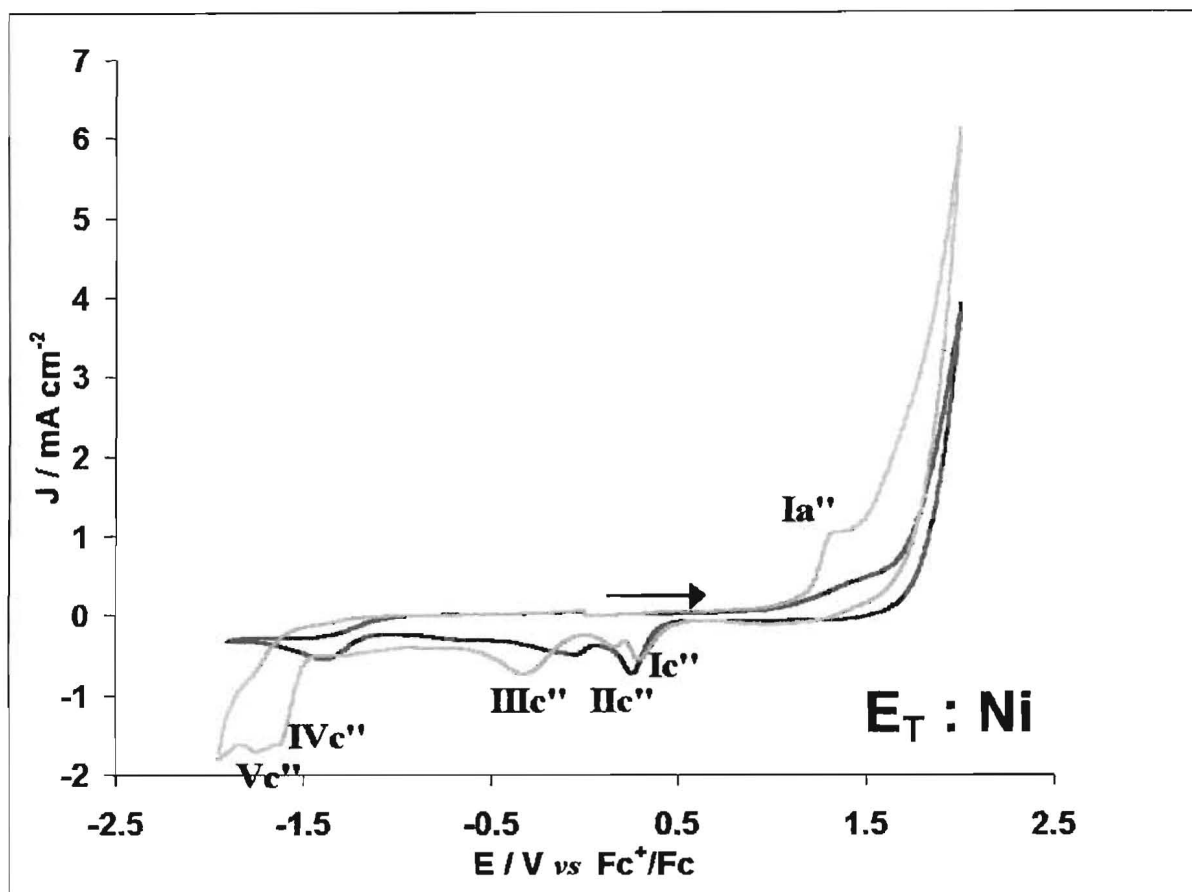
**Figura 6:** Voltamperograma típico en dirección anódica para el oligómero BrD1 (0.7 mM). Medio electrolítico: 0.1 M TBAP en mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1.  $E_T$ : CV,  $E_{\text{Ref}}$ : Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en 0.1 M TBAP en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $E_{\text{Aux}}$ : malla de Pt.  $v$ : 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Área del electrodo de trabajo 0.033  $\text{cm}^2$ . (—) medio de reacción, (—) oligómero BrD1.



El análisis voltamperométrico para este compuesto revela que en la región anódica solo se presentan las señales Ia' y IIa', las cuales corresponden a las previamente señaladas y son características del oligómero **BrDI** ya que no están presentes en el medio de reacción empleado. Estas señales carecen de señales de reducción asociadas de características reversibles, ya que al invertir la dirección del barrido de potencial no se observan dichos procesos.

Siguiendo la dirección del barrido se observa la presencia de cuatro señales catódicas Ic', IIc', IIIc' y IVc'. Aunque las señales Ic' y IIc' no se definen por completo es posible que estén asociadas con los procesos de oxidación que presenta el oligómero en estudio. La señal IIIc' por su parte, corresponde a una señal presentada por el medio de reacción, y es probable que este asociada a la reducción de oxígeno presente en éste. Finalmente la señal IVc' se asocia a la reducción del oligómero **BrDI**, aunque dicha señal es muy ancha y sugiere que esta compuesta del traslape de varias señales sucesivas. De esta manera se concluye que el oligómero en estudio presenta dos señales anódicas Ia y IIa, así como un grupo de señales catódicas Ic' y IIc' no muy bien definidas y IVc' bien definida.

En la Figura 7 se presenta la respuesta voltamperométrica del oligómero **BrDI** obtenida con el microelectrodo de níquel.

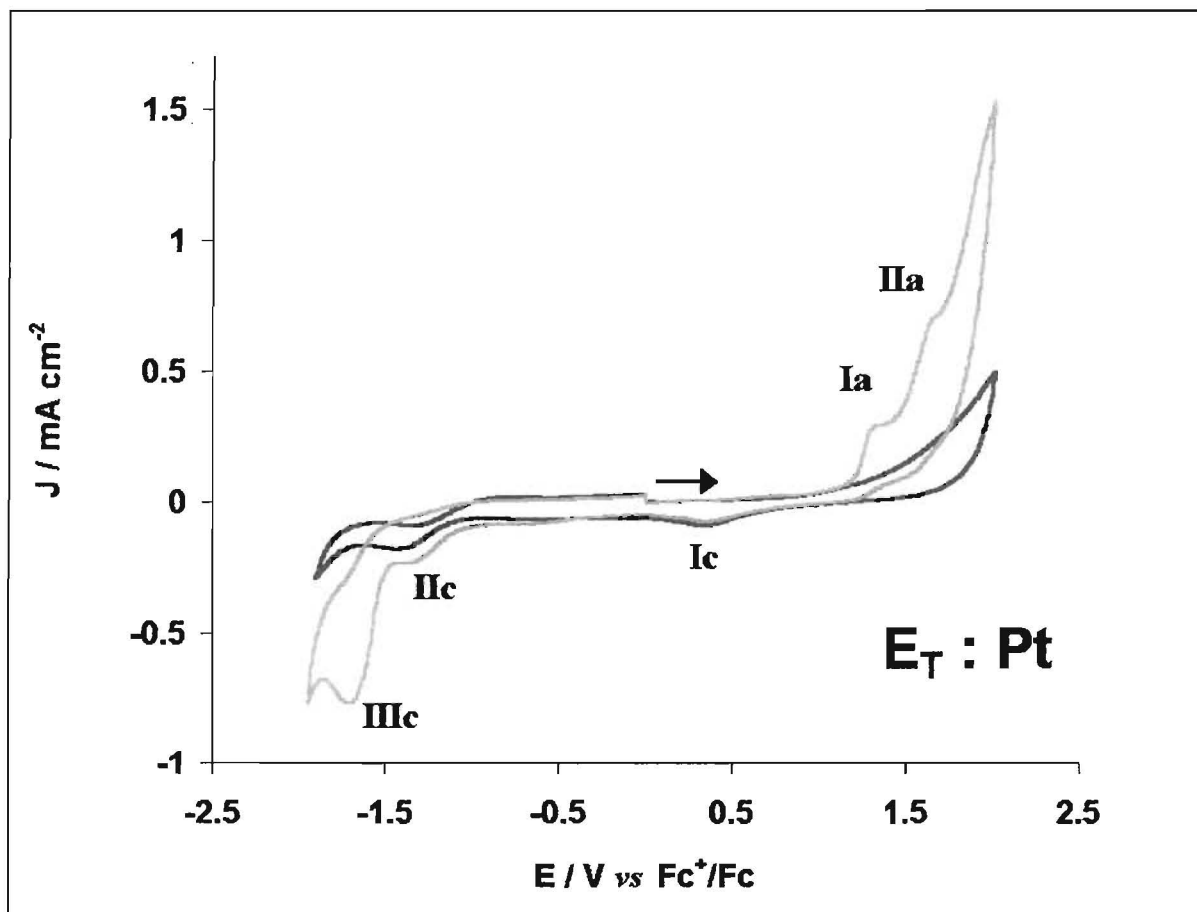


**Figura 7:** Voltamperograma típico en dirección anódica para el oligómero **BrD1** (0.7 mM). Medio electrolítico: 0.1 M TBAP en mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1.  $E_T$ : Ni,  $E_{\text{Ref}}$ : Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en 0.1 M TBAP en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $E_{\text{Aux}}$ : malla de Pt.  $v$ : 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Área del electrodo de trabajo 0.033  $\text{cm}^2$ . (—) medio de reacción, (—) oligómero **BrD1**.

El análisis voltamperométrico para el oligómero **BrD1** con el microelectrodo de níquel revela que en la región anódica solo se presenta una señal anódica ( $I_{a''}$ ), a diferencia de lo sucedido con el microelectrodo de CV. Sin embargo, esta señal se encuentra en el mismo valor de potencial que la primer señal anódica registrada por el sustrato anterior, y como dicha señal no se presenta en el voltamperograma del medio de reacción se asocia inequívocamente a la oxidación del oligómero **BrD1**. Nuevamente se observa que la señal carece de una señal de reducción asociada de características reversibles, ya que al invertir la dirección del barrido de potencial no se observa dicho proceso.

Siguiendo la dirección del barrido se observa la presencia de cinco señales catódicas  $I_{c''}$ ,  $II_{c''}$ ,  $III_{c''}$ ,  $IV_{c''}$  y  $V_{c''}$ . Debido a que en el medio de reacción se presentan al menos dos señales bien definidas que se encuentran en valores de potencial cercanos a los de las señales  $I_{c''}$ ,  $II_{c''}$  y  $III_{c''}$  no es concluyente asociar éstas a la reducción del oligómero en estudio. Sin embargo, es claro observar que las señales  $IV_{c''}$  y  $V_{c''}$  se asocian a la reducción del oligómero, ya que no se presentan en el medio de reacción. Estas señales se corresponden con la región de potencial asociada a la señal  $IV_{c'}$  registrada con el electrodo de carbón vítreo. Esto sugiere que efectivamente la señal  $IV_{c'}$  en CV está compuesta de varias señales, distinguibles al cambiar el material de electrodo. En conclusión, al utilizar el microelectrodo de níquel se observa una señal anódica correspondiente a la oxidación del oligómero **BrD1** y al menos dos señales catódicas correspondientes a la reducción del mismo.

Para concluir se presenta en la Figura 8 la respuesta voltamperométrica de **BrD1** obtenida con el microelectrodo de platino.

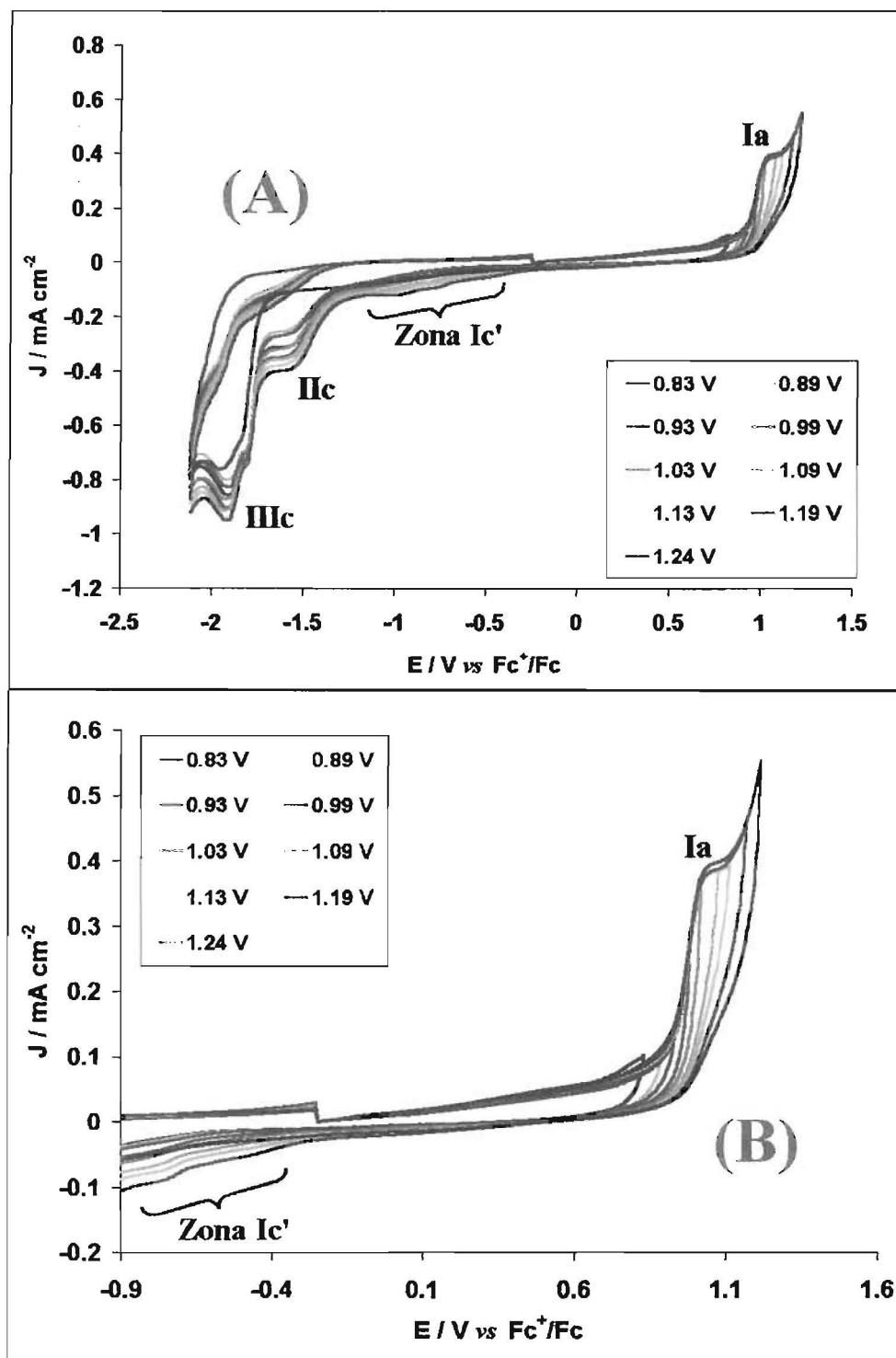


**Figura 8:** Voltamperograma típico en dirección anódica para el oligómero **BrD1** (0.7 mM). Medio electrolítico: 0.1 M TBAP en mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1.  $E_T$ : Pt,  $E_{\text{Ref}}$ : Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en 0.1 M TBAP en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $E_{\text{Aux}}$ : malla de Pt.  $\nu$ : 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Área del electrodo de trabajo 0.033  $\text{cm}^2$ . (—) medio de reacción, (---) oligómero **BrD1**.

El análisis voltamperométrico con el microelectrodo de platino para esta molécula revela que en la región anódica se presentan dos señales anódicas (Ia y IIa), las cuales corresponden a las previamente obtenidas con el microelectrodo de CV, nuevamente se deduce que estas son características de la oxidación del oligómero debido a que no están presentes en el medio de reacción empleado. Estas señales carecen de señales de reducción asociadas de características reversibles, ya que al invertir la dirección del barrido de potencial no se observan dichos procesos.

Siguiendo la dirección del barrido se observa la presencia de tres señales catódicas (Ic, IIc y IIIc), siendo las señales Ic y IIc correspondientes a procesos de reducción que ocurren en el medio electroquímico. La señal IIIc es la única que se asocia a la reducción del oligómero **BrD1**, debido a que no se presenta en el medio a diferencia de las antes mencionadas. De esta manera se concluye que el oligómero en estudio presenta dos señales anódicas Ia y IIa, así como un grupo de señales catódicas IIIc bien definidas.

Con este microelectrodo se realizó el estudio mecanístico de la oxidación del oligómero BrD1. Con objeto de comprender las asociaciones entre las señales anódicas y catódicas, se realizó un estudio variando el potencial de inversión en dirección anódica para los picos Ia y IIa. La Figura 9 presenta los resultados obtenidos.

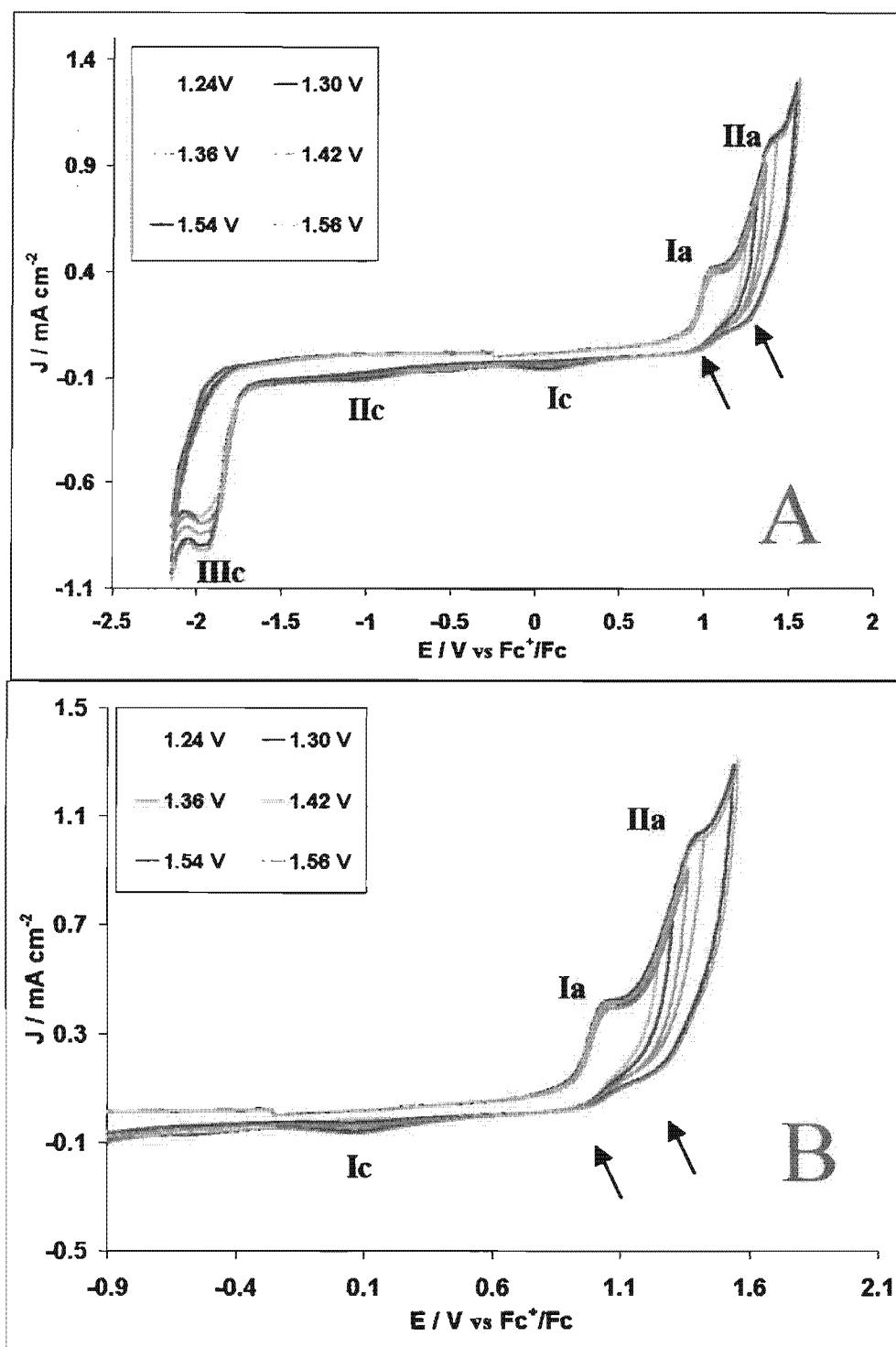


**Figura 9.** Voltamperogramas típicos para el oligómero II (0.7 mM), en diferentes condiciones de potencial de inversión en dirección anódica ( $E_{\lambda 1}$ ) obtenidos con un microelectrodo de platino ( $0.033 \text{ cm}^2$ ) en un medio con TBAP (electrolito soporte) 0.1M y acetonitrilo anhidro-diclorometano (3:1).  $v$ :  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . (A)  $E_{\lambda 2} = -2.1 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ ; (B) Detalle en la región comprendida entre -0.9 a 1.2 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$

De los voltamperogramas presentados en la Figura 9, es posible apreciar la ausencia de sistemas reversibles catódicos asociados a la señal anódica Ia. Sin embargo, es posible apreciar la presencia de un grupo de señales (Zona Ic') catódicas asociadas a la variación del potencial de inversión anódica para el pico Ia, lo que sugiere que dichas señales representan la reducción de los productos de la oxidación llevada a cabo en Ia. La señal IIc representa la reducción del oxígeno residual presente en el medio electrolítico, aunque se observan problemas de reproducibilidad en esta señal, ya que súbitamente desaparece después de invertir el potencial anódico en un valor de 1.19 V. Esto puede deberse a un cambio en las propiedades de la interfase para valores de potencial superiores a 1.19 V, lo que sugiere que uno de los productos de oxidación interactúa a nivel superficial con el sustrato metálico empleado. La señal IIIc es propia del oligómero utilizado y mantiene su comportamiento general como un grupo de señales muy cercanas entre sí, aunque sufre de problemas de reproducibilidad como la señal IIc.

Para apreciar mejor si es posible alcanzar la reducción reversible asociada a la oxidación Ia, se realizó el detalle presentado en la Figura 9B. No es posible de esta Figura distinguir el proceso reversible, aunque sí es notoria la formación de un hombro al invertir el potencial a valores progresivamente más altos y se observa mejor la dependencia de las señales en la Zona Ic' con la oxidación Ia.

Los resultados obtenidos al invertir el potencial de oxidación en la región cercana al pico IIa, se presentan en la Figura 10.

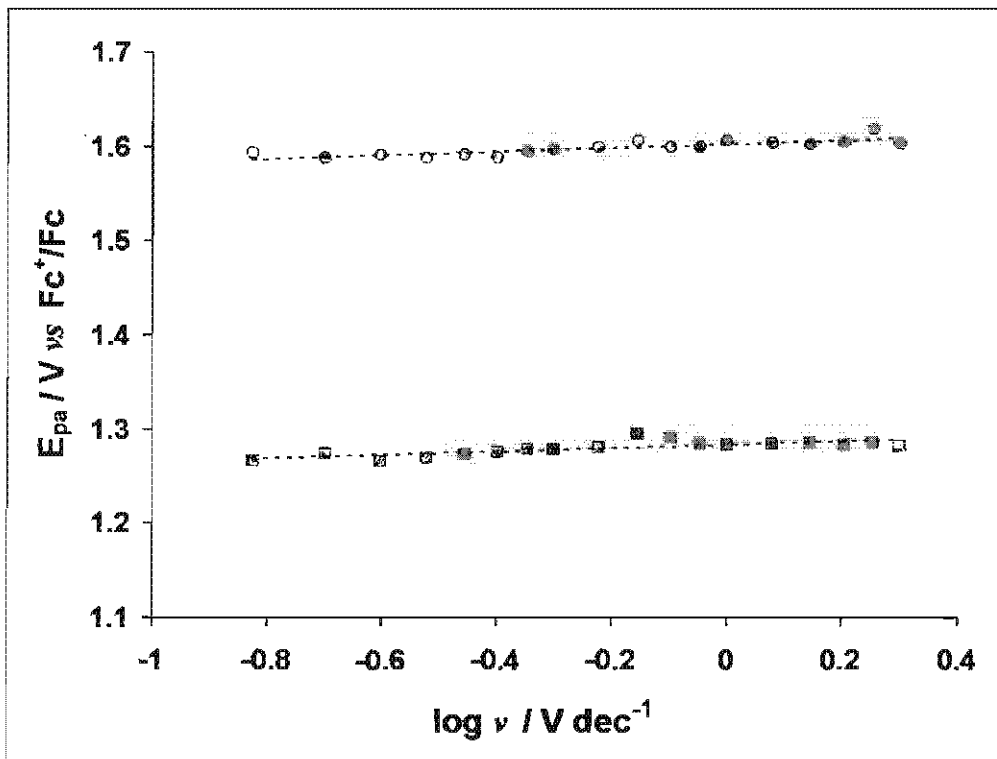


**Figura 10.** Voltamperogramas típicos para el oligómero II (0.7 mM), en diferentes condiciones de potencial de inversión en dirección anódica ( $E_{\lambda 1}$ ) en la región del pico IIa, obtenidos con un microelectrodo de platino ( $0.033\text{cm}^2$ ) en un medio con TBAP (electrolito soporte) 0.1M y acetonitrilo anhidro-diclorometano (3:1),  $\nu$   $100\text{ mVs}^{-1}$ . (A)  $E_{\lambda 2} = -2.1\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ ; (B) Detalle en la región comprendida entre  $-0.9$  a  $1.6\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ . Las flechas indican la presencia de hombros en los voltamperogramas.



De los voltamperogramas presentados en la figura 10 se observa que conforme se incrementa el potencial de inversión aparecen las señales  $I_c$  y  $II_c$  en la región catódica, estas parecen estar asociadas no a la reducción del oligómero **BrDI** sino a la reducción de productos oxidados pertenecientes al medio electrolítico, ya que la aparición de tales señales se hace más evidente al llegar a la barrera anódica. Sin embargo la señal  $III_c$  observada en la Figura 10A sí se asocia a la reducción del oligómero en estudio, debido a que se hace evidente el crecimiento de ésta al aumentar el potencial de inversión y mostrar la segunda señal anódica. Es notable también la presencia de dos hombros al invertir el potencial de oxidación lo cual es indicativo de posibles reacciones acopladas al sistema redox en estudio.

El análisis del potencial de pico ( $E_{pa}$ ) respecto al logaritmo de la velocidad de barrido de potencial (Figura 11) para los picos  $I_a$  y  $II_a$  del oligómero **BrDI**, muestra que los valores de  $E_{pa}$  se desplazan hacia valores de potencial más positivos para ambas señales, con una pendiente de 18 y 20 mV por década logarítmica de velocidad ( $V \text{ dec}^{-1}$ )



**Figura 11.** Variación del potencial de pico anódico del oligómero **BrD1** (0.7mM) vs el logaritmo de la velocidad de barrido de potencial ( $v$ ). (■) pico Ia ; (○) pico IIa. Los valores de las pendientes para ambos picos son  $m=18\text{mV dec}^{-1}$  y  $m=20\text{ mV dec}^{-1}$  respectivamente ( $m Fc = -2\text{ mV dec}^{-1}$ )

Este comportamiento indica que el cociente entre las concentraciones relativas de las especies Ox y Red se incrementa en la superficie del electrodo conforme aumenta la velocidad de barrido. Este cambio de relación indica, que a altas velocidades de barrido, la secuencia de la reacción electroquímica se aproxima a un mecanismo de baja estequiometría, como el que se reporta para mecanismos *EC* (Reacción de transferencia electrónica seguida de una reacción química) [14]. De acuerdo a la literatura el valor de la pendiente de la función  $E_{pa}$  vs  $\log v$  depende de los valores de las constantes de velocidad, tanto de la reacción electroquímica, como de las reacciones químicas acopladas. Para un mecanismo ideal del tipo *EC*, se espera una pendiente de aproximadamente  $30\text{ mV}/n$  por década de  $\log v$ . Los valores obtenidos para la pendiente son ligeramente inferiores a los esperados para el caso *EC* ideal, lo que sugiere que la reacción química acoplada no sigue

este comportamiento ideal, como ocurre para algunos mecanismos referidos por Savéant y colaboradores [24]. Aún así, la tendencia de la curva indica claramente una reacción acoplada posterior a la transferencia electrónica.

El estudio de la función corriente ( $I_{pa} \nu^{-1/2} C^{-1}$ ), para los picos  $I_A$  y  $II_A$ , muestra que ambas señales siguen comportamientos diferentes con la velocidad de barrido (Figura 12).

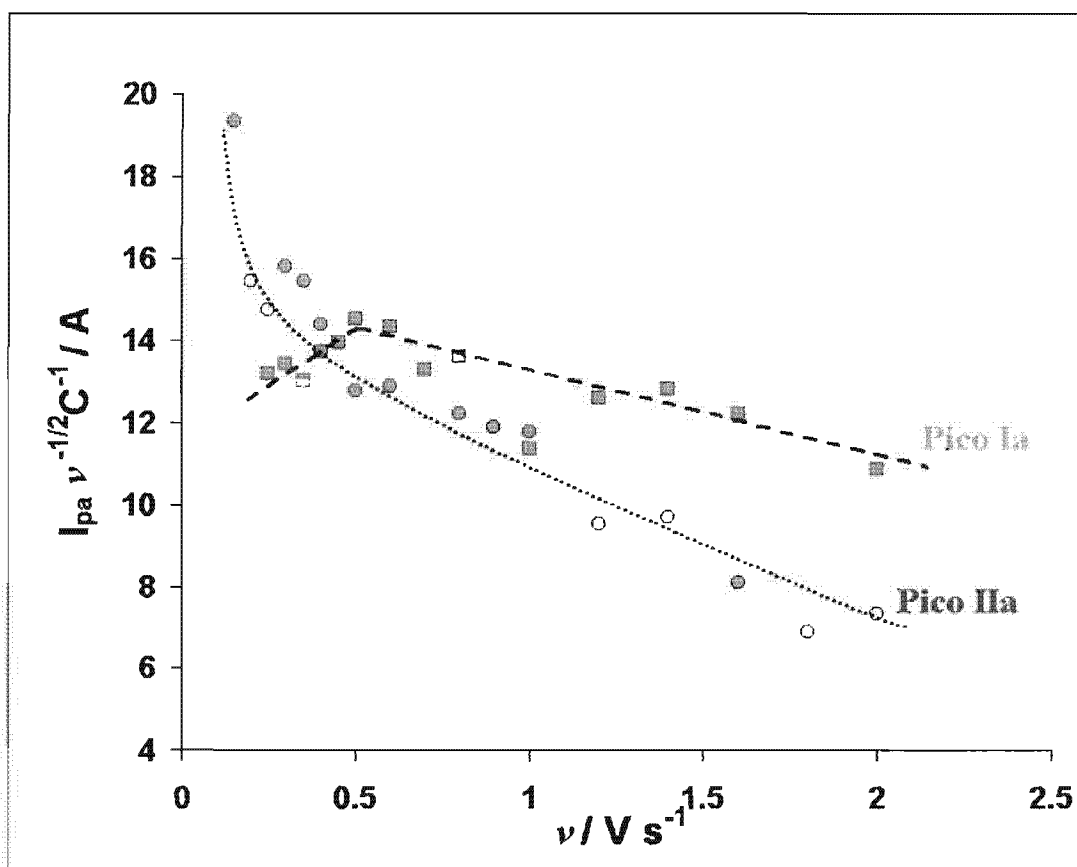


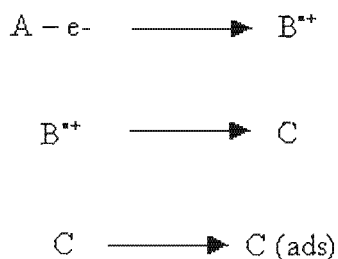
Figura 12. Variación de la función voltamperométrica ( $I_{pa} \nu^{-1/2} C^{-1}$ ) con la velocidad de barrido ( $V s^{-1}$ ) para ambos picos del oligómero II. (■) pico  $I_a$ ; (○) pico  $II_a$ . Las líneas indican las tendencias para cada señal. (-----) Pico  $I_a$ ; (.....) Pico  $II_a$

Para el pico  $I_a$ , la función se incrementa para velocidades de barrido menores a  $0.6 V s^{-1}$ , y después disminuye. En el caso del pico anódico  $II_a$ , esta función disminuye en todo

el intervalo de velocidades de barrido estudiado. El incremento lineal de los valores de la función corriente para el pico  $I_a$  es característico de una reacción de adsorción [25], y esta puede estar asociada a la composición química de la molécula o su alta deslocalización electrónica, como se ha reportado previamente para la preparación de electrodos [20]. Esto sugiere que la reacción electroquímica en su conjunto genera un producto que se adsorbe en la superficie del electrodo [4, 25]. Esta teoría se refuerza al comparar las intensidades relativas del pico  $I_a$  contra las del pico  $II_a$  ( $i_{pIa}/i_{pIIa}$ ), ya que al incrementar la concentración de la especie electroactiva esta relación se incrementa, lo que refuerza esta propuesta.

El comportamiento de la función corriente para el pico  $II_a$  está asociado a un mecanismo del tipo *EC*, ya que a bajas velocidades de barrido la función corriente es grande y disminuye con el incremento de la velocidad de barrido de potencial [14]. Este cambio está asociado a que el sistema se comporta más cercanamente a una transferencia electrónica reversible conforme se incrementa la velocidad de barrido, aunque en el intervalo seleccionado de velocidades de barrido no se observa la respuesta reversible.

Con estos datos experimentales para la oxidación del pico  $I_a$ , la ruta mecanística que se propone para la familia de oligómeros con grupo terminal dibromovinilo es la siguiente:



En donde se sugiere que uno de los productos de oxidación es quien se adsorbe en la superficie del electrodo. Una secuencia similar ocurriría en el caso del pico IIa, pero en esta señal de oxidación no se presenta un fenómeno adsorptivo. Sin embargo, la propuesta electroquímica no permite dilucidar adecuadamente la naturaleza química de los intermediarios B o C, por lo que es necesario referirnos a la literatura para obtener más información de esta estructura.

#### **VI. 4. Propuesta de oxidación de los oligómeros del tipo $\beta$ , $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno.**

En la literatura se ha informado de mecanismos de dehalogenación anódica asociados a oxidaciones de grupos R-X, donde X representa un halógeno. La secuencia que siguen está representada por [26]:



Esta reacción ha probado ser de utilidad en la síntesis mediada por carbocationes, ya que es una fuente de ellos ( $\text{R}^+$ ). Conviene destacar que un subproducto de esta secuencia es un átomo de bromo, el cual puede ser adsorbido a la superficie de sustratos metálicos. Otra propuesta sería considerar la adsorción del catión formado por la presencia del radical trimetilsilano en la molécula, característico para **BrD0** y **BrD1**. Sin embargo, la presencia de dos picos de oxidación para **BrDi\*\***, que no tiene dicho radical pone en duda esta propuesta.

Los factores de adsorción y reacción química acoplada no están presentes al realizar cálculos teóricos con estas moléculas, por lo que la correlación entre los potenciales de pico anódico  $I_a$  y los potenciales de ionización podrían mejorar si se tomaran en cuenta estos factores. Debido a que dicha correlación, como se mostró anteriormente es mala en comparación con la obtenida al correlacionar el pico  $II_a$  y el potencial de ionización, se cree que a pesar de que dichos factores pueden afectar a los dos procesos de oxidación que presentan el oligómero **BrD1**, éstos afectan de manera más significativa al primer proceso. Sin embargo es posible mejorar estas correlaciones si se incluyeran estos factores experimentales en cálculos teóricos posteriores. Las propuestas basadas en reacciones químicas como la presentada en la ecuación 3 se han validado por cálculos teóricos en la referencia [22]

## VII. CONCLUSIONES

En el estudio voltamperométrico realizado a oligómeros dendríticos del tipo  $\beta,\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y formil-4-etinilestireno, se observó que las respuestas voltamperométricas obtenidas para estas moléculas dependen del grupo funcional terminal que presentan en su estructura.

Tanto los factores de solvatación como los de rearrreglo molecular (*condiciones adiabáticas*) deben ser considerados en los modelos teóricos para obtener una mayor coincidencia entre los datos teóricos y los experimentales.

Se obtuvo una mejor correlación entre el segundo potencial anódico de oligómeros del tipo  $\beta$ ,  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno y los datos calculados para el potencial de ionización, que entre el primer pico anódico obtenidos para estas moléculas y el potencial de ionización, lo que sugirió la presencia de procesos químicos acoplados en las señales de oxidación de estas moléculas.

El estudio sistemático de un compuesto representativo de esta familia (**BrD1**), reveló que la respuesta del sistema depende del material de electrodo utilizado, por lo que en el proceso de oxidación de dichas moléculas ocurren reacciones sensibles a la superficie del sustrato metálico empleado.

Los potenciales de inversión del estudio voltamperométrico del oligómero **BrD1** mostraron la irreversibilidad del sistema y la presencia de posibles reacciones químicas acopladas a la oxidación de esta molécula. Esto se comprobó al realizar el análisis de la función voltamperométrica y la función  $E_p$  vs  $\log v$ .

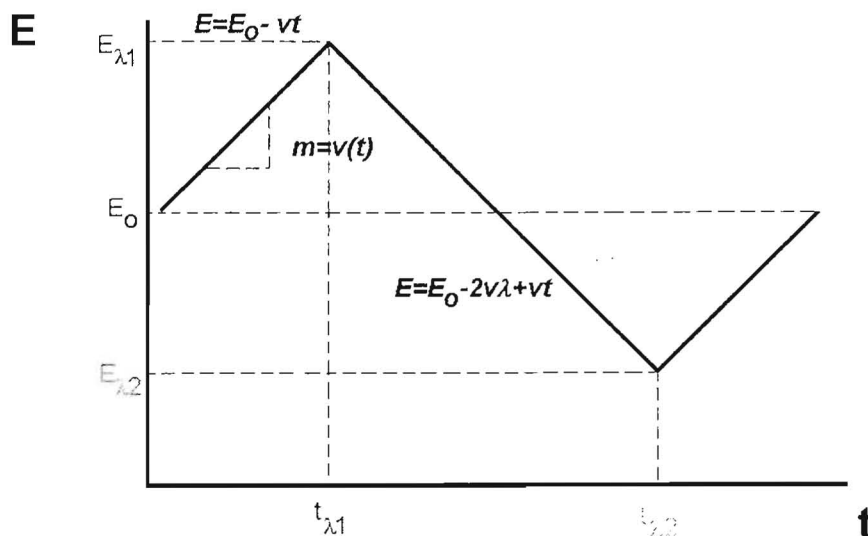
Se propuso un mecanismo de oxidación del tipo *EC* para el oligómero **BrD1** perteneciente a la familia de oligómeros del tipo  $\beta$ ,  $\beta$ -dibromo-4-etinilestireno, por lo que se propone que al tomar en cuenta dicha secuencia en cálculos teóricos permitirá una mejor descripción del fenómeno propuesto.



**ANEXO 1: VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC)**

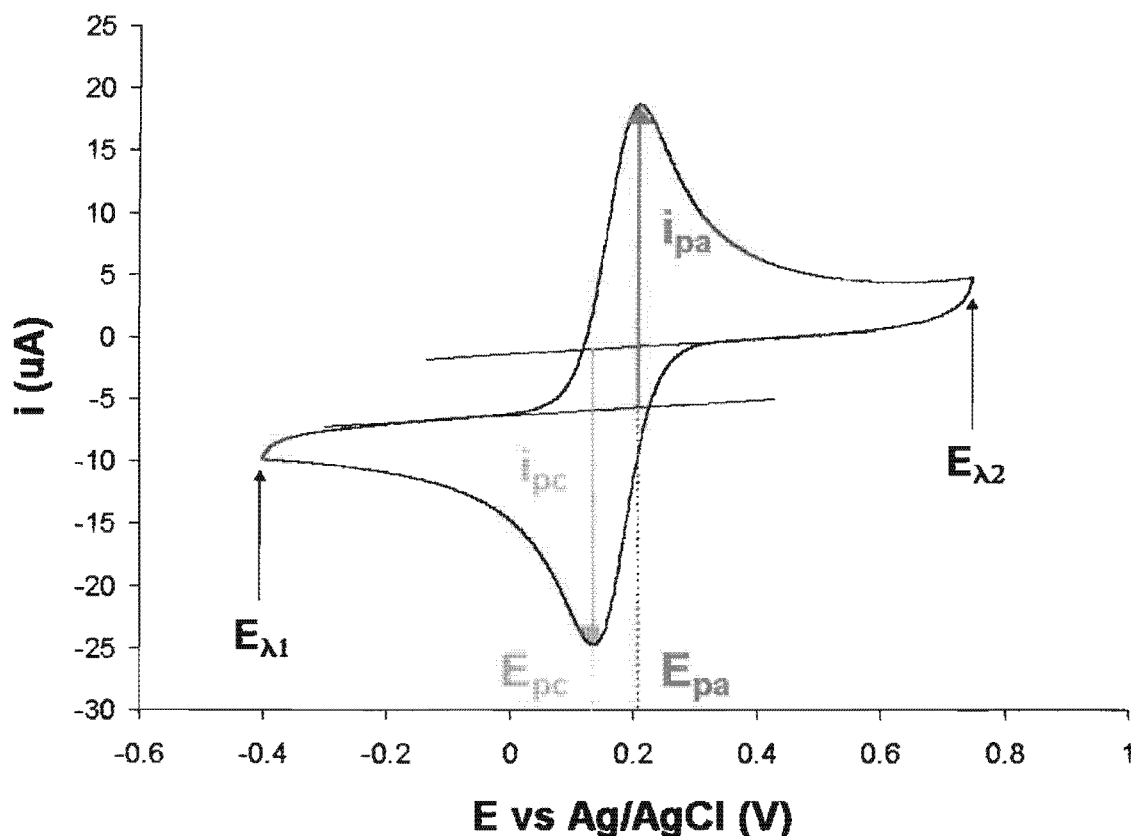
La voltamperometría de barrido de potencial triangular, generalmente conocida como voltamperometría cíclica, es una técnica muy popular en los estudios electroquímicos, ya que es de gran utilidad cuando se desea iniciar el estudio electroquímico de un sistema desconocido. Esta técnica se utiliza principalmente para caracterizar las propiedades electroquímicas de diferentes compuestos (“espectro electroquímico”), y también permite la dilucidación de mecanismos de reacción. La técnica consiste en la imposición de un potencial que varía linealmente con el tiempo y cuya dirección se invierte a un tiempo determinado ( $t_{\lambda}$ ), de acuerdo a la siguiente ecuación (Ec. 2).

$$E = E_0 - 2vt_{\lambda} + vt \quad \text{Ecuación 4}$$



**Figura 17.** Programa de perturbación empleado en la voltamperometría cíclica de barrido triangular de potencial.

La respuesta del sistema electroquímico a esta perturbación Figura 17, se manifiesta en cambios del valor de la corriente eléctrica y se presenta en forma de curvas Intensidad – Potencial denominadas voltamperogramas (Figura 18), donde la corriente generada aumenta progresivamente conforme se incrementa el potencial en una dirección determinada (anódica o catódica).



**Figura 18:** Respuesta del sistema electroquímico. Voltamperograma cíclico de Ferricianuro  $10^{-2}$  M en Nitrato de potasio 1M.  $E_T$ : Microelectrodo de Platino;  $E_{Ref}$ : ECS;  $E_{Aux}$ : Malla de platino. Velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Por lo regular, el potencial se hace variar en un intervalo tal que la dirección del barrido de potencial se invierte después de ocurrida alguna reacción electroquímica, con la finalidad de determinar:

- a) Si la especie formada en la interfase por la reacción de transferencia de carga es estable, o bien
- b) Si los intermediarios son estables y los productos formados son electroactivos.

Los parámetros experimentales particulares de la voltamperometría cíclica son los siguientes:

◇ Potenciales ( $E_0$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $E_{1/2}$ ,  $E_{p/2}$ ,  $E_\lambda$ )

◇ Velocidad de barrido de potencial

◇ Corrientes ( $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ )

Los potenciales de pico definen las reacciones que pueden ocurrir en la interfase. Generalmente, el experimento se inicia en un potencial en el cual no hay reacción al electrodo, y el barrido de potencial comienza en dirección positiva con respecto al potencial de inicio cuando se desean estudiar procesos de oxidación, y en dirección negativa cuando los procesos a estudiar son de reducción. La velocidad de barrido de potencial permite definir la escala de tiempo de las etapas que pueden ser detectadas por esta técnica.

Para un proceso reversible el potencial de pico puede relacionarse con el potencial de media onda a través de la ecuación 3:

$$E_p = E_{1/2} - 1.11 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{0.0285}{n} \quad \text{Ecuación 5}$$

Por otro lado, para sistemas irreversibles el potencial de pico de un proceso catódico se desplaza a potenciales más negativos, con incrementos en la velocidad de barrido, de 0.030V por década. Por analogía, el potencial de pico de un proceso anódico se desplaza a potenciales más positivos del mínimo valor. La característica más importante de un proceso totalmente irreversible en un voltamperograma cíclico es la ausencia de un pico reversible. Sin embargo, esto no necesariamente implica una transferencia electrónica irreversible ya que podría estar dada a una reacción química acoplada muy rápida.

Para procesos reversibles hay una relación entre los potenciales de pico tanto anódico como catódico, además de la expresión anterior, esta relación se muestra a continuación (ecuación 4):

$$|\Delta E_p| = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0.059}{n} \quad \text{Ecuación 6}$$

Otro parámetro importante de las curvas voltamperométricas es el potencial de medio pico,  $E_{p/2}$ , este es el potencial al cual la corriente registrada alcanza la mitad de su valor máximo. Para un proceso reversible  $E_{1/2}$  esta localizado entre  $E_p$  y  $E_{p/2}$  y estos últimos se relacionan mediante la ecuación 5:

$$E_{p/2} - E_p = \frac{0.057}{n} \quad \text{Ecuación 7}$$

En lo que respecta a el valor de corriente de pico ( $I_p$ ), éste esta regido por la ecuación de *Randles y Sevcik*, la cual es válida en sistemas que presentan un comportamiento reversible (Ecuación 6):

$$I_p = (2.69 \times 10^5)^{2/3} n^{2/3} AD^{1/2} \nu^{1/2} C_{ox} \quad \text{Ecuación 8}$$

Para procesos irreversibles,  $n$  se modifica por  $\alpha n_\alpha$ , en donde  $n_\alpha$  representa el número de electrones transferidos en la etapa más lenta del proceso y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia electrónico (normalmente con un valor entre 0.3 y 0.7).

Finalmente tenemos la función corriente, ( $I_p \nu^{-1/2} C^{-1}$ ) la cual provee información necesaria para obtener tanto procesos acoplados como estequiometría de las reacciones electroquímicas. En la literatura se encuentran reportadas tendencias de la función corriente, y de otros parámetros tales como  $\Delta E_{p/2} / \Delta \log \nu$ ,  $I_{pa} / I_{pc}$  todos graficados en función de la velocidad de barrido, para determinar la naturaleza de las reacciones electroquímicas y el tipo de mecanismo de reacción que ocurre. Todas estas relaciones como puede observarse se obtienen con los valores de los parámetros experimentales determinados con la técnica de voltamperometría cíclica.

## **ANEXO 2: PROGRAMAS PARA LA REALIZACIÓN DE CÁLCULOS TEÓRICOS**

De los diferentes criterios que se utilizan para describir un mecanismo de transformación química, uno de los más importantes es el criterio basado en la termodinámica; debido a que los cambios en la energía libre y en la entalpía en cada etapa de una reacción determinan su viabilidad. Una forma de estimar las energías de formación para una molécula es la utilización de un cálculo basado en un modelo mecánico cuántico.

Los programas para realizar cálculos mecanocuánticos tratan de resolver la ecuación de Schrodinger mediante métodos matriciales, para lo cual requieren valores determinados que describan las propiedades atómicas de los átomos constituyentes de una molécula en particular. Posteriormente, emplean una combinación lineal de orbitales atómicos para generar orbitales moleculares, con los cuales se obtiene una descripción más cercana a las propiedades de los enlaces químicos presentes en las moléculas.

Para moléculas poliatómicas, la presencia de varios núcleos hace más pesados los cálculos mecanocuánticos, que en el caso de las moléculas diatómicas. Esto es porque la función de onda electrónica de una molécula poliatómica depende de varios parámetros como son las distancias de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros de rotación en torno a enlaces simples. Un tratamiento teórico completo de este tipo de moléculas incluye el cálculo de la función de onda electrónica para un intervalo de cada uno de estos parámetros, mientras que la función de onda electrónica de una molécula diatómica solo depende de un parámetro (distancia internuclear).

Los cuatro métodos más importantes para calcular las propiedades moleculares son: los métodos *ab initio*, los métodos semiempíricos, el método del funcional de la densidad y el método de mecánica molecular.

El cálculo *ab initio* ( o de *primeros principios*) usa el Hamiltoniano completo, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales.

Los *métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos* usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular completo, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos *ab initio*.

El *método del funcional de la densidad* (DFT) no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular,  $\rho$ , y calcula la energía electrónica molecular a partir de  $\rho$ . Es decir que intenta calcular la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  y otras propiedades moleculares del mismo a partir de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0$ .

El *método de mecánica molecular* no es un método mecanocuántico, y no usa un operador Hamiltoniano o función de onda molecular. En lugar de eso, visualiza la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, y expresa la energía

molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace, y otros parámetros.

Entre los principales Programas de química cuántica ab initio que se utilizan actualmente tenemos los siguientes:

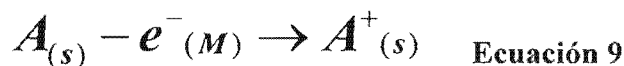
- a) Programa Gaussian : es un paquete de programas versátil, ampliamente usado, que incluye todos los métodos ab initio comunes, tales como Hartree-Fock, CI (interacción de configuraciones, útil en el cálculo de moléculas excitadas), MCSCF, funcional de la densidad, MP o CC (métodos que incluyen los efectos de correlación entre los electrones presentes en los orbitales de valencia de la molécula), y también incluye muchos métodos semiempíricos. Este programa optimiza la geometría, calcula frecuencias vibracionales, propiedades termodinámicas y constantes de apantallamiento RMN, busca estados de transición, calcula MEP, e incluye los efectos del disolvente.
- b) Programa GAMESS (sistema de estructura electrónica atómica y molecular general): es un programa ab initio con menos métodos de cálculo que el Gaussian, pero con la ventaja de ser libre.
- c) Programa Q-Chem: es un paquete ab initio que permite cálculos de moléculas grandes (varios cientos de átomos) y puede hacer Hartree-Fock, MP2, y cálculos del funcional de la densidad.
- d) Programa Jaguar: es un programa rápido que usa el método pseudoespectral y puede hacer cálculos HF, MP2, funcional de la densidad y GVB.
- e) Programa ACES II: está diseñado para llevar a cabo cálculos CC y MP.



- f) Programa Turbomole: es un programa que usa totalmente la simetría molecular.
- g) Programa CADPAC: es un programa ab initio que contiene Hartree-Fock, funcional de la densidad y los métodos de correlación comúnmente usados.

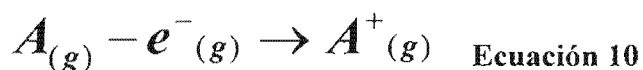
**ANEXO 3: RELACIÓN DE ENERGÍA LIBRE ENTRE POTENCIAL DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICO Y POTENCIAL DE IONIZACIÓN**

Una manera sistemática de asociar los cambios en energía para procesos electroquímicos con los cambios de energía que ocurren en procesos químicos similares en el sistema bajo estudio, consiste en relacionar las energías de oxidación, representadas por los valores de potencial electroquímico ( $E^0$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pa/2}$ , por ejemplo), y la energía de una reacción similar a la que se estudia electroquímicamente. Por ejemplo, el proceso de oxidación electroquímica de una especie A en solución, está representado por la siguiente ecuación química (ecuación 7):



Donde (s) indica que la especie está en solución y (M) que el electrón proviene de un sustrato no solvatado. La energía asociada a este proceso en condiciones termodinámicas es el potencial estándar del par redox ( $E^0$ ).

Análogamente a este proceso existe una reacción química en fase gas donde se sustrae un electrón de la especie A para formar una especie cargada (ecuación 8):



En este caso, las especies participantes están en fase gas y la energía libre asociada a este proceso se conoce como Potencial de Ionización (PI). Vernon D. Parker [19] demostró que es posible relacionar ambos valores energéticos. La expresión resultante se presenta en la ecuación 9:

$$E_{ox} = PI - \phi + (\Delta G_{solv})^+ + \text{constante} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde  $\phi$  es un término de corrección constante que representa la función trabajo de los electrones en la fase sólida;  $(\Delta G_{solv})^+$  es la energía libre de solvatación del catión  $A^+$  y el término constante se refiere al potencial del electrón en fase gas (escala absoluta de potenciales). Una aproximación a estos valores puede obtenerse mediante el teorema de Koopmans, donde la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) es prácticamente el valor del potencial de ionización para la molécula estudiada. Sin embargo, la aproximación no es precisa, ya que no considera los efectos de reorganización estructurales y electrónicos que sufre el sistema al ionizarse [27].

El cálculo exacto del potencial de ionización involucra una serie de pasos:

- 1) Obtención de la geometría optimizada de la especie a oxidar (A)
- 2) Cálculo de la energía del sistema en dichas condiciones geométricas
- 3) Obtención de la geometría optimizada de la especie generada en la oxidación ( $A^+$ )
- 4) Cálculo de la energía de la especie oxidada en dicha geometría

- 5) Realizar la diferencia entre los valores de energía de la especie  $A^+$  y la especie A.

El valor obtenido se conoce como Potencial de Ionización Adiabático ( $PI_a$ ). Una aproximación comúnmente empleada en la literatura consiste en omitir el paso tres y suponer que la geometría del sistema no cambia significativamente durante el proceso de oxidación. La energía obtenida para el proceso así realizado se conoce como Potencial de Ionización Vertical ( $PI_v$ ). Cuando además de considerar el cambio de la geometría de la especie oxidada se considera el efecto que tienen el disolvente en el que se encuentra dicha especie, el potencial de ionización se denomina potencial de ionización adiabático en fase solución ( $PI_{a (soln.)}$ ).

#### **ANEXO 4: COMPENSACIÓN DE LA CAÍDA OHMICA**

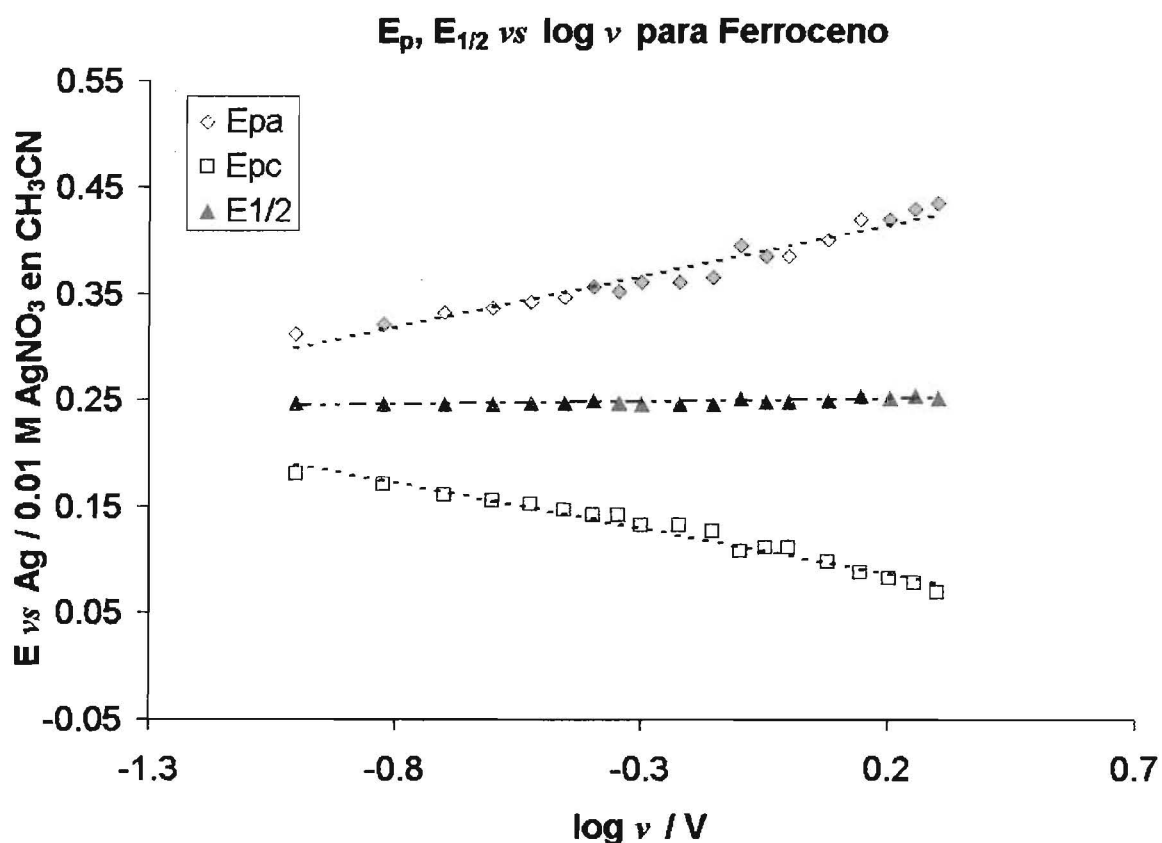
La compensación de la caída óhmica ( $IR_u$ ) es uno de los parámetros más importantes para la obtención de valores experimentales de potencial de electrodo útiles en el estudio de la cinética de transferencia de carga.

El efecto de la caída óhmica es el desplazamiento del potencial aplicado de la celda en un valor fijo dependiente de la resistencia no compensada ( $R_u$ ), respecto al valor real que el usuario quiere aplicar (ecuación 7).

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{real}} + IR_u \quad \text{Ecuación 12}$$

Existen diferentes metodologías útiles para el cálculo de  $R_u$  con las cuales puede llevarse a cabo la compensación electrónicamente durante el experimento (métodos de retroalimentación positiva [28]). Sin embargo, dichos métodos pierden utilidad cuando la distancia entre el electrodo de trabajo y el de referencia se hace mayor a un cierto valor, por lo que es necesario calcular  $R_u$  por otros métodos.

En este trabajo se empleó un método numérico para el cálculo de  $R_u$ , basado en la respuesta voltamperométrica de Ferroceno (Fc), en el medio de reacción empleado (mezcla acetonitrilo: diclorometano 3:1), con objeto de observar los cambios en la respuesta voltamperométrica. Los resultados obtenidos para los valores de potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), pico catódico ( $E_{pc}$ ) y media onda ( $E_{1/2}$ ), se muestran en la Figura 19.



**Figura 19.** Variaciones de potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), pico catódico ( $E_{pc}$ ) y de media onda ( $E_{1/2}$ ) vs la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de 0.001 M Ferroceno en 0.1 M TBAP acetonitrilo:diclorometano 3:1. ET: microelectrodo de platino (A: 0.033 cm<sup>2</sup>). Pendientes obtenidas  $E_{pa}$  (◇) 0.097 mV dec<sup>-1</sup>;  $E_{pc}$  (□) -0.086 mV dec<sup>-1</sup>;  $E_{1/2}$  (▲) 0.005 mV dec<sup>-1</sup>.

Las funciones obtenidas muestran que los valores de potencial de pico, tanto anódicos como catódicos, se desplazan en una magnitud considerable, mayor a la esperada para este compuesto. Estas variaciones son causadas por la caída óhmica y para compensarlas es necesario estimar el valor de  $R_u$  en la celda de estudio. De la misma Figura 19 es posible apreciar que el valor de  $E_{1/2}$  prácticamente no se modifica en el intervalo de velocidades estudiado, ya que su razón de cambio es muy pequeña. Esto sugiere que los efectos de caída óhmica se compensan para este valor y podemos estimarlo como referencia para determinar  $R_u$ .

Para hacer esta estimación es necesario suponer que los términos  $IR_u$  son siempre aditivos a los potenciales esperados (reales) del electrodo. Así, es posible construir una relación funcional entre los valores respectivos de  $E_{1/2}$  y  $E_{pa}$ , dado que esta relación tiene un valor fijo para un sistema de transferencia de carga rápido de 28.5 mV (Ec. 3). Así, con a los datos experimentales de  $E_{pa}$  se le restan los valores de  $E_{1/2}$  y el factor de 28.5 mV, lo que debería originar un valor de cero. Cualquier otra diferencia experimental estará asociada a la caída óhmica del sistema y para obtenerla se parametriza el factor de potenciales descrito respecto a la corriente de pico anódica, generándose el siguiente gráfico (Figura 20)

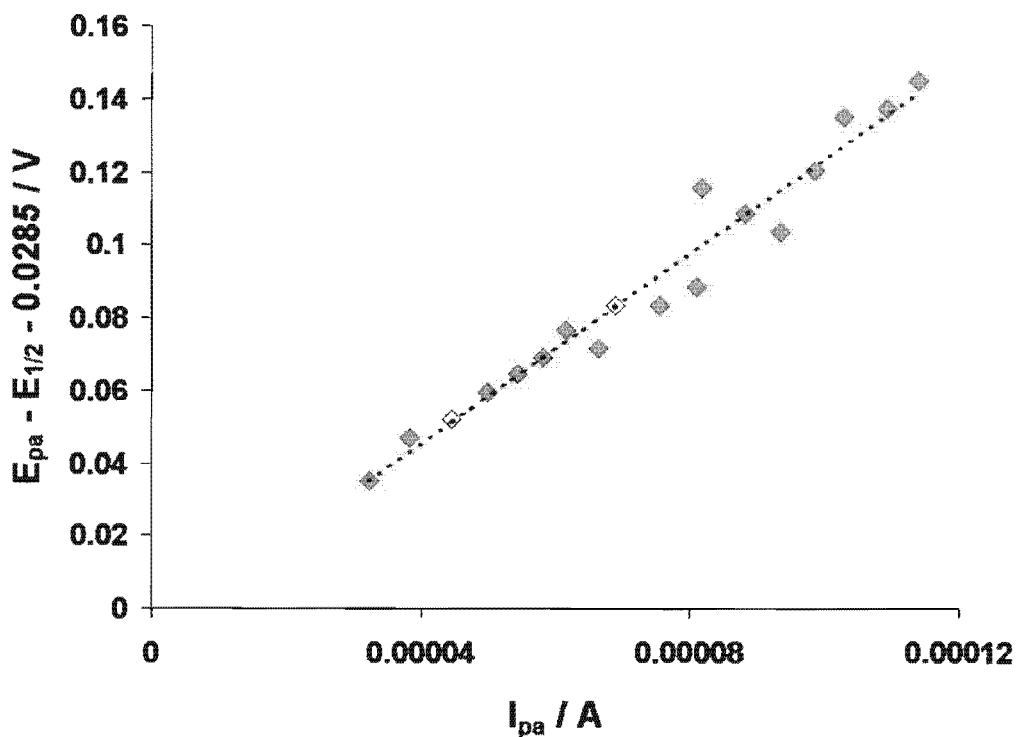
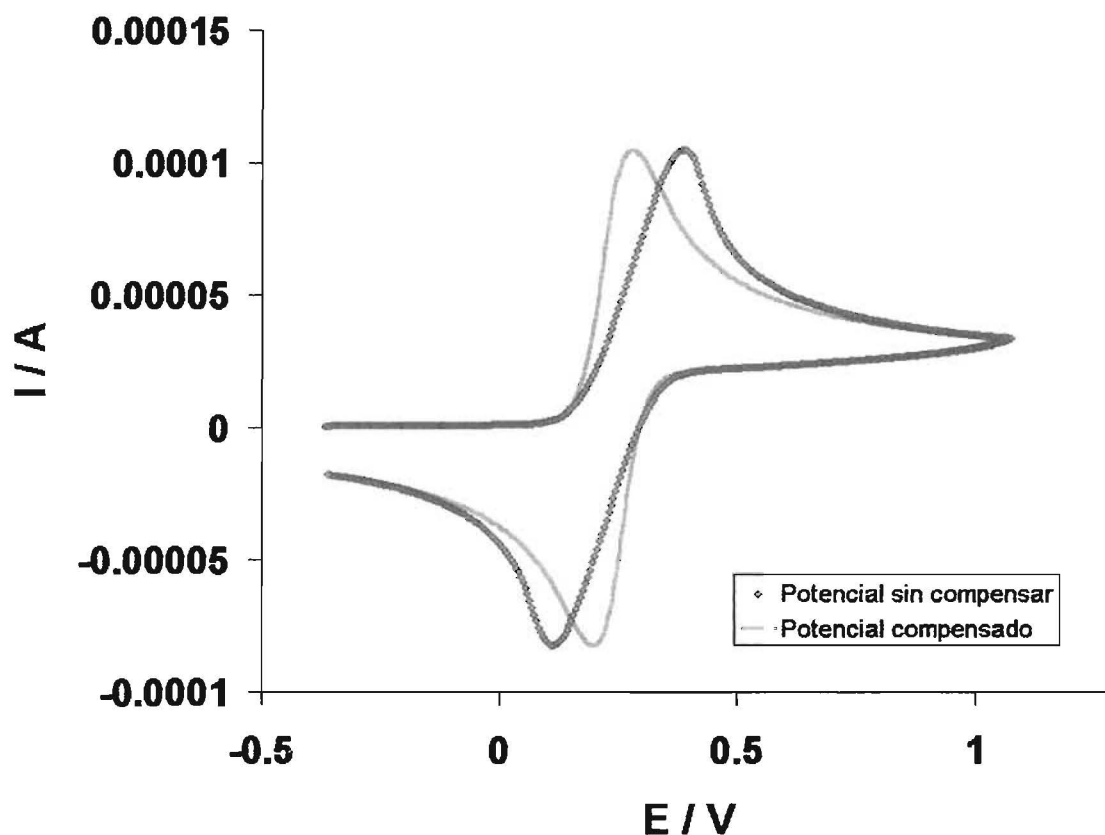


Figura 20. Relación funcional  $E_{pa} - E_{1/2} - 0.0285$  vs la corriente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) para 0.001 M Ferroceno en 0.1M TBAP acetonitrilo:diclorometano 3:1. La pendiente obtenida es de 1308 Ohms ( $R_u$ ).

Una manera de validar la utilidad de este valor es comparando los voltamperogramas obtenidos de Fc considerando el factor de compensación. La Figura 21 presenta los voltamperogramas descritos.



**Figura 21.** Efecto de la compensación de la caída óhmica en los voltamperogramas de 0.001 M Fc en 0.1M TBAP acetonitrilo:diclorometano 3:1.  $E_r$ : microelectrodo de platino ( $A: 0.033 \text{ cm}^2$ ),  $E_{\text{Ref}}$ : Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en acetonitrilo.  $v$ :  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ .

Es notable el efecto de compensación de caída óhmica que este método ofrece. El alto valor de resistencia a compensar sugiere que las propiedades conductoras del medio son muy bajas, aunque dicho factor presenta una buena corrección para la obtención de valores de potencial de pico de utilidad en las determinaciones cinéticas presentadas.



---

## XI. REFERENCIAS

- 1 (a) Jiang DL, Aida TM, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; 120: 10895-10901; (b) Bao Z, Amundson KR, Lovinge AJ. *Macromolecules* **1998**; 31: 8647-8649; (c) Malenfant PRL, Groenendaal L, Frechet JMJ. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; 120: 10990-10991.
- 2 Millar L, Duan R, Tully D, Tomalia D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**; 119: 1005-1010.
- 3 Tomiok N, Takasu D, Takashi D, Aida T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**; 37: 1531.
- 4 Bard A. J. , Faulkner L. R. , *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd edition. John Wiley and sons, USA, **2001**.
- 5 Müllen K, Wegner G. "*Electronic Materials: The Oligomer Approach*".
- 6 Fomina L, Guadarrama P, Fomine S, Salcedo R, Ogawa T. *Polymer* **1998**; 39: 2629-635.
- 7 Kaifer A, Gómez-Kaifer M. *Supramolecular Electrochemistry*. Wiley-VCH: New Cork, **1999**.
- 8 Bryce MR, Devonport W, Moore AJ. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**; 33: 1761-1763.
- 9 Alonso B, Morán M, Casado CM, Lobote F, Losada J, Cuadrado I. *Chem. Mater.* **1995**; 7: 1440-1442
- 10 (a) Dandliker PJ, Diederich F, Gross M, Knobler CB, Louati A, Stanford EM. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**; **33**: 1739-1742; (b) Dandliker PJ, Diederich F, Zingg A, Gisselbrecht JP, Gross M, Louati A, Sanford EM. *Helv. Chim. Acta* **1997**; 80: 1773-1801.
- 11 Sánchez Batanero P. "*Química electroanalítica: fundamentos y aplicaciones*". Alambra: España, **1981**.

- 12 Trasatti, S. "The electrode potential" en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol 1. "The double layer". Ed. J. O'M. Bockris, Brian E. Conway, Ernest Yeager, Ed. New York : Plenum, 1980
- 13 Frontana Vázquez C. *Tesis de grado. Licenciado en Química, Electroquímica Analítica.* 2001, UNAM. pp 13-15.
- 14 Nicholson R. S., Shain, I., *Anal. Chem.* 1964, 36, 706-723
- 15 Gritzner G, Küta J. *Pure Appl. Chem.* 1984; 4: 462-466
- 16 Jaguar 4.2. Schrodinger: Portland, OR, 2000
- 17 Comunicación personal del Q. Carlos Eduardo Frontana Vázquez
- 18 Ndayikengurukiye, H., Jacobs, S., Tachelet, W., Van Der Looy, J., Pollaris, A., Geise, H.J., Claeys, M., Kauffmann, J.M., Janietz, S. *Tetrahedron*, 1997; 53 : 13811-13828
- 19 Parker, V. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 98-103
- 20 Kebarle, P., Chowdhury, S., *Chem. Rev.* 1987, 87, 513, 534.
- 21 Fomine S., Fomina L., Guadarrama P., *J. Mol. Struc. TEOCHEM.* 1999, 488, 207-216
- 22 Osorio G, Frontana C., Guadarrama P., Frontana-Uribe B. *J. Phys. Org. Chem.* 2004, 17, 439-447
- 23 Torres L. M., Gil A. F., Galicia L., González I., *J. Chem. Educ.* 1996; 73: 808-812.
- 24 Nadjo L., Savéant J.-M., *J Electroanal Chem*, 1973; 48; 113.
- 25 Brown ER, Sandifer JR, en *Physical Methods of Chemistry*, Editado por Rossiter B.W., y Hamilton J. F. (eds). Wiley: New York, 1986.
- 26 Laurent E., Tardivel R., *Tetrahedron Lett*, 1976, 2779
- 27 Levine, I. *Química Cuántica*, Prentice-Hall, 5ª edición, España, 2001. pp. 490.

- 28 M. del C. Gutiérrez-Ramírez, *Estudio Electroquímico de nitrobenzenos en medio aprótico (estabilización de hidroxilaminas de nitroderivados)*, Tesis de Grado, licenciatura en Química, UNAM, 2003

# Electrochemical and theoretical study of a family of fully conjugated dendritic oligomers

Gabriela Osorio,<sup>1</sup> Carlos Frontana,<sup>1</sup> Patricia Guadarrama<sup>2\*</sup> and Bernardo A. Frontana-Urbe<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., México

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510 México D.F., México

Received 27 October 2003; revised 10 December 2003; accepted 15 December 2003

**ABSTRACT:** Novel dendritic oligomers of  $\beta,\beta$ -dibromo-4-ethynylstyrene and formyl-4-ethynylstyrene were electrochemically and theoretically studied in order to gain a better insight into their redox behavior. Correlations between calculated ionization and experimental oxidation potentials (anodic peak potentials) were established. The best correlation was obtained when two important effects are considered in the theoretical calculations, probing their strong influence: (a) structural re-accommodation in the formed radical cation and (b) solvation effects. The effect of dendritic terminal groups (dibromovinyl and formyl groups) was also analyzed. A different redox behavior was observed for these two terminal groups, presumably due to a difference in their oxidation mechanisms. A global chemical transformation for the oxidation of dibromovinyl-terminated oligomers was proposed, providing a satisfactory explanation of the electrochemical behavior within this family of compounds (presence of adsorptive phenomena). Taking these results into account, it is possible to explain how the cation-radical species formed in these conjugated dendritic oligomers behave when cyclic voltammetry technique is applied. Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Ltd.

**KEYWORDS:** dendritic oligomers; cyclic voltammetry; ionization potentials; density functional theory; electrooxidation

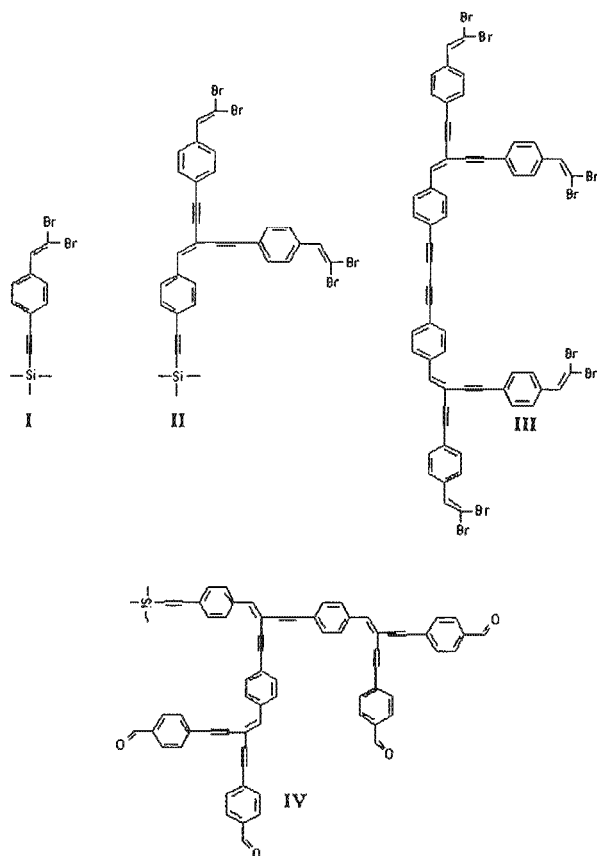
## INTRODUCTION

There has been increasing interest in hyperbranched and dendritic compounds that incorporate some specific properties in their building blocks, it being possible to have systems capable of showing interesting properties such as the absorption of visible light, carrying out multielectron redox processes or showing luminescent properties in a controlled way.<sup>1</sup> The aforementioned properties could potentially be applied in components for molecular electronics,<sup>2</sup> photochemical molecular devices and information storage.<sup>3</sup> Electroactive dendrimers belong to such a class of compounds with functional groups capable of carrying out fast electron transfer reactions, leading to materials with the mentioned properties. The electroactive groups in dendrimers<sup>4</sup> can be localized at the periphery [e.g. tetra-thiafulvalene (TTF) units<sup>5</sup> or electroactive ferrocene sub-units at the periphery<sup>6</sup>] or in the interior (an example is the reported dendrimers using porphyrin cores<sup>7</sup>).

Recently, the synthesis of well-defined conjugated dendritic oligomers of  $\beta,\beta$ -dibromo-4-ethynylstyrene was carried out<sup>8</sup> (see Fig. 1). Discrete, conjugated units were included, resulting in a family of blue emitters with an emission range of 440–500 nm. According to the classification mentioned above, these oligomers belong to the group of dendrimers having internal electroactive groups. The study of the electrochemical behavior of these compounds is presented as an interesting issue, considering their high electron delocalization.

Among the electrochemical techniques, cyclic voltammetry (CV) has gained considerable popularity since it provides a quick and fairly straightforward assessment of the redox behavior of molecular systems, which parallels that of spectrophotometric techniques for luminescent properties.<sup>9</sup> Several important parameters of CV, such as peak potential (energetic parameter of formation of species) and current function values ( $I_p v^{-1/2} C^{-1}$ ), provide useful information needed to obtain both coupled processes and stoichiometry of the electrochemical reactions.<sup>10</sup> In the case of macromolecular systems, it is known that electrochemical data offer unequivocal information on the chemical and topological structure involved. Therefore, it was decided to apply this technique in combination with theoretical calculations in order to study the dendritic oligomers I–IV, seeking to establish

\*Correspondence to: P. Guadarrama and B. A. Frontana-Urbe, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510 México D.F., México and Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., México. E-mail: patriciagua@correo.unam.mx  
Contract/grant sponsor: CONACYT; Contract/grant numbers: J34873-E and I37005U.



**Figure 1.** Dendritic oligomers with ethynylstyryl conjugated units

structure–property relationships, useful for the future design of novel materials.

In the present study, CV parameters of the fully conjugated dendritic oligomers **I–IV** were analyzed and compared with theoretical results. A previous report gave ionization potential theoretical data for these kinds of dendritic oligomers in the gas phase.<sup>11</sup> Here were carried out theoretical calculations considering the solvation effect and the structural relaxation effect (adiabatic conditions) after the oxidation process. Very good correlations were obtained with the experiment when such effects are involved.

## EXPERIMENTAL

Compounds **I–IV** (Fig. 1) were previously synthesized and fully characterized.<sup>8</sup> The electrolytic media consisted of a 3:1 mixture of anhydrous acetonitrile (Aldrich) and dichloromethane (previously dried with  $\text{CaH}_2$ ), using as support electrolyte 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) (dried at 80 °C overnight). A conventional three-electrode cell was used for the electrochemical experiments, employing a platinum, nickel microelectrode (BAS, surface area 0.033 cm<sup>2</sup>) and vitreous carbon microelectrode (BAS, surface area 0.06 cm<sup>2</sup>) as working

electrodes. A platinum mesh was used as counter electrode (surface area 0.66 cm<sup>2</sup>). The values of potential were obtained against the pseudo-reference of Ag/0.01 M AgNO<sub>3</sub>, 0.1 M TBAP in acetonitrile (BAS), separated from the medium by a Vycor membrane. The potentials reported in this work are referred to the ferricinium/ferrrocene couple ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), according to the IUPAC recommendation.<sup>12</sup> The potential of the  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  couple against this reference electrode was 0.25 V. The solution was deoxygenated for 15 min and the cell was kept under a nitrogen atmosphere (grade 5, Praxair) throughout the voltammetric experiments. CV was performed with an Autolab PGSTAT 30 potentiostat/galvanostat, and data were analyzed using GPES software version 4.9 available from the manufacturer. IR drop correction was applied after data acquisition in order to evaluate the kinetic functions.

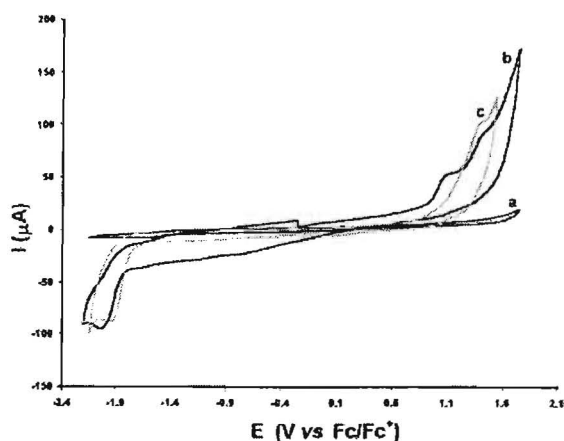
## THEORETICAL METHODOLOGY

All calculations of ionization potentials considering the solvation effects and adiabatic conditions were performed using Jaguar version 4.2, release 73.<sup>13</sup> Initial geometries were generated by Chem3D and optimized using PM3. Solvation energies were obtained at the B3LYP/6–311\*\* level of theory, using a LACVP\* basis set for bromine atoms. A continuum dielectric constant of 38 and a solvent probe molecule radius of 2.18 Å were considered for acetonitrile. The interactions between the molecules and the solvent were evaluated by Jaguar's Poisson–Boltzmann solver, in which the field produced by the solvent dielectric continuum was fitted to the solvent point charges. These solvent point charges are fed back into the SCF (self-consistent-field), which performs a new calculation of the wavefunction for the molecules in the field produced by the solvent. Adiabatic ionization potentials in the gas phase were computed using Gaussian 98.<sup>14</sup> After geometry optimization with PM3, single point calculations were carried out at the B3LYP/3–21G(d) level of theory. Frequency calculations including thermochemical analysis were carried out at the B3LYP/LACVP\*\* level of theory in order to obtain Gibbs free energy data ( $G_{\text{TOT}}$ ) at standard temperature and pressure, for molecules **A**, **B**, **C**, **D** and **E** (see Figure 11).

Atomic charges were derived from the electrostatic potential computation. The electrostatic potential is calculated creating an electrostatic potential grid. The point charges are derived from such a grid.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the CV experiments, it could be observed that the shape of the voltammograms was dependent on the terminal groups present in the analyzed oligomers (Fig. 2).

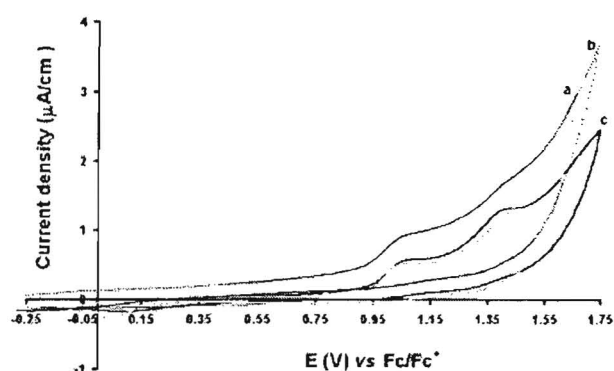


**Figure 2.** Typical cyclic voltammogram of oligomers **II** and **IV** (0.7 mM), obtained with a platinum microelectrode ( $0.033 \text{ cm}^2$ ) in 0.1 M TBAP in acetonitrile–dichloromethane (3:1). The potential scan was initiated from  $-0.25 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  towards the positive direction ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). (a) Electro-analysis medium; (b) oligomer **II** present; (c) oligomer **IV** present

Compound **IV**, with terminal formyl groups, showed a completely different behavior to the other oligomers, screening a single irreversible oxidation signal. On the other hand, the family of compounds (**I–III**) with dibromovinyl terminal groups showed two irreversible oxidation signals. In the cathodic region, two very close irreversible signals were found for all compounds showing no association with the anodic signals. This behavior was observed over the entire range of scan rates studied (up to  $2 \text{ V s}^{-1}$ ) and was confirmed by a study of the inversion potential scan towards the positive direction ( $E_{\lambda+}$ ). Electrochemical data for the studied compounds are presented in Table 1.

The difference in redox behavior depending on the terminal groups, containing the same conjugated backbone, demonstrates that those groups determine the direction of oxidation processes, following different mechanisms. In order to make a systematic correlation between electrochemical data from the same redox processes with the accurate theoretical data, the formyl oligomer **IV** was excluded from the subsequent electrochemical analysis. This criterion was also applied to the theoretical study and will be discussed later.

Therefore, with the aim of understanding the redox behavior of the dibromovinyl-terminated oligomer



**Figure 3.** Voltammetric response with different electrode materials of the anodic region for oligomer **II** (0.7 mM) in 0.1 M TBAP in acetonitrile–dichloromethane (3:1). The potential scan was initiated from  $-0.25 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  towards the positive direction ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). (a) Nickel electrode ( $0.033 \text{ cm}^2$ ); (b) Vitreous carbon electrode ( $0.066 \text{ cm}^2$ ); (c) platinum electrode ( $0.033 \text{ cm}^2$ )

family **I–III**, a deeper voltammetric study of the anodic reactions for a model compound of the family (**II**) was carried out. The shape of the observed signals for this oligomer shows a strong dependence on the electrode material used (platinum, vitreous carbon and nickel, Fig. 3). This result represents a qualitative test of an inner-sphere redox mechanism<sup>15</sup> where adsorption–desorption processes are very important. It can also be observed that by using platinum surfaces, a well-defined voltammogram can be obtained, so the analysis was continued with this electrode material. The electrode was gently polished with an absorbent paper and acetone to acquire reproducible signals. The small cathodic signal at 0.1 V was assigned to the reduction of the medium, probably from the residual water.

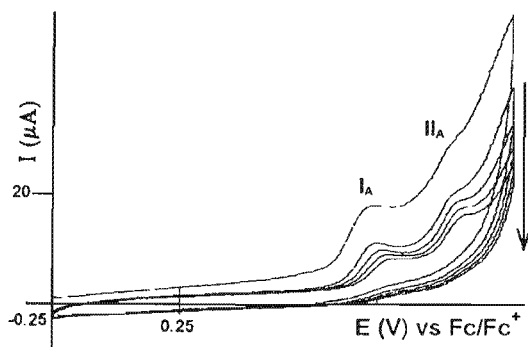
An important decrease in the current signal was clearly observed when consecutive cyclic voltammograms of the anodic region were carried out (Fig. 4). Another important feature of the curves was their shape when the potential scan was reversed. A fast decay without the classical diffusion shoulder in the wave was observed, this result being a qualitative indication of an irreversible adsorption process.<sup>16</sup> These observations indicate the presence of an important adsorption process mixed with the electron transfer that diminishes the electroactive surface of the electrode.

**Table 1.** Electrochemical data for dendritic oligomers **I–IV**<sup>a</sup>

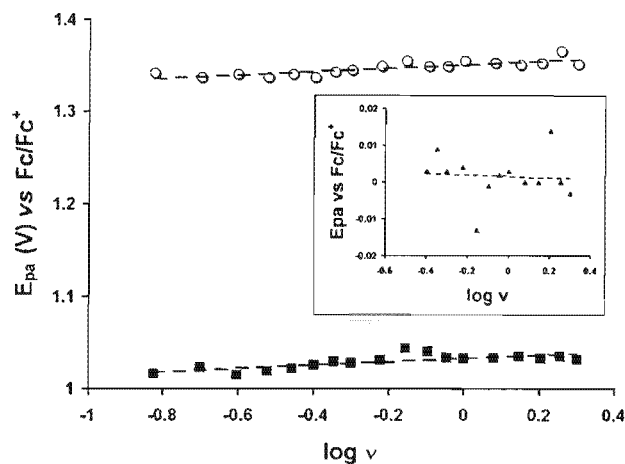
Oligomer	$E_{pIA}(\text{V vs Fc/Fc}^+)$	$E_{pIIA}(\text{V vs Fc/Fc}^+)$	$E_{pIC}(\text{V vs Fc/Fc}^+)^b$
<b>I</b>	1.01	1.425	-2.203
<b>II</b>	1.003	1.325	-1.929
<b>III</b>	1.015	1.296	-2.023
<b>IV</b>	—	1.190	-1.992

<sup>a</sup> Obtained from the CV experiments ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) carried out in anhydrous acetonitrile–dichloromethane (3:1). TBAP, 0.1 M.  $E_{Rct}$ , Ag/Ag<sup>+</sup>;  $E_{Aux}$ , Pt;  $E_{wk}$ , Pt.

<sup>b</sup> The second cathodic peak is observed as a shoulder.

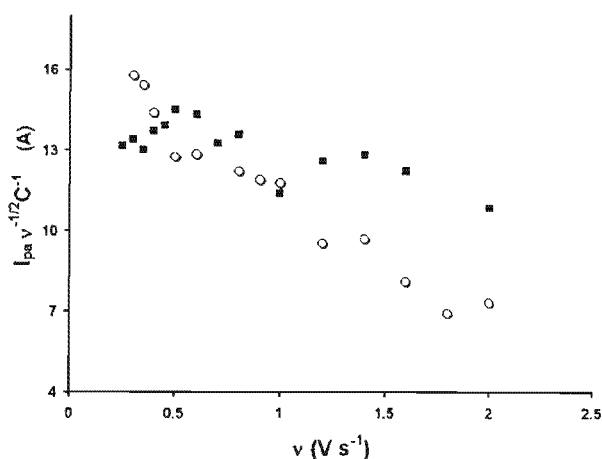


**Figure 4.** Five consecutive cyclic voltammograms of the anodic region of oligomer **II** (0.7 mm) obtained with a platinum microelectrode (0.033 cm<sup>2</sup>) in 0.1 M TBAP in acetonitrile–dichloromethane (3:1). The potential scan was initiated from  $-0.25$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup> towards the positive direction (100 mV s<sup>-1</sup>)



**Figure 5.** Variation of the potential of the oxidation peaks of 0.7 mm oligomer **II** with logarithm of the scan rate potential: (■) peak I<sub>A</sub>; (○) peak II<sub>A</sub>; (▲) Fc 0.7 mm at the onset. Slope values for the indicated regions are 19, 20 and 2 mV per decade, respectively

The analysis of the peak potential ( $E_{pa}$ ) versus the logarithm of the scan rate (Fig. 5) for peaks I<sub>A</sub> and II<sub>A</sub> for oligomer **II** shows that the  $E_{pa}$  values shift anodically for both signals, with slopes of  $\sim 20$  mV per decade each (2.0 mV per decade for the ferrocene/ferricinium couple). This behavior indicates that the ratio between the relative amounts of oxidized and reduced species at the electrode surface increases with the scan rate. This means that, at higher scan rates, the electrochemical reaction sequence approaches a mechanism with lower stoichiometry, as reported for an EC process (chemical reaction following the electronic transfer).<sup>17</sup> It is known from literature that the slope value is dependent on the ratio of the homogeneous and heterogeneous constants, and comparison with the theoretical ideal value (30 mV/n for a 10-fold



**Figure 6.** Variation of the voltammetric current function ( $I_{pa}v^{-1/2}C^{-1}$ ) with scan rate potential (V s<sup>-1</sup>) for both peaks of oligomer **II**: (■) peak I<sub>A</sub>; (○) peak II<sub>A</sub>

increase in  $v$  for a fast electron transfer coupled with a fast chemical reaction) is difficult because these conditions were not confirmed in our case and the adsorption process could complicate the overall mechanism, affecting the slope value. Even so, the tendency of the curve clearly indicates a coupled reaction with the electron transfer.

The study of the current function ( $I_{pa}v^{-1/2}C^{-1}$ ) for peaks I<sub>A</sub> and II<sub>A</sub> showed different behavior with the scan rate (Fig. 6). For peak I<sub>A</sub>, the function increases for scan rates up to  $0.6$  V s<sup>-1</sup> and then decreases. For the second anodic peak, II<sub>A</sub>, this function decreases over the entire scan rate range. The linear increment on the current function values for peak I<sub>A</sub> is characteristic of an adsorption reaction<sup>18</sup> and it could be associated with the chemical composition of the molecule (presence of silicon on the backbone of the structures) or its high electron delocalization, as has been reported previously for electrode preparation.<sup>19</sup> This adsorption process is present in all the tested electrode materials for all the oligomers, leading to partial or total passivation of the surface, affecting the presence of peak II<sub>A</sub>. Particularly for **IV** in all the materials, after the first cycle in the CV experiment, it was impossible to observe the oxidation signal again. The fact that the adsorption peak appears before the Faradaic process has been reported to be associated with strong adsorption of the electron transfer product.<sup>18</sup> The change in the relative intensities *vis-a-vis* the peak II<sub>A</sub> when the concentration of electroactive species was increased, reinforced the proposal of an adsorption process as an explanation for peak I<sub>A</sub>.

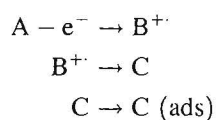
The behavior of the current function for peak II<sub>A</sub> can be associated with a mechanism of type EC. This mechanism shows, at low scan rates, higher currents owing to a decrease in the relative stoichiometry in the transformation sequence.<sup>20</sup>

**Table 2.** Adiabatic and vertical calculated ionization potentials, total energies and frontier orbital HOMO energies

Molecule	$IP_a$ (eV) (gas phase)	$IP_a^s$ (eV) (solution phase)	$IP_v$ (eV)	$IP$ (eV) (Koopman)	$E_T$ (Ha) (solution phase)	$E_{HOMO}$ (Ha) (solution phase)
<b>I</b>	7.25	5.68	7.66	8.46	-819.56	-0.227
<b>I<sup>•+</sup></b>					-819.35	
<b>II</b>	6.27	5.07	6.72	7.66	-1614.28	-0.213
<b>II<sup>•+</sup></b>					-1613.67	
<b>III</b>	5.67	4.85	5.94	5.44	-2409.17	-0.200
<b>III<sup>•+</sup></b>					-2408.99	
<b>IV</b>	6.02	5.05	6.57	8.99	-3245.82	-0.203
<b>IV<sup>•+</sup></b>					-3245.63	

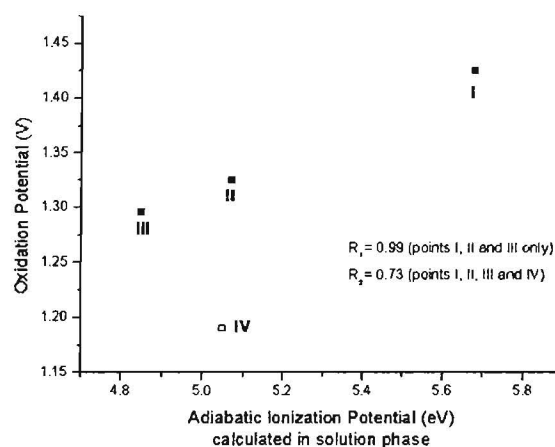
<sup>a</sup> Solvation energies were obtained at the B3LYP/6-311\*\* level of theory, using the LACVP\* basis set for bromine atoms (geometries were obtained at the PM3 level).

With these experimental data for the oxidation peak  $II_A$ , the following mechanistic route is proposed for this family of oligomers:



From a theoretical point of view, some calculation using quantum mechanics methods were carried out with the aim of describing the electronic behavior of these systems in the presence of a solvent. One of the issues to analyze is the fact that, as stated before, terminal groups ( $-\text{HC}=\text{CBr}_2$  and  $-\text{CHO}$ ) showed a different behavior in the oxidation processes. There are several factors that affect the oxidation processes and some information can be obtained from the ionization potential values and from the charge distribution. According to previous calculations,<sup>11</sup> the general tendency showed that ionization potentials, both vertical and adiabatic, are higher for oligomers with formyl terminal groups in comparison with those with dibromovinyl terminal groups, for the same dendritic generation. This was attributed to the high polarizability of bromine atoms facilitating the electron subtraction. Considering now the acetonitrile solvent (see Theoretical methodology), the same theoretical behavior can be observed (Table 2). It is noticeable that adiabatic ionization potentials are always lower than vertical ionization potentials and such a difference in energy should come from the molecular geometry relaxation and subsequent electronic redistribution after the ionization in an adiabatic process.

The experimentally observed differences in the electrochemical behavior of molecules bearing dibromovinyl or formyl terminal groups was also confirmed theoretically by the correlation between oxidation electrode potentials and ionization potentials. Several of these correlations have been reported previously for other systems.<sup>21</sup> When the correlation between oxidation potentials and calculated ionization potentials was carried out, in both the gaseous and solution phases, the expected linear tendency was not observed when molecule **IV**



**Figure 7.** Experimental oxidation potentials vs.  $IP_a$  (adiabatic ionization potentials) in the solution phase (calculated at the B3LYP/6-311\*\* level of theory)

(with formyl terminal groups, open square) is included. Figure 7 clearly illustrates this fact in the solution phase.

Once the same family of molecules is considered (**I–III**), it is possible to obtain a very good correlation between experimental and theoretical data when two factors are included in the calculations: first, the consideration of adiabatic conditions leading to the reaccommodation of molecular structures after an oxidation process, and second, the solvation effect, involving acetonitrile as solvent. The closed squares in Fig. 7 show the good linear fitting ( $R = 0.99$ ) for molecules **I**, **II** and **III**. This result is indicative that the solvent interactions play an important role in the ionization processes. The same correlation but in the absence of solvent resulted in a worse linear fitting.

A schematic picture of resonant structures for the cation-radical precursor of the first dendritic generation with formyl terminal groups was proposed (Fig. 8). The formation of an acyl radical is feasible<sup>22</sup> and can explain the Faradaic oxidation process. This radical can react with the solvent, as has been reported for carbon center radicals in the presence of nitrile functions to give neutral species.<sup>23</sup>

A similar schematic representation is presented for zero-dendritic generation with the dibromovinyl terminal



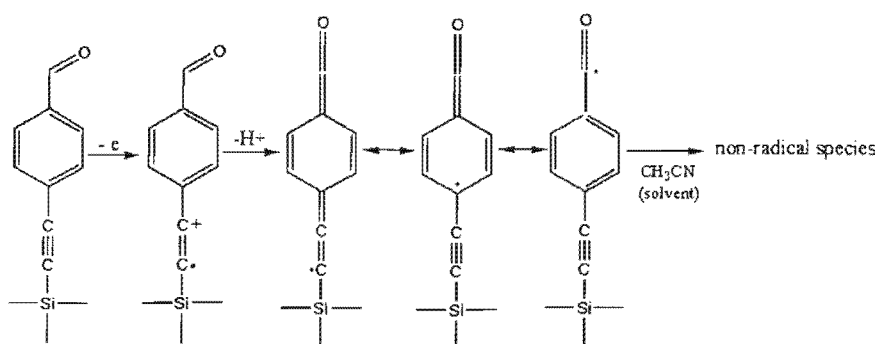


Figure 8. Resonant structures for cation-radical oligomer with formyl terminal groups

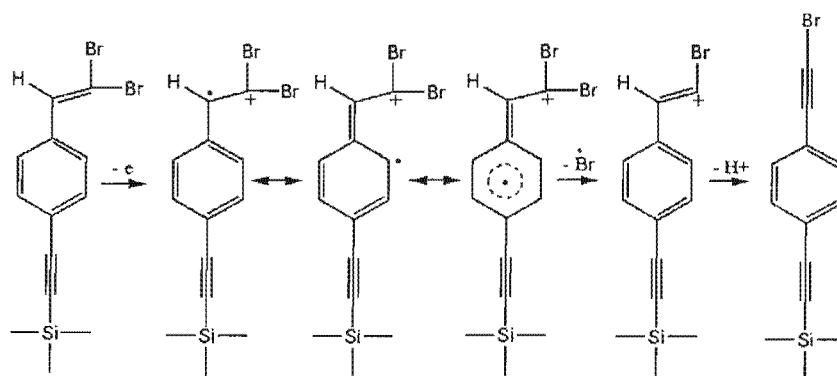


Figure 9. Resonant structures for cation-radical oligomer with dibromovinyl terminal groups

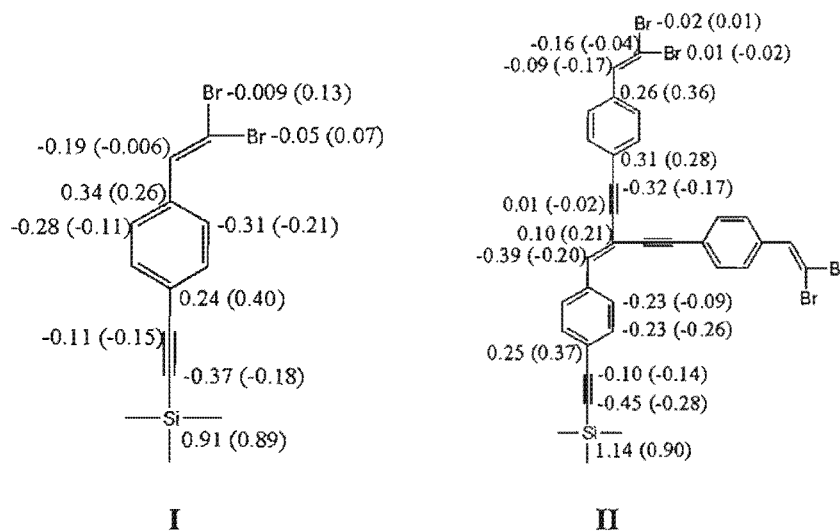


Figure 10. Atomic charges from electrostatic potential for molecules I and II. In parentheses are the values corresponding to cation-radical species

group, describing the possible mechanism for the stabilization of the oxidized species (Fig. 9). Atomic charges calculated from the electrostatic potential are in agreement with the proposed chemical route. Charges corresponding to neutral and cation-radical species (values in parentheses, Fig. 10) show that the vinylic group is involved in the formation of the cation-radical, considering its

participation in terms of the charge difference between neutral and cation-radical species; however, once this cation-radical is formed, the delocalization takes place as shown in the scheme. On the other hand, the low negative density charge on bromine terminal atoms, in combination with their inherent polarizability, turns them into feasible leaving groups as radical species. In this way, bromine

atoms participate in the stabilization of positive charge in the oxidation process, allowing the possible formation of the bromoethynyl moiety attached to the benzene ring (final structure in Fig. 9).

There are some chemical criteria to be mentioned in order to support the proposed mechanism over other possible chemical processes such as polymerization or even some kind of cyclizations. The reason why a new mechanism is being proposed is because experimentally it was observed that, depending on the terminal dendritic group, formyl or dibromovinyl, a different electrochemical behavior is found. In molecule **I**, if any polymerization process is taking place, the disubstituted styryl moiety will not be participating, considering its low reactivity towards polymerization (either radical or cationic) due to steric hindrance. It is known that, in terms of reactivity, to facilitate polymerization reactions, the maximum number of substituents at a styrenic carbon-carbon double bond is one per carbon atom, that is,  $\text{PhCHX}=\text{CHX}$ , otherwise polymerization reactions are not observed. This was reconfirmed by evaluating the formation of a dimer from two molecules of compound **I** by calculations of Gibbs free energy values at the B3LYP/LACVP\* level of theory, resulting in an unfavorable process [ $\Delta G = 85.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (1 kcal = 4.184 kJ)].

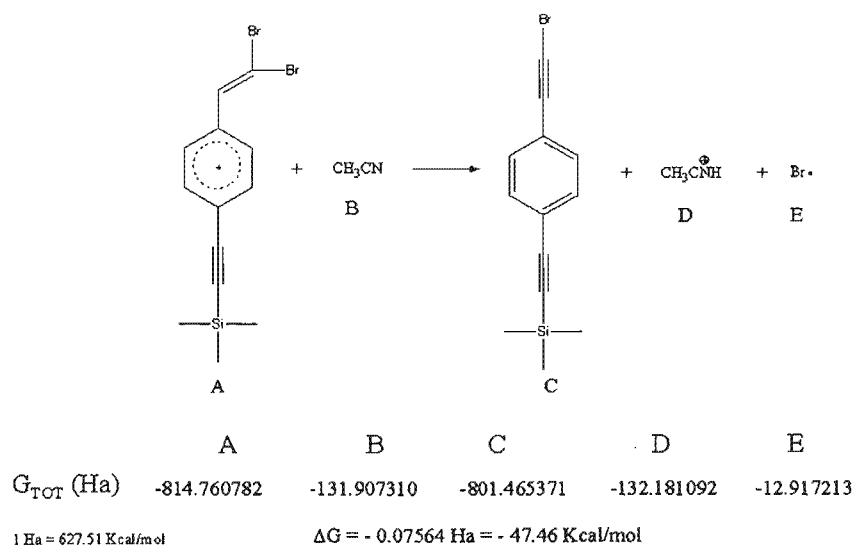
The other possible active site to initiate a polymerization process is the ethynyl group. Such an ethynyl group is also present in the dendritic oligomers with formyl-terminal groups, such as **IV**, and no experimental evidence of polymerization processes was observed at all in that case. Another important argument against the polymerization reactions is the low concentration used to carry out the electrochemical experiments ( $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ). On the other hand, cyclization reactions appear very improbable owing to the high rigidity found in this aromatic dendritic oligomers.

Experimentally, the differences discussed so far between molecules **I**, **II** and **III** and molecule **IV** are presumably due to the presence of an adsorptive process when dibromovinyl terminal groups are present.

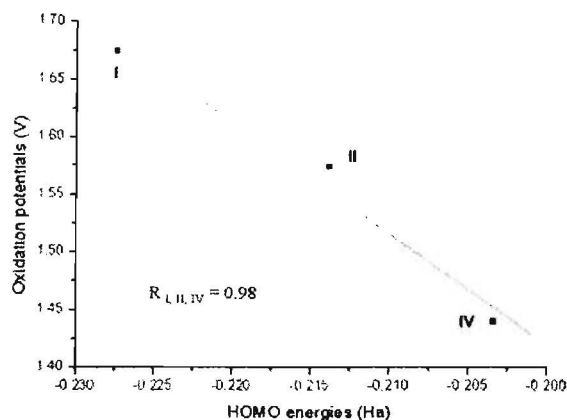
Considering the electrochemical medium, specifically acetonitrile as a solvent, a chemical reaction describing the transformation of molecule **I** is proposed as shown in Fig. 11, leading to the formation of monobromine molecule **C**. Frequency calculations including thermochemical analysis were carried out at the B3LYP/LACVP\*\* level of theory in order to obtain Gibbs free energy data ( $G_{\text{TOT}}$ ) at standard temperature and pressure for molecules **A**, **B**, **C**, **D** and **E**.

According to the energetic criteria, the formation of the monobromine molecule **C**, accompanied by the formation of the protonated form of acetonitrile (**D**) and a bromo radical (**E**), provides the driving force for the process to occur. Reasonable negative Gibbs free energy for this process is achieved ( $\Delta G = -47.46 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) when this mechanism is considered. The formation of small species, such as **D** and **E**, in the scheme also favors the proposed chemical reaction in terms of the enthalpic and entropic contributions.

Molecule **C** is presumably the most likely species to be adsorbed on the electrode surface. It has been reported that  $\pi$ -electron-rich organic molecules are more easily adsorbed than other organic molecules over metallic electrodes.<sup>24</sup> This has been explained by the favored overlap of the d orbitals of the electrode transition metals with the  $\pi$ -electrons of the organic molecules. This property has also been observed in other surfaces such as highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), where the aromatic groups are always adsorbed parallel to the surface, as observed in atomic force microscopic visualizations of isophthalic and terephthalic acid derivative monolayers.<sup>25</sup> Thus, molecule **C**, owing to the presence



**Figure 11.** Oxidation reaction proposed for **II**. Gibbs free energies calculated at the B3LYP/LACVP\*\* level of theory in the solution phase at standard temperature and pressure



**Figure 12.** HOMO energies in the solution phase vs experimental oxidation potentials for molecules I, II and IV

of the  $\pi$ -electron system and also the presence of polarizable bromine atoms, in addition to the planar shape adopted, becomes suitable to undergo adsorption on the electrode surface.

To complete the description of these systems, total energies were calculated within the density functional theory (DFT). Table 2 gives the total energies and frontier orbital energies, all of them calculated in solution. The total energy values are in agreement with the growth in the size of delocalized systems from molecule I to molecule IV, being more negative for those molecules with major conjugation. This trend is retained in the case of cation-radical molecules.

With respect to frontier orbitals, there is a known correlation between the molecular orbital HOMO energy and oxidation potentials. Less positive oxidation potentials are to be expected for compounds with higher HOMO energies. The energy and shape of the HOMOs depend on the electron density distribution in the molecules. In the specific case of highly delocalized molecules, the extension of the  $\pi$ -systems is directly related to the energetic level of such orbitals. According to this, the calculated HOMO energies in solution phase of I, II and IV, all with the same delocalized backbone pattern, were correlated with their oxidation potentials obtained experimentally, showing a good linear correlation (see Fig. 12). This result again confirms that the electroactive compounds are the monomeric species, since the HOMO energies for extended delocalized polymeric structures should be very different, and no correlation with monomeric compound IV could be possible.

It is noticeable that, even when the intrinsic limitations of the theoretical models are actually present, the correlation observed between the experiment and calculations is acceptable. Thus, the use of CV in conjunction with theoretical calculations provided interesting insights into the behavior of dendritic oligomers with ethynylstyryl discrete conjugated units and different terminal groups.

## CONCLUSIONS

A series of conjugated dendritic oligomers (I–IV) was studied by the CV and theoretical calculations were carried out in order to propose an explanation of the irreversible behavior observed experimentally for these compounds. In CV, two oxidation signals were observed for the family of compounds I–III (bearing dibromovinyl terminal groups), one of them being attributed presumably to a specific adsorption on the electrode surface *via* coupled chemical phenomena after the electron transfer (EC reaction).

Considering the voltammetric results for dibromovinyl-terminated dendritic oligomers, a global chemical transformation was proposed and thermochemical data for total Gibbs energies were calculated in order to support such a transformation scheme (Fig. 11). These calculations, in combination with some other good correlations between experimental and theoretical data make the scheme reliable. The value of the Gibbs free energy obtained by frequency calculations at the B3LYP/LACVP\*\* level of theory was  $\Delta G = -47.46 \text{ kcal mol}^{-1}$ , which energetically supports the formation of molecule C in addition to the formation of small species D and E, which contribute in terms of enthalpy and entropy. Hence, molecule C was suggested to be the one adsorbed on the electrode surface.

All the results obtained demonstrate that CV is a convenient technique for the study of dendritic systems. Furthermore, these experimental results validate the theoretical methods used.

The correlations between experimental and theoretical data indicate that both the re-accommodation (adiabatic conditions) and solvation factors are very important and should be considered in the theoretical models since there is a better coincidence between theory and experiments when they are included. Such a coincidence between experiments and the computational methods used in the present study leaves a door open for further multidisciplinary work.

## Acknowledgements

The authors are indebted to Gabriela Salcedo for language correction and Dr Sergei Fomine for helpful comments. This work was partially supported by CONACYT grants J 34873-E and 137005U. This is contribution number 2468 from IQ UNAM.

## REFERENCES

- (a) Jiang DL, Aida TM. *J. Am. Chem. Soc.* 1998; **120**: 10895–10901; (b) Bao Z, Amundson KR, Lovinger AJ. *Macromolecules* 1998; **31**: 8647–8649; (c) Malenfant PRL, Groenendaal L, Frechet JMJ. *J. Am. Chem. Soc.* 1998; **120**: 10990–10991.

2. Miller L, Duan R, Tully D, Tomalia D. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; **119**: 1005–1010.
3. Tomiok N, Takasu D, Takashi D, Aida T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998; **37**: 1531–1534.
4. Kaifer A, Gómez-Kaifer M. *Supramolecular Electrochemistry*. Wiley-VCH: New York, 1999.
5. Bryce MR, Devonport W, Moore AJ. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994; **33**: 1761–1763.
6. Alonso B, Morán M, Casado CM, Lobete F, Losada J, Cuadrado I. *Chem. Mater.* 1995; **7**: 1440–1442.
7. (a) Dandliker PJ, Diederich F, Gross M, Knobler CB, Louati A, Sanford EM. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994; **33**: 1739–1742; (b) Dandliker PJ, Diederich F, Zingg A, Gisselbrecht JP, Gross M, Louati A, Sanford EM. *Helv. Chim. Acta* 1997; **80**: 1773–1801.
8. Fomina L, Guadarrama P, Fomine S, Salcedo R, Ogawa T. *Polymer* 1998; **39**: 2629–2635.
9. Heinze J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1984; **23**: 831–847.
10. (a) Gosser DK. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. Wiley-VCH: New York, 1993: 71–102; (b) Brown ER, Sandifer JR. In *Physical Methods of Chemistry*. Rossiter BW, Hamilton JF (eds). Wiley: New York, 1986: 273–345.
11. Fomine S, Fomina L, Guadarrama P. *J. Mol. Struct.* 1999; **488**: 207–216.
12. Gritzner G, Küta J. *Pure Appl. Chem.* 1984; **4**: 462–466.
13. *Jaguar 4.2*. Schrodinger: Portland, OR, 2000.
14. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA Jr, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA. *Gaussian 98, Revision A.9*. Gaussian: Pittsburgh, PA, 1998.
15. Torres LM, Gil AF, Galicia L, González I. *J. Chem. Educ.* 1996; **73**: 808–812.
16. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods* (2nd edn). Wiley: New York, 2001; 600–601.
17. Savéant JM, Vianello E. *Electrochim. Acta* 1967; **12**: 629–646.
18. Brown ER, Sandifer JR. In *Physical Methods of Chemistry*. Rossiter BW, Hamilton JF (eds). Wiley: New York, 1986: 336–341.
19. Murray RW. *Molecular Design of Electrode Surfaces*. Wiley-Interscience: New York, 1992.
20. Brown ER, Sandifer JR. In *Physical Methods of Chemistry*. Rossiter BW, Hamilton JF (eds). Wiley: New York, 1986: 333–334.
21. (a) Parker V. *J. Am. Chem. Soc.* 1976; **98**: 98–103; (b) Neikam WC, Dimeler GR, Desmond MM. *J. Electrochem. Soc.* 1964; **111**: 1190; (c) Pysh ES, Yang NC. *J. Am. Chem. Soc.* 1963; **85**: 2124–2130.
22. Chatgililoglu C, Crich D, Komatsu M, Ryu I. *Chem. Rev.* 1999; **99**: 1991–2070.
23. Fossey J, Lefort D. *Les Radicaux Libres en Chimie Organique*. Masson: Paris, 1993; Chapt. 13, 168.
24. Kiselev VF, Kylov O. *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides*. Springer: New York, 1989; 164–169.
25. De Feyter S, Gesquière A, Abdel-Mottaleb MM, Grim PCM, De Scheyver FC, Meiners C, Sieffert M, Valiyaveetil S, Müllen K. *Acc. Chem. Res.* 2000; **33**: 520–531.