



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**COMPARACIÓN DE COMPUESTOS *ORTO* Y *PARA* FENIL
PIRROLES EN LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS
CONDUCTORES POR OXIDACIÓN ANÓDICA.**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.F.B. MARIA EUGENIA CARBAJAL RODARTE



TUTOR: Dr. MANUEL DE JESÚS SALMÓN SALAZAR

OCTUBRE, 2008



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.

Esta tesis se realizó en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar, con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT Proyecto No. 59935.

Agradezco a La Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Química y a La Universidad Autónoma del Estado de México por la formación académica y profesional que me brindaron.

Agradezco al Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar por darme su amistad, apoyo, y la oportunidad de formar parte de su equipo y por estar a la vanguardia en la investigación.

Agradezco al Dr. Miguel Saloma y a la Dra. Martha Aguilar por permitirme participar de su trabajo y experiencia.

Agradezco al H. jurado:

Dra. Martha Aguilar Martínez, Facultad de Química UNAM.

Dr. Felipe de Jesús González Bravo, CINVESTAV, IPN.

M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, Facultad de Química UNAM.

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, Instituto de Química UNAM.

Dr. Ernesto Rivera García, Instituto de Inv. En Materiales, UNAM.

Por su invaluable tiempo invertido en la revisión de esta Tesis

Dedico este trabajo a: Alejandro Carbajal R., R. David Guevara C., Norberto Casillas S., Gerardo Silveyra C., Teresita Avalos M., Patricia De los Ríos., Mireya Baca B., Ana Faure V., Dolores Salgado.

	Página
ÍNDICE	I
ÍNDICE DE SIGLAS	III
RESÚMEN	VI
ABSTRACT	VIII
INTRODUCCION	
1.1. Introducción	1
ANTECEDENTES	
2.1. Anillos heterocíclicos de cinco miembros	4
2.1.1. Definición y características generales.	4
2.1.2. Reactividad	6
2.2. Polímeros conductores	7
2.2.1. Definición	7
2.2.2. Síntesis	7
2.2.2.1. Síntesis directa	7
2.2.2.2. Oxidación química del monómero	8
2.2.2.3. Oxidación electroquímica	8
2.2.2.4. A partir de precursores	8
2.2.2.5. Otros métodos	8
2.2.3. Técnicas de polimerización	8
2.2.3.1. Polimerización electroquímica	8
2.2.3.2. Caracterización electroquímica	11
2.2.3.3. Técnicas electroanalíticas	13
2.2.3.4. Teoría general de la voltamperometría	15
2.3. Sigma de Hammett	18
2.4. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno (1-H-RMN) y su relación con la sigma de Hammett (σ).	19
PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Introducción	21
3.2. Métodos de síntesis de monómeros	21
3.3. Técnicas de caracterización electroquímicas	23
3.4. Técnicas de caracterización por RMN,IR y EM	24
3.5. Análisis por regresión lineal	24
3.6. Comprobación de la pureza de los monómeros	24

INDICE

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Introducción	25
4.2. Proceso de polimerización de los N-fenil-pirroles	26
4.3. Voltamperometría cíclica de monómeros	27
4.4. Voltamperometría cíclica de polímeros	28
4.5. Resonancia magnética nuclear	38

CONCLUSIONES	46
---------------------	----

APENDICE	48
-----------------	----

REFERENCIAS	54
--------------------	----

PUBLICACIONES	
----------------------	--

INDICE DE SIGLAS

A	Área del electrodo.
A ⁻	Contraión.
α	Coefficiente de transferencia.
C	Coulombios.
CV	Voltamperograma cíclico.
C_O^o	Concentración de O en la superficie del electrodo.
C_R^o	Concentración de R en la superficie del electrodo.
D	Dímero.
D ^{•+}	Dímero radical.
D _O	Coefficiente de difusión de la especie O.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
d	Distancia.
$\delta(+)$	Densidad de carga positiva.
$\delta(-)$	Densidad de carga negativa.
δ	Desplazamiento químico.
δ_z	Desplazamiento químico del protón elegido bajo la influencia del anillo bencénico sustituido.
δ_h	Desplazamiento químico del protón elegido bajo la influencia del anillo bencénico sin sustituir.
$e^- \pi$	Electrones π
E	Potencial del electrodo.
E _{eq}	Potencial de equilibrio del sistema.
$E_o = \left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \right)$	Promedio aritmético del potencial en pico anódico y catódico
E _{pa}	Potencial de pico anódico.
E _{pc}	Potencial de pico catódico.
E _{1/2}	Potencial de media onda.
E°	Potencial formal del sistema (i.e., potencial estándar corregido por los coeficientes de actividad del medio).

INDICE DE SIGLAS

EM	Espectrometría de masas.
F	Constante de Faraday, 96,485 C/eq.
FU	Furano.
g	gramos.
1-H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.
Hz	Hertz.
I_p	Corriente de pico
I_{pa}	Corriente de pico anódico
I_{pc}	Corriente de pico catódico
i	Corriente neta del sistema.
J	Flux de la especie O, mol/cm ² s.
UV	Ultravioleta.
LSV	Voltamperometría de redisolución lineal.
M	Molar.
MHz	Megahertz.
mL	Mililitro.
mV	Milivoltio.
μA	Microamperios.
μC	Microcoulombios.
m/z	Relación masa carga
μ	Momento dipolo.
η	Sobrepotencial.
pK _a	Logaritmo negativo de la constante de acidez
PPY	Polipirroles
PY	Pirrol.
ppm	Partes por millón
q	Carga.
R ^{•+}	Radical-catión.
σ	Sigma de Hammett.
σ_z	Sigma de Hammett del sustituyente.

INDICE DE SIGLAS

σ^+	Sigma de Hammett-Brown, para grupos electrodonadores.
σ^-	Sigma de Hammett-Brown, para grupos electroattractores.
SEM	Microscopia electrónica de barrido
S cm ⁻¹	Siemens por centímetro ⁻¹ .
s	segundos.
TP	Tiofeno.
k	Constante de velocidad de reacción.
V	Volt.
n	Número de electrones transferidos.
k°	Constante de velocidad estándar de reacción.
RDE	Electrodo de disco rotatorio.
$(\frac{\partial C_o}{\partial X})$	Gradiente de concentración de la especie O.
R	Constante de los gases en términos de energía.
ρ	Constante a la que se asigna un valor de 1.00 para la disociación de ácido benzoico.
T	Temperatura.
K	Kelvin.
TMS	Tetrametilsilano.
Ω	Ohms.
k_z	Constante de equilibrio del sustituyente (z).
k_H	Constante de equilibrio sin sustituyente.
ΔG_z	Cambio de energía libre en una reacción con sustituyente (z).
ΔG_H	Cambio de energía libre.
+R-I	Efecto de sustituyentes que donan densidades electrónicas π a sistemas conjugados.
-R-I	Efecto de sustituyentes que desplazan electrones π de los sistemas conjugados.

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de 28 monómeros derivados del pirrol utilizando 2,5-dimetoxitetrahydrofurano con la anilina sustituida correspondiente en medio ácido, que posteriormente se utilizan para obtener nuevos polipirroles (PPY) conductores por oxidación anódica. Se investiga el comportamiento electroquímico de los monómeros y sus polímeros correspondientes empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Los resultados muestran una correlación entre el potencial anódico (E_{pa}) con la sigma de Hammett–Brown para los monómeros. Para los polímeros se correlaciona el potencial de separación entre picos (E_o) con la sigma de Hammett–Brown (σ^+). E_o , se define como el promedio aritmético del potencial en pico anódico y catódico $E_o = \left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \right)$, que se reporta para el polímero electroactivo. En ambos casos, se obtienen correlaciones lineales que son casi paralelas, por lo que se puede inferir que el grupo sustituyente tiene el mismo efecto en el monómero que en el polímero.

El mecanismo de oxidación electroquímica de los N–arilpirroles involucra la formación de un catión–radical en el ánodo, que inicia la formación de la cadena propagante que inicialmente forma oligómeros. Posteriormente, el proceso de polimerización continúa con las reacciones entre el oligómero catión radical con otros monómeros o con el catión radical de los monómeros presentes que se encuentran a una alta concentración.

Adicionalmente se presenta un estudio de la estructura y propiedades de los polímeros formados, así como el efecto de los N–sustituyentes en la electro–polimerización de los monómeros N–*orto*, –*meta* y –*para* arilpirroles. Los resultados demuestran un carácter electroactivo de los materiales, al ser puestos en medios que contienen pares redox electroactivos, como es el caso del par redox ferroceno/ferricinio, encontrándose que la sustitución de grupos funcionales en el anillo fenílico de los N–fenilpirroles, son una excelente opción para producir una gran variedad de películas poliméricas químicamente modificadas. Por otra parte, algunos de los grupos funcionales, tales como, –NO₂, –OH, –COOH y –COCH₃, son factibles de modificarse químicamente antes o después de la electro polimerización, como alternativa para transformar los polímeros. Los polipirroles electrosintetizados producen películas altamente funcionales que les permiten ser empleadas como electrodos, los polímeros: (*n*-fenil)–, (*o*-Clfenil)–, (*o*-Ffenil)–, (*p*-CH₃fenil)–, (*p*-Clfenil)–, (*o*-Brfenil)– y (*o*-OCH₃fenil)– pirroles son los más estables y presentan la mejor funcionalidad como electrodos.

RESUMEN

Los efectos del sustituyente en los arilpirroles se investigó a través del estudio de los espectros de ^1H -RMN en términos de las variaciones de los desplazamientos químicos de los protones del pirrol, la interpretación del efecto se da en términos de efectos de conjugación e inductivos que provoca cada sustituyente. Los resultados hacen evidentes los efectos de las interacciones estéricas y electrónicas de los sustituyentes en la posición *orto* al anillo del pirrol, y los efectos de las interacciones electrónicas en el caso de los sustituyentes en posición *para* al anillo del pirrol.

Todas las reacciones redox de los polímeros presentan la influencia de la naturaleza del electrolito. Este proceso involucra las cadenas de polímeros, los iones y el disolvente en la película.

ABSTRACT

Here we describe the synthesis of 28 pyrrole derivatives monomers in acidic media starting from 2, 5-dimethoxytetrahydrofuran and one adequately substituted aniline as precursors to synthesize new conductor polypyrroles (PPY) films by anodic oxidation. Additional results include the electrochemical characterization of the monomers and the corresponding polymers by cyclic voltammetry. There is a linear correlation between the Hammett-Brown (σ^+) constants vs. anodic peak potential E_{pa} for the monomers and vs. the average peak potential E_o , defined as $E_o = \left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \right)$ for the polymers.

Both monomers and polymers display a linear trend, parallel to each other, supporting the fact that substituents have the same effect in each one.

The electrochemical oxidation mechanism of the N-aryl pyrroles initiates by forming of a radical-cation at the anode, followed by the reaction with other oligomers or the radical cation of the monomers present in the media at high concentration.

In addition, we present a study of the structure and properties of the polymer prepared, as well as the effect of the N-substituents in the electropolymerization of the N- *ortho*, -*meta* and - *para* aryl pyrroles. The results demonstrate an electroactive character for the materials when they are exposed to media containing electroactive redox species, such as the ferrocene-ferricinium pair. Finding the substitution of the functional groups in the phenyl ring of the N-phenyl-pyrroles is an excellent option in producing a large variety of polymer films chemically modified. On the other hand, some of the functional groups, such as $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y $-\text{COCH}_3$, are easy to chemically modify before and after the electropolymerization as an alternative to transforming the polymers. The electrosynthesized PPY produce highly functional films, allowing them to be employed as electrodes. The polymers: (N-phenyl)-, (o-Clphenyl)-, (o-Fphenyl)-, (p- CH_3 phenyl)-, (p-Clphenyl)-, (o-Brphenyl)- and (o- OCH_3 phenyl)-pyrroles are the most stable and display a better functionality as electrodes.

The effects of the substituents in the aryl-pyrroles were investigated by ^1H NMR in terms of the variations of the chemical shifts of the pyrrole's protons. The interpretation of the effect is given in terms of the conjugation and inductive effects caused by each substituent. The results make evident

ABSTRACT

the effects of the steric and electronic interactions of the substituents in the ortho position of the pyrrole ring and the effects of the electronic interactions for the case of the substituents in the *para* position of the pyrrole ring.

All of the redox reactions of the polymers are influenced by the electrolyte nature. This process involves the polymer chains, ions and film dissolvent.

Capítulo 1

1.1 Introducción

La electroquímica orgánica permite desarrollar polímeros que presentan propiedades novedosas, que los hacen atractivos en el campo de los materiales inteligentes. En este tenor, moléculas químicas simples, tales como el pirrol, tiofeno, furano, y muchas otras más, producen, por electro-oxidación polímeros conductores electroactivos. Estas estructuras dinámicas complejas, han fascinado la imaginación de los investigadores, poniéndose de manifiesto desde mediados de los años setentas. Wallace y colaboradores [1], han presentado una gráfica del número de publicaciones y patentes en el área de los polímeros conductores a lo largo de los últimos 25 años, donde se ve que el interés y esfuerzo no sólo se mantiene, sino aumenta día con día de manera significativa abriendo paso al desarrollo científico y tecnológico, marcando el inicio de la era del avance de los materiales inteligentes.

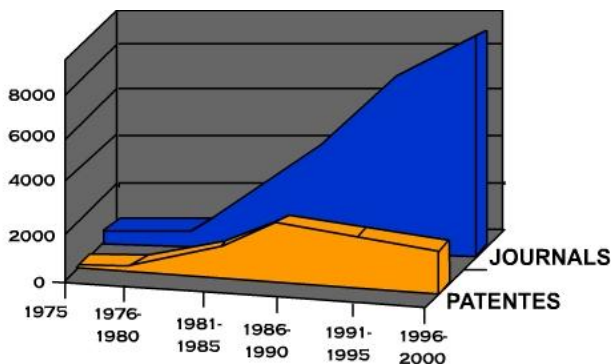


Fig. 1.1 Número de publicaciones científicas y patentes en el área de los polímeros conductores en los últimos 25 años [1].

El pirrol (PY), el tiofeno (TP), y el furano (FU) comprenden una clase de monómeros que pueden producir polímeros conductores estables a temperatura ambiente [1], los cuales se polimerizan por diferentes métodos, entre ellos, la electropolimerización. Brevemente, en esta metodología se utiliza un monómero disuelto en un medio conductor (electrolito), un electrodo de trabajo (e.g., Pt, Au, etc.), un contraelectrodo y un electrodo de referencia. Se aplica un potencial externo positivo en el electrodo de trabajo; el monómero se oxida y se forma un catión-radical, que puede reaccionar con otro

INTRODUCCIÓN

cati3n-radical formando un olig3mero polimerizable que se electroneutraliza con el i3n tetrafluoroborato [2]. Otra ruta de s3ntesis de los pol3meros conductores involucra la polimerizaci3n qu3mica en soluci3n, empleando un oxidante qu3mico (3cidos). La polimerizaci3n tambi3n se puede realizar de manera fotoqu3mica (UV) y enzim3tica [1]. En funci3n del m3todo de polimerizaci3n elegido, se obtienen pol3meros con diferentes propiedades. Las oxidaciones qu3micas generalmente producen polvos polim3ricos u olig3meros, algunos de los cuales son conductores, mientras que la s3ntesis electroqu3mica produce pel3culas conductoras dopadas con el an3n del electrolito soporte que se depositan en el electrodo de trabajo; por 3ltimo, la polimerizaci3n enzim3tica genera dispersiones acuosas [3].

Han sido propuestas numerosas aplicaciones para estos pol3meros debido a su estabilidad a temperatura ambiente, por ejemplo, pueden ser usados en bater3as recargables y solares, en instrumentos optoelectr3nicos, as3 como para guardar informaci3n permanente y en sensores. Una de las ventajas que poseen los materiales org3nicos conductores es su versatilidad de s3ntesis que les permite ser modificados de acuerdo a las propiedades deseadas [4].

D3az, Kanazawa y Gardini [5] realizaron la primera s3ntesis del PPY en presencia de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) como electrolito, obteniendo conductividades a temperatura ambiente de 30 a 100 Scm^{-1} , calcularon que la relaci3n entre el PPY cati3nico y los aniones BF_4^{-1} es de 4:1. Salm3n y colaboradores [6] demostraron que la naturaleza de los iones dopantes (aniones) en los PPY electroqu3micamente oxidados, afectan la conductividad y la morfolog3a de los PPY.

El mecanismo de electropolimerizaci3n y las propiedades finales de las pel3culas, tambi3n son dependientes de la posici3n y del tipo de sustituyente en los mon3meros, tal y como lo reportan D3az y colaboradores [7], quienes sugieren que la oxidaci3n de los pirroles α, α – disustitu3dos es irreversible y produce una variedad de productos solubles que no se adhieren a la superficie del electrodo. Por otra parte, la modificaci3n qu3mica del anillo pirr3lico por la introducci3n del sustituyente alquilo en el nitr3geno, muestran que el grado de oxidaci3n del pol3mero y la conductividad se reducen, los potenciales de oxidaci3n de los mon3meros se incrementan gradualmente a valores an3dicos en el

INTRODUCCIÓN

orden de pirrol < N-alquilpirrol < N-fenilpirrol [8]. Adicionalmente, indican que la reacción de electropolimerización de los N-alquilpirroles sustituidos con grupos voluminosos como terbutil, o ciclohexil, se inhibe por interacciones estéricas.

En la serie de los N-alquilpirroles, el potencial de oxidación de los monómeros y polímeros cambia debido al tamaño y volumen del sustituyente, aumentando la dificultad para inducir la polimerización. La oxidación del núcleo del pirrol es poco afectada por los efectos de donación de electrones de los grupos sustituyentes N-alquílicos. Sin embargo, los grupos funcionales sustituyentes del anillo bencénico en los N-fenilpirroles, son un excelente medio para obtener una amplia selección de películas poliméricas químicamente modificadas, conteniendo diversos grupos funcionales tales como: $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y $-\text{COCH}_3$ que a su vez son factibles de modificarse químicamente antes o después de la electropolimerización. [9].

Con el interés de obtener electrodos orgánicos estables, se han estudiado reacciones electroquímicas, en donde la reacción química ocurre en la superficie del electrodo y se obtiene una película conductora. Díaz y colaboradores [7,8], estudiaron la electropolimerización de tres monómeros, pirrol, N-metilpirrol y N-fenilpirrol, para preparar sus correspondientes polímeros. Los resultados indican que su electroactividad está relacionada con la estructura π -conjugada, que es estabilizada por el enlace de los hidrógenos (N-H libres), en el polímero del pirrol. Comparativamente, la gran diferencia en los valores de potencial de media onda $E_{1/2} = -200$ mV/SCE para el PPY y para los polímeros N-sustituidos con metilo y fenilo son de $E_{1/2} = 480$ mV/SCE y 600 mV/SCE respectivamente. Los datos anteriores sugieren que la reacción redox del PPY es promovida por una protonación rápida y desprotonación, característica “única” del polímero, considerando que el pirrol tiene un valor de potencial de pico anódico, $E_{pa} = 1.2$ V/SCE, el N-metilpirrol, $E_{pa} = 1.1$ V/SCE y el N-fenilpirrol, $E_{pa} = 1.8$ V/SCE.

El interés de esta tesis, se encauzó exclusivamente hacia la síntesis de monómeros derivados del pirrol para obtener nuevos PPY conductores por oxidación anódica, buscando obtener y analizar las diferentes propiedades físicas y químicas de los PPY [2,10].

Capítulo 2

2.1. Anillos heterocíclicos de cinco miembros

2.1.1. Definición y características generales

Los compuestos heterocíclicos de cinco miembros contienen un heteroátomo en el anillo, los más comunes son pirrol (a), tiofeno (b) y furano (c), que son moléculas planas e insaturadas, se consideran aromáticas en mayor o menor grado debido a propiedades como: longitudes de enlace, energías de resonancia, además tienen un exceso de electrones π ya que sus 6 electrones están distribuidos sobre sus 5 átomos. Los heteroátomos y cada carbono presentan hibridación sp^2 , lo que conlleva a la formación de una nube electrónica con representación tipo sándwich, generado por el electrón p_z de cada carbono y el par de electrones del heteroátomo, formando el sexteto de electrones π que les confiere su carácter aromático y cumpliendo con la regla de Hückel (i.e., todo compuesto aromático debe tener $4n + 2 = e^- \pi$) [11].

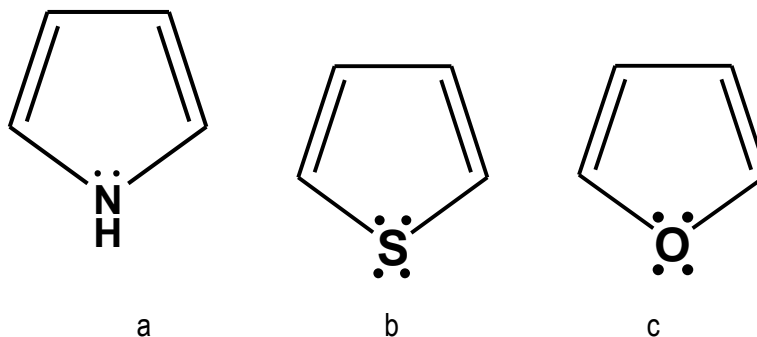


Fig. 2.1. Compuestos heterocíclicos de cinco átomos
a) Pirrol; b) Tiofeno; c) Furano.

La aromaticidad decrece a partir del tiofeno que es el más aromático (Fig. 2.1b), le sigue el pirrol (Fig. 2.1a) y por último el furano (Fig. 2.1c) propiedad ocasionada debido fundamentalmente a la electronegatividad del heteroátomo. En el caso del pirrol, el nitrógeno posee la capacidad de donar electrones dentro del anillo, siendo superado por el azufre que presenta una electronegatividad similar a la del carbono y por último el oxígeno que al ser más electronegativo se resiste a ceder el par de electrones [12].

El tiofeno debido a su aromaticidad sufre reacciones de sustitución más que de adición, con la mayoría de los electrófilos. El pirrol tiene un comportamiento de enamina y su elevada energía de

ANTECEDENTES

resonancia facilita las reacciones de sustitución electrofílica. El furano sufre reacciones de adición más que de sustitución con electrófilos, tiene propiedades de enol, éter o butadieno; a temperaturas altas, se comporta como un dieno conjugado, generando la reacción de Diels-Alder debido a su muy baja energía de resonancia. En los tres heterociclos la sustitución en posición 2 es la más favorecida [13].

Otra descripción, desde el punto de vista de la teoría de enlace valencia es considerar al híbrido de resonancia (**Fig. 2.2**). Se establece que sólo tiene una forma resonante de máxima estabilidad (1), donde no hay separación de cargas. La contribución en las formas en donde hay separación de cargas es mucho menor, entre ellas, (2 y 3) contribuyen en mayor grado que las representaciones (4 y 5).

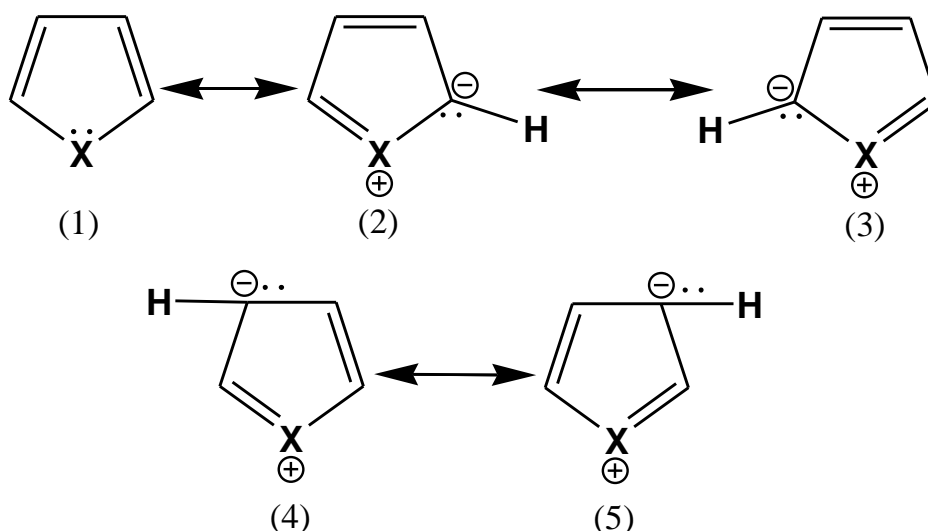


Fig. 2.2 Híbrido de resonancia, X = S o NH, O

Otro aspecto que debemos de considerar es la densidad de carga que se desplaza hacia el heteroátomo. El momento dipolo de la molécula ($\mu = qd$) se orienta hacia el heteroátomo para el furano y el tiofeno ($\delta(+)\rightarrow\delta(-)$), en cambio en el pirrol ocurre lo contrario [14,15]. Para los tetrahidroderivados, la diferencia de electronegatividad generada en el anillo nos da la orientación del dipolo. La resonancia hace que las cargas se separen más al aumentar la distancia, y cuando aumenta μ el carácter aromático también lo hace.

ANTECEDENTES

Tabla 2.1 Momento dipolar de los heterocícllos de cinco miembros [14].

HETEROCICLO	MOMENTO DIPOLAR (Debye)
Furano	0.71
Pirrol	1.80
Tiofeno	1.87

Con respecto a su acidez o basicidad, el pirrol es considerado como un ácido débil ($pK_a = 17.5$) y como una base muy débil, con ($pK_a = -3.8$) [16]. Esto se debe a que el par de electrones no está disponible (forma sales a expensas de su aromaticidad). El pirrol se protona en presencia de ácidos fuertes preferentemente en posición 2 o 5 y en esas condiciones puede polimerizarse [16] (Fig. 2.3).

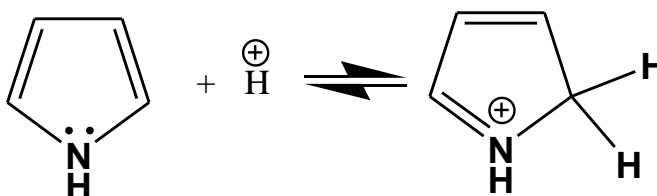


Fig. 2.3 Protonación del Pirrol

2.1.2. Reactividad.

El furano, el pirrol y el tiofeno debido a la distribución asimétrica de su carga, muestran gran reactividad ante los agentes electrofílicos comunes, siendo el furano ligeramente más reactivo que el pirrol y el tiofeno el menos reactivo [17]. No obstante, el tiofeno presenta las mejores condiciones para la sustitución electrofílica porque es más estable a los ácidos que el furano o el pirrol [18]. La posición 2 es la más favorecida para la sustitución electrofílica, debido a que esta posición, presenta un estado de transición de menor energía y una mayor estabilización por resonancia. El pirrol reacciona con facilidad ante agentes halogenantes, produciendo pirroles perhalogenados, la nitración con nitrato de acetilo a bajas temperaturas produce 2-nitropirrol [19]. El 2-acetil pirrol se obtiene calentando pirrol con anhídrido acético en ausencia de catalizador [20].

Las reacciones de sustitución nucleofílica y por radicales de sistemas monoheteroatómicos se ha estudiado en menor cantidad que la sustitución electrofílica, la sustitución nucleofílica es

ANTECEDENTES

virtualmente desconocida para el pirrol. [16,21]. La sustitución electrofílica sobre el nitrógeno del pirrol generalmente ocurre en condiciones fuertemente básicas, si la sustitución es con intercambio de protón entonces la reacción se produce en condiciones de acidez media o en presencia de una base acuosa ya que el pK_a del pirrol es 17.5. Se pueden obtener pirroles a partir de furanos, por ejemplo la obtención del N-fenil pirrol a partir de 2,5 dimetoxidihidrofurano con un rendimiento del 78%, [22], otra síntesis es por el método de Clausen-Kaas y Tyle [23].

2.2 Polímeros conductores

En la actualidad se investiga la preparación de polímeros con módulo de esfuerzo vs. deformación elevado, alta resistencia térmica, electroactivos, fotosensibles, biopolímeros, polímeros con propiedades ópticas no lineales, nanomateriales, sistemas multicomponente con propiedades especiales, materiales selectivos para técnicas de separación o análisis, etc. El objetivo final es, sin duda, poner los logros y el progreso científico a disposición de una sociedad que de forma cada vez más imperiosa, demanda un mayor bienestar y una mejora de la calidad de vida. Por ello, se han desarrollado dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los conductores **extrínsecos** y los **intrínsecos** [24].

2.2.1 Definición

Los conductores extrínsecos con matriz polimérica son materiales compuestos, formados por un polímero, generalmente termoplástico y una carga: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etc. Los conductores intrínsecos, son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material, los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces $C = C$ alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena, por ejemplo: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, etc.

2.2.2. Síntesis

2.2.2.1. Síntesis directa [25] Por medio del paso de una corriente de acetileno empleando un catalizador de Ziegler-Natta, puede producirse en la pared del recipiente una película brillante de poliacetileno que es conductora.

ANTECEDENTES

2.2.2.2. Oxidación química del monómero En una disolución monomérica se puede añadir un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero, por ejemplo, sales de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol. Esto produce un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales mejora aun más las propiedades del polímero al favorecer la oxidación del sistema [26].

2.2.2.3. Oxidación electroquímica El proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una celda electroquímica en contacto con un disolvente y una sal. Esto permite el paso de una corriente eléctrica y favorece la oxidación del polímero. Es análoga a la oxidación química [24].

2.2.2.4. A partir de precursores Un polímero precursor, generalmente soluble, se aplica sobre la superficie deseada. Por calentamiento, se descompone, produciendo una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble. Ejemplo la poliacrilamida [24].

2.2.2.5. Otros métodos Polimerizaciones fotoiniciadas [1], ejemplo derivados de la betaína que generen radicales libres, y polimerizaciones por condensación, ejemplo ácido tereftálico con etilenglicol, etc. [3,27].

2.2.3. Técnicas de polimerización

La mayoría de las técnicas de síntesis buscan tener una buena eficiencia en la producción de un compuesto puro, con propiedades y estructuras únicas, esto no es aplicable a sistemas macromoleculares, las moléculas poliméricas se forman dentro de una distribución de pesos moleculares, su conformación en solución es variable y la estructura de su cadena puede ser lineal o ramificada.

2.2.3.1. Polimerización electroquímica

La primera polimerización electroquímica por radicales libres del metacrilato de metilo fue descrita por [28]. Aquí la reacción inicia con el hidrógeno monoatómico producido catódicamente en la electrólisis de ácido sulfúrico acuoso. Los catión radicales son generados por oxidación anódica como está descrito en la literatura [2]. La reacción de polimerización del polipirrol puede representarse

ANTECEDENTES

como en la **figura 2.4** donde $n = 3, 4$ y m = la longitud de la cadena. La cantidad de contra ión que se incorpora entre las cadenas planas del polímero debe ser mayor al 50% en peso [1].

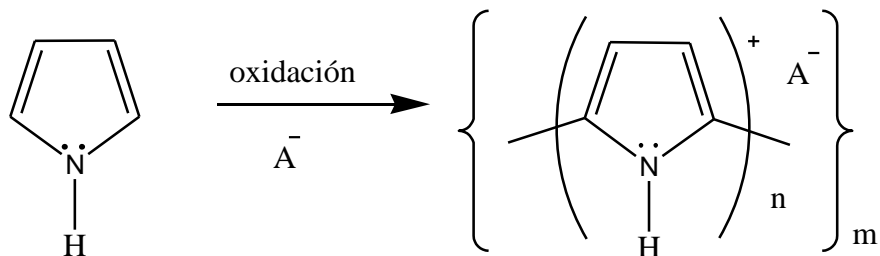


Fig 2. 4 Mecanismo de electropolimerización del pirrol.

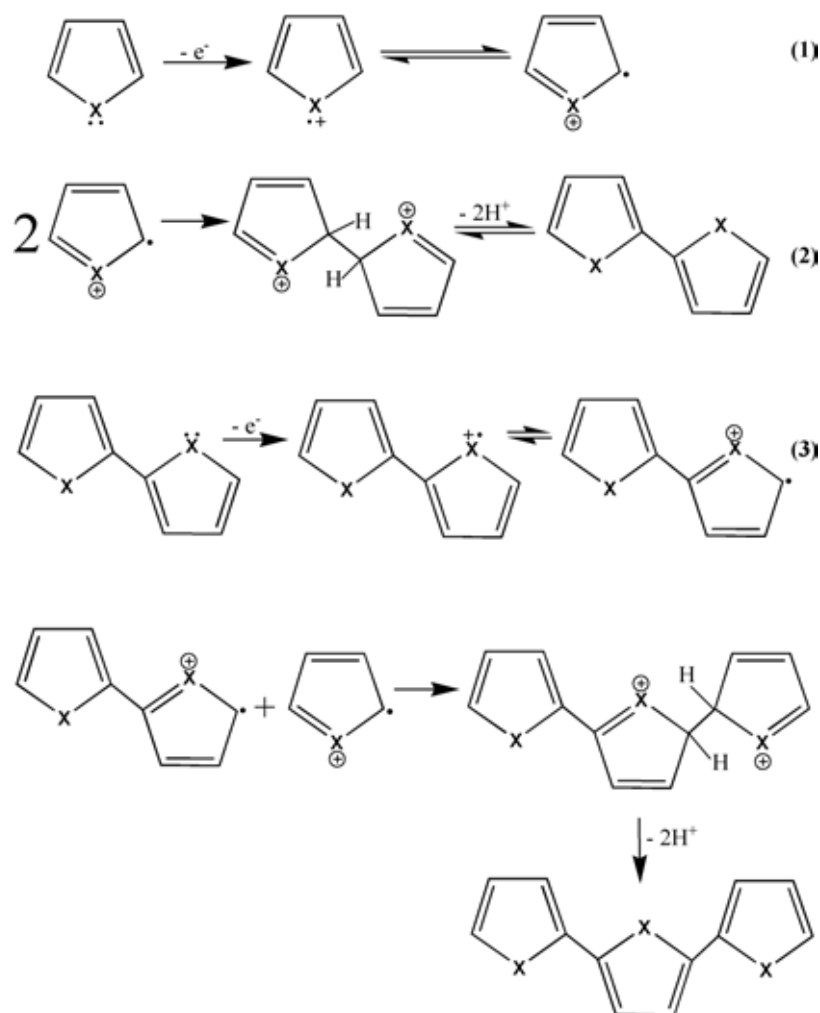


Fig. 2.5 Mecanismo propuesto para la electropolimerización de heterociclos aromáticos de 5 miembros donde $X = \text{NH}, \text{S}, \text{O}$.

ANTECEDENTES

En la oxidación del pirrol el enlace α - α forma una estructura ideal (**fig. 2.5**) en donde los anillos de pirrol se alternan y el contraión (A^-) se intercala entre las cadenas del polímero para balancear la carga y mantener la molécula neutra. Se genera un catión-radical o dicatión a lo largo de la cadena polimérica **fig. 2.6 (c y d)**. La oxidación es un proceso progresivo y reversible, que da lugar a la formación de un compuesto polímero-contraión de *estequiometría* variable, los acoplamientos pueden ser diferentes a los de la estructura ideal y obtenerse muchas imperfecciones que producen una disminución en la conductividad del polímero resultante. Los polímeros conductores pueden cambiar del estado oxidado conductor al estado neutro aislante, este proceso es controlado por la difusión de contraiones dentro y fuera del polímero [24,29].

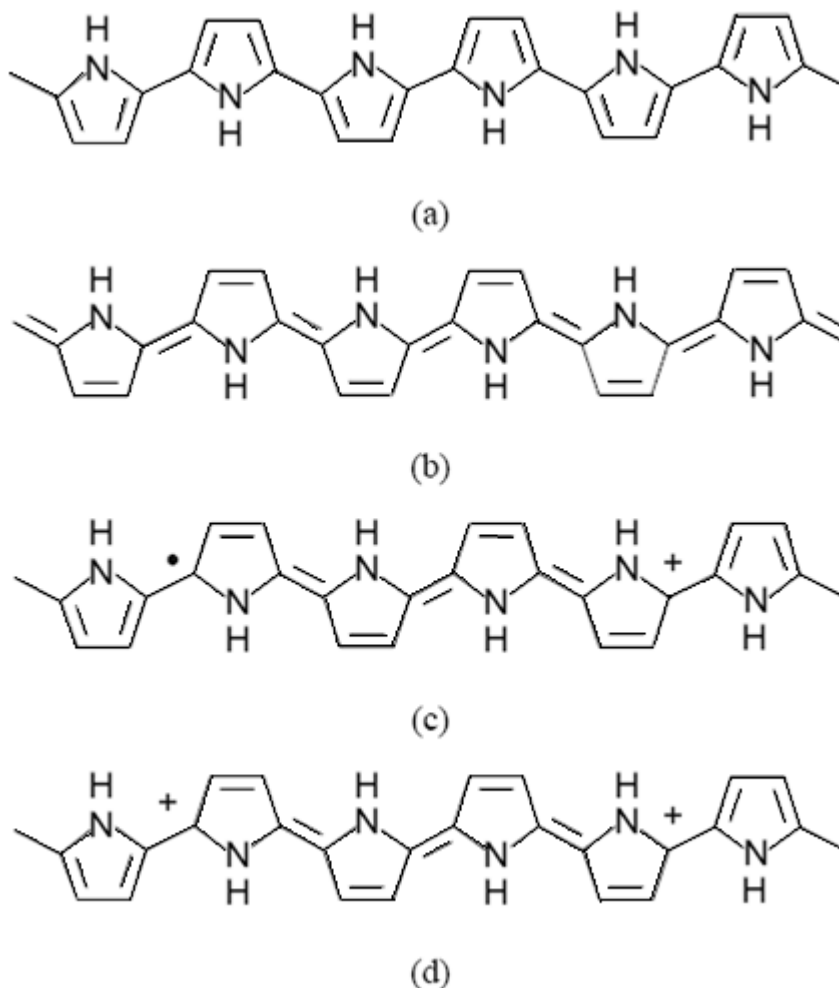


Fig. 2.6 Posibles estructuras del polipirrol mostrando configuraciones (a) aromática, (b) quinoide, (c) polarón y (d) bipolarón.

2.2.3.2. Caracterización electroquímica

Las técnicas electroanalíticas tienen una gran utilidad en la caracterización de polímeros conductores. [1] La voltamperometría cíclica permite investigar las propiedades redox de un sistema, variando el potencial de un electrodo de trabajo, con respecto a un electrodo de referencia, de manera lineal, mientras se registra la respuesta de la corriente en función del potencial. A partir del registro de la corriente vs. potencial (voltamperograma) es posible obtener información termodinámica del sistema, por ejemplo, el potencial de los picos de oxidación y reducción, el potencial de media onda y el potencial formal, el intervalo de potencial en el que el disolvente es estable, el grado de reversibilidad o irreversibilidad de la reacción de electrodo y el control de la reacción, ya sea por un control de la cinética de transferencia de carga o por transferencia de masa.

Las reacciones de electropolimerización normalmente se realizan en una celda de tres electrodos. Este arreglo consiste en un recipiente que permite la deaireación del sistema, el ingreso de los reactantes, pero además, se tiene espacio disponible para un electrodo de trabajo donde ocurre la reacción de interés, un contraelectrodo a través del cual circula la corriente y un electrodo de referencia, respecto al cual se mide el potencial del electrodo de trabajo. La solución introducida en la celda de tres electrodos incluye un disolvente apropiado para el monómero, un electrolito soporte para garantizar la conductividad del medio y un monómero polimerizable, tal como pirrol, tiofeno, anilina, furano, etc. Cuando se hace pasar una corriente a través de la celda, mediante el uso de un potencióstato, ocurren reacciones de oxidación o reducción en el electrodo de trabajo y en algunos casos se recubre de polímero. La película de polímero formada es susceptible de ser caracterizada posteriormente por otras técnicas analíticas auxiliares como microscopía electrónica de barrido SEM [7, 8, 30]. Las películas poliméricas electrogeneradas se caracterizan por poseer una conductividad electrónica elevada (e.g., 10^5 S.cm^{-1}). [24,31] Esta es una conductividad electrónica intrínseca a las cadenas poliméricas.

Los requerimientos experimentales no son tan extremos, algunos monómeros se pueden trabajar en soluciones acuosas a temperaturas y presiones ambientales. La condición experimental más restrictiva es cuando se requiere de una atmósfera inerte si se desea producir películas para

ANTECEDENTES

algunas aplicaciones específicas, en éstos casos se logra con burbujeo directo de nitrógeno o argón secos a la solución para desplazar el oxígeno disuelto.

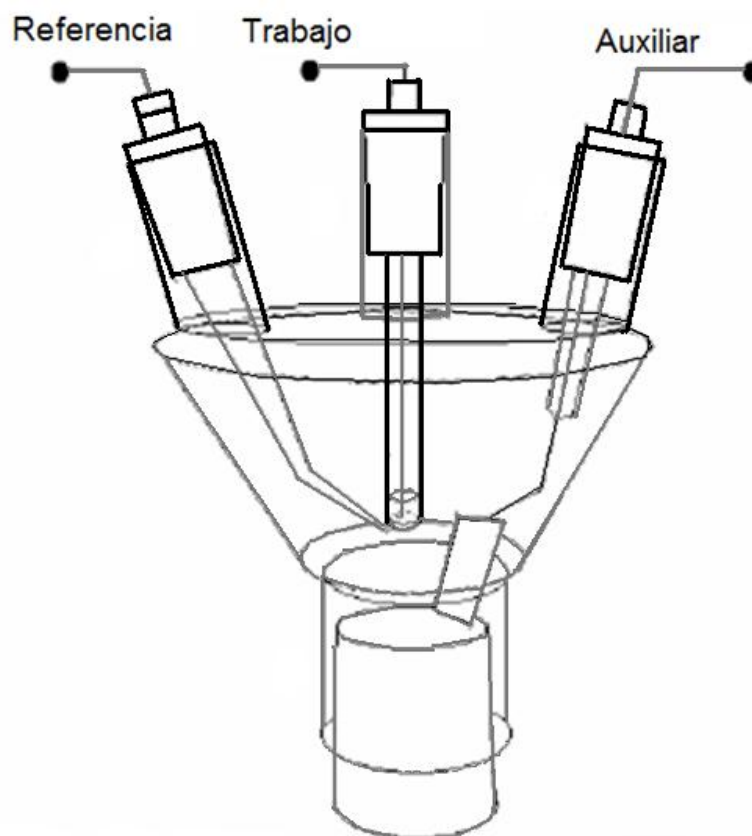


Fig. 2.7 Diagrama esquemático de una celda de tres electrodos, electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia.

El mecanismo de la polimerización en términos generales es complejo. Cuando se estudia el comportamiento electroquímico del monómero en diferentes disolventes, o se emplean diferentes electrolitos soporte, es factible obtener resultados distintos en la obtención de productos no poliméricos, polímeros en solución o en la generación de películas poliméricas cuyas propiedades difieren una de otra, por ejemplo, la conductividad [32]. Un caso semejante, se presenta cuando se llevan a cabo electropolimerizaciones empleando electrodos de diferentes materiales.

ANTECEDENTES

Todas las propiedades electroquímicas se basan en la facilidad de los polímeros conductores para ser oxidados de forma progresiva en un medio electrolítico desde el estado neutro [33]. La manera más simple de llevar a cabo el proceso de electropolimerización es aplicando un programa de barrido lineal de potencial. El grado de oxidación que alcanza el polímero depende del potencial final del barrido, al igual que la carga final producida, misma que es balanceada por el ingreso del contraión. Lo cual produce compuestos no estequiométricos cuya composición en peso del contraión puede variar de cero hasta el 50%.

2.2.3.3 Técnicas electroanalíticas.

En todas las técnicas electroanalíticas se tiene la posibilidad de controlar la energía del **electrón**, en límites de potenciales amplios. La transferencia de electrones juega un papel fundamental en la ruta que gobierna una reacción electroquímica, así, el éxito o fracaso de ésta depende de la selección adecuada de las condiciones experimentales y el entendimiento de los principios que controlan la reacción, tales como; las propiedades de los diferentes componentes de la celda, como es el caso de los electrodos, disolventes y electrolito soporte, etc. [34]. El objetivo fundamental de los experimentos electroanalíticos de potencial-controlado es obtener una respuesta de corriente que se relacione con la concentración del analito presente en el medio.

En la voltamperometría cíclica se hace un barrido de potencial partiendo de un valor inicial hasta un valor final. El potencial se invierte hasta alcanzar el valor final elegido, haciendo que algunas veces, el material transformado en el barrido inicial, sea convertido a su estado inicial en el barrido inverso (**fig. 2.8**). En este sentido, un voltamperograma cíclico (CV), contiene información datos de corriente y potencial como fue señalado previamente (**fig. 2.9**).

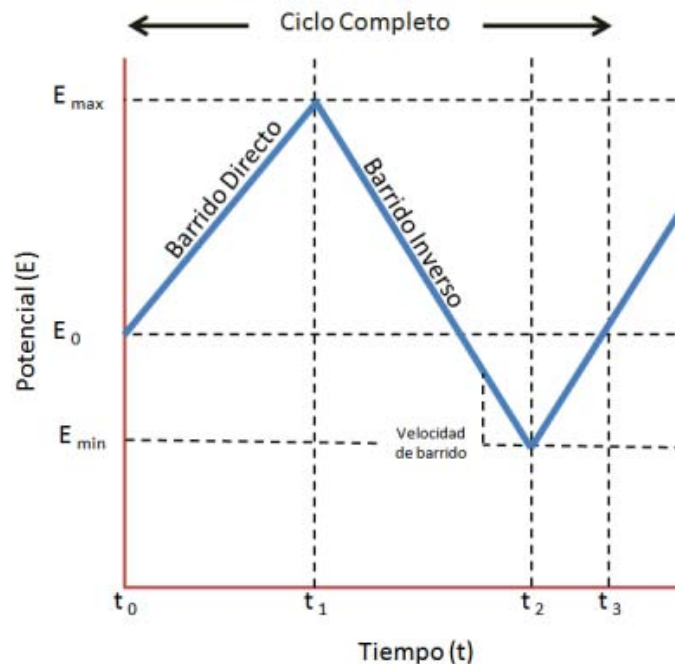


Fig. 2.8 Diagrama de potencial contra tiempo (E vs t)

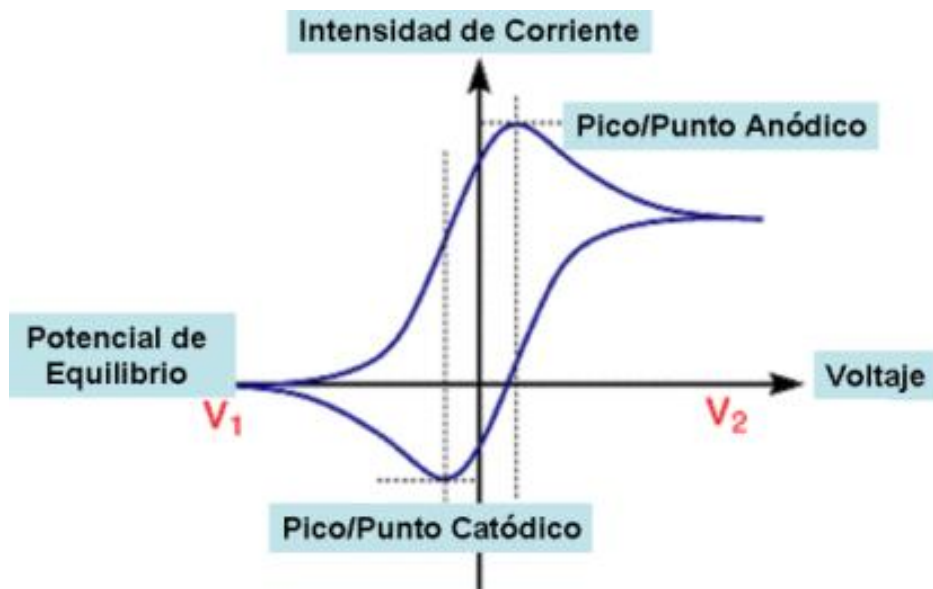


Fig. 2.9 Esquema general de un voltamperograma.

2.2.3.4 Teoría general de la voltamperometría.

En la voltamperometría, los efectos del potencial aplicado y las características de la corriente de oxidación o reducción se describen de la mejor manera, resolviendo las ecuaciones de transporte de masa y la cinética de transferencia de carga en la superficie del electrodo [35]. El potencial aplicado determina las concentraciones de las especies redox sobre la interfase del electrodo, las cuales son descritas en el equilibrio por la ecuación de Nernst. Por otra parte, la cinética de transferencia de carga del sistema puede describirse por medio de la ecuación de Butler–Volmer [36].

En los casos en que la difusión de las especies hacia la superficie del electrodo controle el proceso de oxidación y reducción, la corriente resultante se relaciona directamente al gradiente de concentración de la especie electroactivas.

Este comportamiento, se describe por medio de la primera ley de Fick, como se discute enseguida. En otros casos, la velocidad de reacción es controlada por la transferencia de carga en la interfase del electrodo, lo que se conoce como un control cinético. Normalmente, los sistemas lentos o irreversibles se apegan a este comportamiento [36,37].

Una reacción de oxido-reducción general puede expresarse como $O + ne^- \rightleftharpoons R$. El cambio del potencial del electrodo (E), modifica las concentraciones respectivas de las especies O y R en su superficie (i.e., C_O° y C_R°), tal y como lo describe la ecuación de Nernst. Ahora bien, si el potencial se hace más negativo que el potencial de equilibrio del sistema, el cociente de las concentraciones en la ecuación de Nernst tiende a ser mayor, por tanto O se reduce a R . De manera inversa, si el potencial del electrodo se hace más positivo que potencial de equilibrio, el cociente decrece y R se oxida a O .

Para algunas técnicas es útil emplear la ecuación que relaciona las variables cinéticas del sistema con la respuesta de corriente, potencial y concentración. Esta ecuación se conoce como la ecuación de la corriente y el potencial, (ecuación 2.1). Se tiene una simplificación de la ecuación de la corriente y el potencial para el caso en que circula una corriente baja en la celda (i.e., 10% de la corriente límite) y la concentración en la superficie del electrodos se aproxima a la del seno de la solución. La dependencia del potencial se expresa en términos del sobrepotencial, $\eta = E - E_{eq}$, donde E_{eq} es el potencial de equilibrio del sistema. Este último corresponde al potencial cuando la

ANTECEDENTES

corriente neta del sistema es igual a cero. La expresión final simplificada bajo las condiciones previstas anteriormente, se conoce como la ecuación de Butler–Volmer [36].

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \left\{ c_O^0 \exp[-\alpha\theta] - c_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta] \right\} \quad (2.1)$$

En donde
$$\theta = \frac{nF(E - E^0)}{RT}$$

- i= Corriente neta del sistema.
- n= Número de electrones transferidos.
- F= Constante de Faraday, 96,485 C/eq.
- A = Área del electrodo.
- k°= Constante de velocidad estándar de reacción.
- C_O^o = Concentración de O en la superficie del electrodo.
- C_R^o = Concentración de R en la superficie del electrodo.
- α = Coeficiente de transferencia.
- E= Potencial del electrodo.
- E°= Potencial formal del sistema (i.e., potencial estándar corregido por los coeficientes de actividad del medio).
- R= Constante de los gases en términos de energía.
- T= temperatura absoluta, °K.

La ecuación de la corriente y potencial, se deduce a partir de las teorías del complejo activado y las curvas de energía libre del sistema [36]. La cantidad (en moles) de producto formado por el paso de una corriente eléctrica en una celda es equivalente químicamente a la cantidad (en moles) de la carga de electrones suministrados [36]. Los parámetros de interés en la caracterización cinética de un sistema involucran la obtención de α y k^0 . Estos pueden obtenerse del análisis de las curvas de Tafel o las curvas de la corriente de intercambio, i_0 . Esta última, representa la corriente en el equilibrio del sistema y se relaciona directamente con la constante de velocidad de reacción estándar, k^0 . Finalmente, en otros casos la corriente depende directamente del gradiente de concentraciones de las especies electroactivas de la región de la interfase del electrodo. Cuando se presenta la oxidación o reducción de una especie electroactiva en la interfase del electrodo, el gradiente de concentración determina la fuerza impulsora que provoca la difusión de los iones hacia y desde la superficie del electrodo.

ANTECEDENTES

El gradiente de O ó R a la interfase del electrodo, controla el sentido de la reacción, y de igual manera, la corriente farádica que circula en la celda. En la solución, los gradientes de concentración son pequeños o inexistentes y el transporte de masa se presenta por migración iónica. En términos generales, la corriente es proporcional a la velocidad en la cual está siendo reducida u oxidada una especie electro activa en la superficie de un electrodo. El valor de la corriente se ve afectada por muchos otros factores, dentro de los que destacan, la concentración de la especie redox, el tamaño, forma y material de construcción del electrodo, la resistencia de la solución y el número de electrones transferidos [38].

Además del transporte de masa por difusión y migración, puede también tenerse por convección. La difusión resulta de la existencia de gradientes de concentración, la migración de los gradientes de potencial que establecen un campo eléctrico y la convección por el movimiento del fluido que lleva a las especies electroactivas a la superficie del electrodo. En la voltamperometría, el uso de un electrolito soporte a concentraciones 100 veces mayores que el de la especie electroactiva, reduce el efecto de campo eléctrico y por tanto la migración. Normalmente, los experimentos voltamperométricos se llevan a cabo en solución quieta, excepto para técnicas hidrodinámicas, tales como el electrodo de disco rotatorio (RDE), en las que el transporte de masa ocurre por la convección y difusión principalmente [36].

Muchas técnicas voltamperométricas tienen ecuaciones teóricas que describen y predicen con más detalle los diferentes aspectos del comportamiento de i vs. E . Por ejemplo, la forma de la curva, la altura máxima, anchura, y posición de los picos de oxidación y de reducción. En el caso particular de la voltamperometría, la forma de los voltamperogramas es descrita por la ecuación de la función de corriente que depende, entre otras cosas, de la velocidad de barrido del potencial, la concentración y el número de electrones transferidos. Esta ecuación permite predecir la forma teórica de un voltamperograma. Lo anterior, facilita el entendimiento de los sistemas redox, pero sobretodo, permite deducir información termodinámica y cinética de sistemas reales [36].

ANTECEDENTES

2.3. Sigma de Hammett

Hammett [39-40] desarrolló un método para considerar los efectos del sustituyente en las posiciones *meta* y *para* del anillo bencénico, estableciendo una relación entre la constante de equilibrio y la constante de velocidad de una reacción, a través de la siguiente ecuación:

$$\log k_z - \log k_h = \log(k_z/k_h) = \rho\sigma_z \quad (2.3)$$

En donde k_z y k_h representan los valores de las constantes de velocidad o de equilibrio, que corresponden a las reacciones 2.4 y 2.5 respectivamente.



El valor de la constante ρ es característico de la reacción que se considera y el valor de la constante del sustituyente σ_z es característico de la naturaleza química del sustituyente Z y de las posiciones relativas de Z y X en los reactivos. La ecuación de Hammett es una relación lineal de energía libre con las constantes de equilibrio y de manera similar para las constantes de velocidad.

$$\Delta G_Z = -RT \ln k_z \quad (2.6)$$

$$\Delta G_H = -RT \ln k_h \quad (2.7)$$

$$\log k_z - \log k_h = \rho\sigma_z \quad (2.8)$$

$$\frac{-\Delta G_Z}{2.3RT} + \frac{\Delta G_H}{2.3RT} = \rho\sigma_z \quad (2.9)$$

$$-\Delta G_Z = \sigma_z \rho 2.3RT - \Delta G_H \quad (2.10)$$

Para una reacción en ciertas condiciones dadas, ρ , R, T, y ΔG_H son constantes, así que σ_z es lineal con respecto a ΔG_Z . La constante σ_z se ajusta a cero cuando el sustituyente Z es un átomo de hidrógeno y a la constante ρ se le asigna el valor de la unidad para la disociación de ácidos benzoicos ($\text{ZC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) en solución acuosa diluida a 25°C. Si calculamos el valor de σ para cada grupo Z, se pueden obtener otros valores de ρ para otras reacciones. Jaffé [41,42] ha determinado las relaciones entre las constantes de equilibrio y las constantes de velocidad para muchas reacciones

ANTECEDENTES

con los valores σ de Hammett, obteniendo una medida cuantitativa del efecto del sustituyente sobre la distribución electrónica del anillo bencénico.

La limitación del tratamiento de Hammett ocurre cuando los sustituyentes Z están en posición *orto* con respecto a los átomos X, la razón de esta falla posiblemente se deba a que bajo tales circunstancias existen variaciones en las entropías de los reactivos y los productos, o de los reactivos y los complejos activados. Así, los valores de las σ_z de los sustituyentes, varían ampliamente con respecto a las estructuras de las moléculas que contienen a los sustituyentes Z. Jaffé, pudo reconocer variaciones sistemáticas semejantes en otros sustituyentes.

Las constantes σ_z de los sustituyentes están relacionadas con la forma en que los sustituyentes Z afectan las distribuciones de la carga eléctrica en las moléculas aromáticas consideradas. Brown y Okamoto [43] han propuesto dos nuevos grupos de valores para sigma cuando Z puede entrar en resonancia con el sitio de reacción en el estado de transición, las cuales son: σ^+ y σ^- para grupos electro-donadores que desarrollan una carga positiva en el estado de transición, y para grupos electro-atradores que desarrollan una carga negativa en el estado de transición. La ecuación de Hammett ha sido utilizada para mostrar muchas mediciones físicas incluyendo frecuencias de IR y desplazamientos químicos en RMN.

2.4. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno (1-H-RMN) y su relación con la sigma de Hammett (σ)

Gutowsky [44] mostró que el desplazamiento químico en RMN provee un método efectivo para medir los efectos del sustituyente, indicando que al graficar el desplazamiento químico (δ) contra los valores de la constante de Hammett (σ) se observa una tendencia hacia la correlación lineal. La correlación entre estos valores implica una conjugación directa entre el benceno sustituido y el anillo del pirrol, o bien, una transferencia inductiva de los efectos del sustituyente desde el anillo aromático sustituido en el nitrógeno del pirrol, con una consecuente variación en la electronegatividad de este átomo. Taft R. W. Jr. [45] mostró que una transferencia inductiva podría producir mayores variaciones, en la densidad de electrones π , en el átomo de carbono α que en el β .

ANTECEDENTES

Las correlaciones lineales de la constante de Hammett han sido interpretadas como efectos conjugativos primarios sobre la densidad electrónica (δ) en numerosos compuestos [39]. Correlaciones similares han sido interpretadas como una interacción conjugativa del sustituyente con el anillo aromático y una transferencia inductiva desde el anillo hacia la cadena lateral. Una variación en la densidad electrónica δ sobre el átomo del sistema conjugado puede transmitirse a través de las corrientes de electrones π , por lo tanto, la perturbación se da de igual modo en los átomos cercanos y lejanos a ésta, llamándosele efecto de conjugación o de resonancia subdividiéndose en dos grupos diferentes. La **tabla 2.1** muestra una serie de grupos electroattractores y electrodonadores típicos.

Tabla 2.1 Efectos de resonancia de grupos electrodonadores y electroattractores

Electrodonadores	Electroattractores
<i>p</i> -NH ₂	<i>p</i> -NO ₂
<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	<i>p</i> -CO-CH ₃
<i>p</i> -OH	<i>p</i> -CF ₃
<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -COOH
<i>p</i> -OCH ₂ -CH ₃	<i>p</i> -CN
<i>p</i> -CH ₃	
<i>p</i> -F	
<i>p</i> -Cl	
<i>p</i> -Br	
<i>p</i> -I	

Se ha sugerido que se puede obtener una correlación lineal por medio de la siguiente expresión [46]:

$$\Delta\delta = \delta_z - \delta_h = c\sigma_z \quad (2.11)$$

En donde $\Delta\delta$ es el cambio de desplazamiento total

δ_z Es el desplazamiento químico del protón elegido bajo la influencia del anillo bencénico sustituido.

δ_h Es el desplazamiento químico del protón elegido bajo la influencia del anillo bencénico sin sustituir, c es la pendiente y

σ_z Es la constante de Hammett del sustituyente.

Los valores de σ_z son obtenidos para los diferentes sustituyentes.

Capítulo 3

3.1 Introducción

En esta sección se describe la síntesis y caracterización de los 28 monómeros *orto*, *meta* y *para*-sustituídos de N-fenilpirroles (**tabla 3.1**), los procedimientos de purificación de cada uno de los monómeros y las pruebas electroquímicas aplicadas para evaluar la influencia de los diferentes sustituyentes *orto*, *meta* y *para* del grupo fenilo unido al pirrol. La electropolimerización por oxidación anódica de los monómeros, seguida de la caracterización y evaluación de los potenciales redox de los sistemas investigados se describe. Adicionalmente se detalla toda la metodología aplicada para la medición y adquisición de los potenciales de formación de la película de polímero y la correlación de los datos de potenciales de oxidación-reducción con las sigmas de Hammett de los sistemas investigados.

3.2 Método de síntesis de monómeros

Los monómeros *orto*, *meta* y *para*-sustituídos de los N-fenilpirroles fueron sintetizados, haciendo reaccionar 0.045 moles de 2,5-dimetoxitetrahydrofurano con 0.05 moles de la correspondiente anilina sustituida. Se utilizó ácido acético como disolvente y catalizador, los rendimientos obtenidos en todas las reacciones fueron de 50 a 95%.

Los derivados del pirrol se purificaron utilizando columnas de cromatografía empacada con gel de sílice 0.2 y 0.5 mm de diámetro de partícula y tierra bentonítica tipo "Optimun Extra". Se utilizaron como eluyentes acetato de etilo/hexano. Los sólidos se purificaron por cristalizaron, sublimación y destilación al vacío. Cada uno de los monómeros del pirrol purificados, se caracterizaron por métodos espectroscópicos empleando H-RMN, IR, EM, y los espectros obtenidos fueron comparados con estándares descritos en la literatura. En la Tabla 3.1, se muestran los monómeros sintetizados y se incluyen las constantes físicas y el rendimiento de cada una de las reacciones efectuadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 3.1 Monómeros *orto*, *meta* y *para* sustituidos de N-fenilpirroles sintetizados

No.	Fórmula	Nombre	Ctes. Físicas	Rendimiento
1.	$C_{12}H_{14}N_2$	1-(<i>p</i> -dimetilaminofenil)-pirrol	p.f. 128-30°	85%
2.	$C_{12}H_{13}NO$	1-(<i>p</i> -etoxifenil) pirrol	p.f. 74-6°	75%
3.	$C_{12}H_{11}NO$	1-(<i>p</i> -acetofenil)- pirrol	p.f. 112-13°	90%
4.	$C_{11}H_{11}NO$	1-(<i>o</i> -metoxifenil) pirrol	p.f. 110-13°	55%
5.	$C_{11}H_{11}NO$	1-(<i>m</i> -metoxifenil) pirrol	p.eb. 170°	49%
6.	$C_{11}H_{11}NO$	1-(<i>p</i> -metoxifenil) pirrol	p.f. 94-7°	55%
7.	$C_{11}H_{11}N$	1-(<i>m</i> -tolil)-pirrol	p.eb. 110°	64%
8.	$C_{11}H_{11}N$	1-(<i>p</i> -tolil)-pirrol	p.f. 67°	50%
9.	$C_{11}H_8F_3N$	1-(<i>o</i> -trifluorometilfenil)-pirrol	p.eb. 76-8°	50%
10.	$C_{11}H_8F_3N$	1-(<i>m</i> -trifluorometilfenil)-pirrol	p.f. 42-4°	76%
11.	$C_{11}H_8F_3N$	1-(<i>p</i> -trifluorometilfenil)-pirrol	p.f. 83-5°	75%
12.	$C_{10}H_9NO$	1-(<i>p</i> -hidroxifenil)-pirrol	p.f. 44-6°	80%
13.	$C_{10}H_9N$	1-fenilpirrol	p.f. 49-52°	80%
14.	$C_{10}H_8N_2O_2$	1-(<i>o</i> -nitrofenil)-pirrol	p.eb. 210°	77%
15.	$C_{10}H_8N_2O_2$	1-(<i>m</i> -nitrofenil)-pirrol	p.f. 65°	22%
16.	$C_{10}H_8N_2O_2$	1-(<i>p</i> -nitrofenil)-pirrol	p.f. 170°	84%
17.	$C_{10}H_9IN$	1-(<i>p</i> -iodofenil)-pirrol	p.f. 90°	30%
18.	$C_{10}H_8FN$	1-(<i>o</i> -fluorofenil)- pirrol	p.eb. 92°	82%
19.	$C_{10}H_8FN$	1-(<i>m</i> -fluorofenil)- pirrol	p.eb. 95°	85%
20.	$C_{10}H_8FN$	1-(<i>p</i> -fluorofenil)- pirrol	p.f. 46-8°	93%
21.	$C_{10}H_8ClN$	1-(<i>o</i> -clorofenil) pirrol	p.eb. 120°	90%
22.	$C_{10}H_8ClN$	1-(<i>m</i> -clorofenil) pirrol	p.f. 38-9°	80%
23.	$C_{10}H_8ClN$	1-(<i>p</i> -clorofenil) pirrol	p.f. 76-8°	50%
24.	$C_{10}H_8BrN$	1-(<i>o</i> -bromofenil)- pirrol	p.f. 69-90°	70%
25.	$C_{10}H_8BrN$	1-(<i>m</i> -bromofenil)- pirrol	p.f. 57-8°	70%
26.	$C_{10}H_8BrN$	1-(<i>p</i> -bromofenil)- pirrol	p.f. 89-90°	60%
27.	$C_{10}H_{10}N_2$	1-(<i>p</i> -aminofenil) pirrol	descompone	
28.	$C_{11}H_9NO_2$	Ac-4-(1- pirril) benzoico	descompone	

3.3 Técnicas de caracterización electroquímicas

Las mediciones electroquímicas y el crecimiento de las películas se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos en atmósfera de nitrógeno. El disolvente en las pruebas fue acetonitrilo destilado previamente sobre pentóxido de fósforo, aplicando procedimientos de purificación estándares descritos [47,48]. Se utilizó como electrolito soporte tetrafluoroborato de tetraetilamonio. Se empleó un disco de platino como electrodo de trabajo de 0.5 cm² y en algunos casos, un portaobjetos de vidrio de 0.5cm² de área con una película delgada (10 micras) de platino depositada por vaporización al vacío. Como electrodo auxiliar se empleó un alambre de oro de 0.5 mm de diámetro. Los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (SCE) (Corning). El potencial de los electrodos fue controlado por medio de un potencióstato PAR 173 y se usó un programador universal PAR 175 (Princeton Applied Research), para variar el potencial en los límites seleccionados. La respuesta voltamperométrica se registró en un graficador. Los potenciales redox y los valores E_0 (i.e., potencial medio entre picos) para los monómeros y polímeros, se obtuvieron directamente de los voltamperogramas registrados en papel. La velocidad de barrido del potencial en las pruebas varió de 20-100 mV/s.

Las películas de polímero fueron crecidas en la superficie del electrodo de trabajo de Pt con un área de 0.5 cm², mediante la electrooxidación de una solución 0.03 M de cada monómero del pirrol sustituido, 0.1 M de Et₄NBF₄ como electrolito soporte y como disolvente acetonitrilo destilado. La electropolimerización de los monómeros se llevó a cabo a un potencial constante de 1.233 V vs. SCE fijándose una densidad de carga acumulada máxima de 20 mC/cm² para controlar el espesor de la película de polímero depositada.

Las pruebas voltamperométricas de las películas como electrodos se realizaron empleando como disolvente acetonitrilo destilado. Se utilizó una solución 1 x 10⁻³ M de Ferroceno y 0.1 M de Et₄NBF₄ como electrolito soporte.

3.4 Técnicas de caracterización por RMN, IR, y EM.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno a 80 MHz fueron obtenidos en cloroformo deuterado (CDCl_3) utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Se utilizó un equipo de resonancia magnética nuclear Varian FT-80. Los espectros de RMN se utilizaron, para llevar a cabo una comparación directa de los desplazamientos químicos en Hz y ppm en toda la serie de compuestos estudiados. Los espectros de masas (EM) se determinaron en un espectrómetro Hewlett Packard Mod-5985B a 20 eV. Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Mod-283 utilizando cloroformo o KBr.

3.5 Análisis por regresión lineal

El análisis de los datos de potencial, sigma de Hammett y desplazamientos químicos fueron correlacionados por medio de la técnica de mínimos cuadrados y de regresión lineal, empleando una calculadora programable HP 41 CV con un programa estadístico.

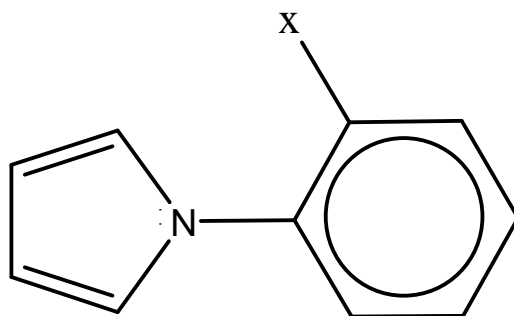
3.6 Comprobación de la pureza de los monómeros

La pureza de los monómeros fue comprobada mediante sus puntos de fusión, utilizando un aparato Fisher Johns. El seguimiento de las reacciones se hizo utilizando placas cromatográficas "Merck Kiesel gel 60 F". Se empleó sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N y calor como revelador.

Capítulo 4

4.1 Introducción

En esta sección se discuten los resultados de voltamperometría cíclica obtenidos para una serie de N-fenil-pirroles sustituidos con diferentes grupos funcionales y el efecto que tiene la posición del grupo sustituyente en el anillo bencénico en los procesos de polimerización, así como la correlación de los potenciales de oxidación y reducción del monómero y el polímero con la sigma de Hammett-Brown. La **fig. 4.1** muestra la estructura de una molécula de N-fenilpirrol que fue sustituida por diferentes grupos funcionales representados por la letra X. La lista de sustituyentes del fenilo en posición orto investigada incluye los siguientes sustituyentes X: -H, -Cl, -F, -Br, -NO₂, -OCH₃ y -CF₃. La reacción de polimerización se llevó a cabo en acetonitrilo como disolvente, empleando 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio como electrolito soporte. En todos los casos los voltamperogramas se obtuvieron en la superficie del electrodo limpia, removiéndose los restos de la película de polímero depositada para evitar cualquier efecto. Las velocidades de barrido del potencial empleadas varían de 20 a 100 mV/s.



- (1) X=OCH₃
- (2) X=H
- (3) X=Cl
- (4) X=F
- (5) X=NO₂
- (6) X=Br
- (7) X=CF₃

Fig. 4.1 Estructura de la molécula de N-fenil-pirrol y la serie de compuestos sintetizados.

RESULTADOS Y DISCUSION

4.2 Proceso de polimerización de los N-fenil-pirroles

El mecanismo de polimerización del pirrol que se encuentra libre de sustituyentes, ya ha sido descrito en la literatura, e involucra una primera etapa de oxidación que permite la formación de un catión radical, la subsiguiente salida de un protón y la formación de un radical, seguida de la formación de un dímero (**fig. 4.2**) [34,49].

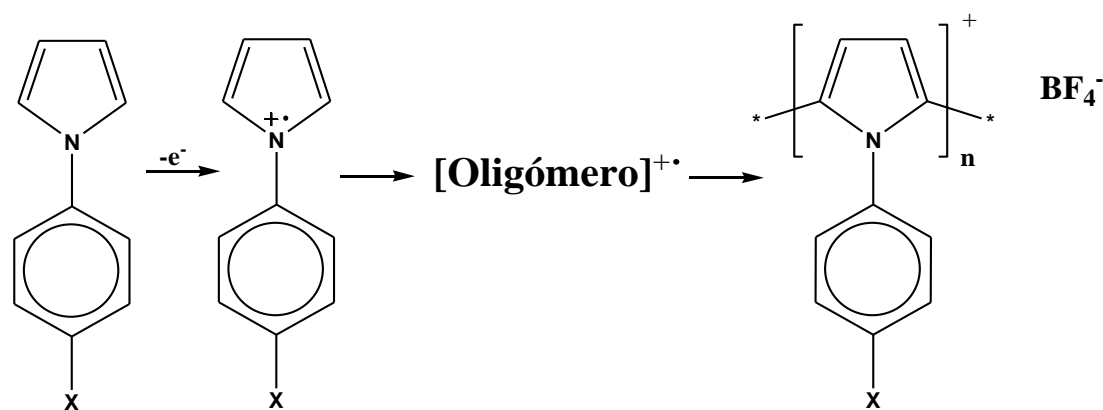


Fig. 4.2 Mecanismo de polimerización de los N-fenil-pirroles.

Con base a datos publicados en la literatura [2,33] se puede proponer que en el primer paso de la oxidación electroquímica de los N-fenil-pirroles sustituidos, se involucra la formación de un catión radical en el ánodo, el cual continúa la cadena de propagación, conforme el mecanismo ya descrito (ver **fig. 2.5**), formando los oligómeros que posteriormente se depositan en el electrodo.

Los N-fenil-polipirroles formados en la superficie del electrodo, tienen un aspecto físico diferente, por ejemplo, los N-fenil-polipirroles *orto*-sustituidos producen películas rugosas y quebradizas, en cambio los N-fenil-polipirroles *para*-sustituidos producen películas tersas y flexibles. También los grupos sustituyentes del fenilo modifican el color de la película, tanto en estado oxidado como en estado neutro, así como la forma del voltamperograma, (**tabla 4.1**) mostrando picos de oxidación y reducción a potenciales más anódicos que los que presenta el polipirrol.

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.1. Potenciales de oxidación de los n-fenilpolipirroles sustituidos y del polipirrol.

	E_{pa}/V	E_{pc}/V
Polipirrol	-0.18	-0.3
<i>o</i> -metoxifenil-polipirrol	0.623	0.400
N-fenil-polipirrol	0.69	0.595
<i>o</i> -clorofenil-polipirrol	0.77	0.63
<i>o</i> -fluorofenil-polipirrol	0.85	0.66
<i>o</i> -bromofenil-polipirrol	0.845	0.260
<i>p</i> -metoxifenil-polipirrol	0.66	0.5
<i>p</i> -clorofenil-polipirrol	0.85	0.69
<i>p</i> -fluorofenil-polipirrol	0.76	0.62
<i>p</i> -bromofenil-polipirrol	0.82	0.62

4.3 Voltamperometría cíclica de monómeros

La **fig 4.3** muestra el voltamperograma cíclico del *p*-fluorofenilpirrol, donde aparece un pico de oxidación a 1.5 V/SCE a diferentes velocidades de barrido. Una gráfica de la corriente pico en función a la velocidad de barrido muestra un comportamiento lineal, lo que indica un proceso de formación de la película controlado por la difusión del monómero y no por el intercambio electrónico entre la película y el electrodo.

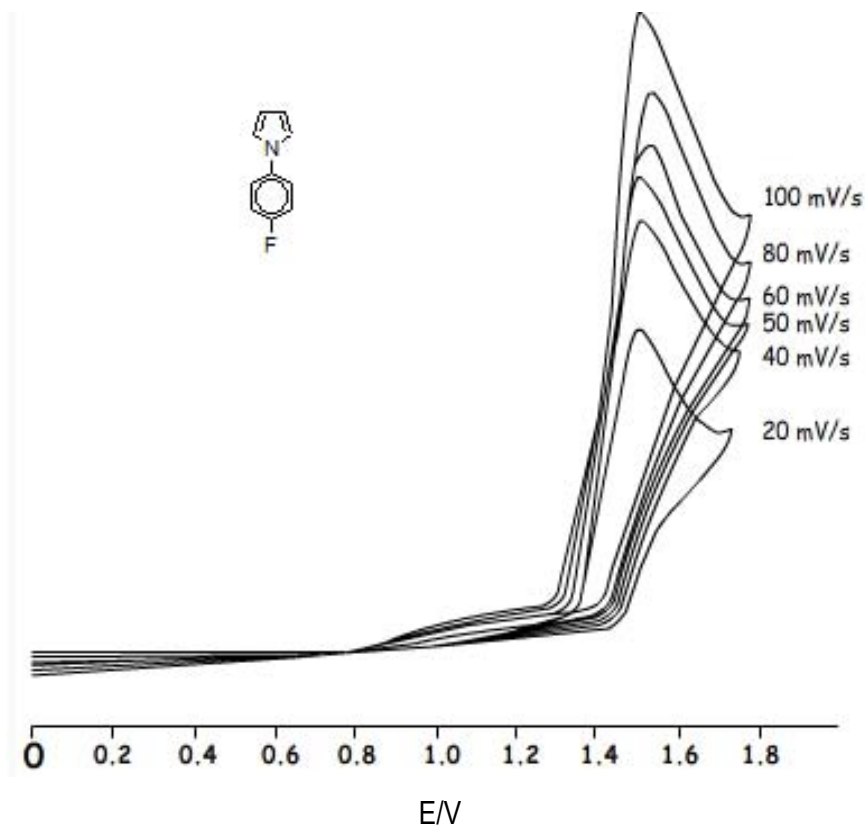


Fig. 4.3 Voltamperograma del 1-(*p*-fluorofenil) pirrol.

4.4 Voltamperometría cíclica de polímeros

Los resultados de una serie de voltamperogramas de *N-orto* fenilpirroles sustituidos con tres grupos funcionales distintos, i.e., H, Cl, y F aparecen en la **fig. 4.4**. Para estos sustituyentes el potencial del pico anódico se desplaza a potenciales más positivos conforme aumenta la electronegatividad del sustituyente.

Los voltamperogramas cíclicos de películas delgadas de polímeros de *N-orto* fenilpirroles obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ expuestas al par redox (ferroceno/ferricinio) mostraron corrientes de oxidación y reducción similares en todos los voltamperogramas ($i_{pa} \approx i_{pc}$), confirmando un proceso redox químicamente reversible. Las películas de polímero formadas fueron mecánicamente estables; no se observaron desprendimientos de la película que pudieran ser provocados por esfuerzos residuales remanentes, ni tampoco se observaron cambios en la textura

RESULTADOS Y DISCUSION

física y morfología aun después de ser ciclada repetidamente entre las formas conductoras y no conductoras del polímero a temperatura ambiente por observación directa.

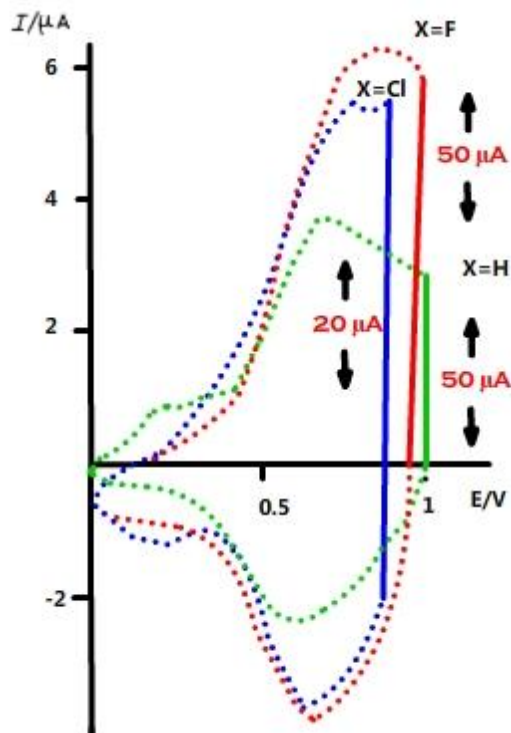


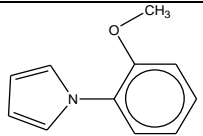
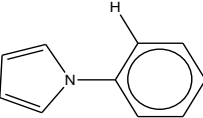
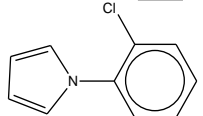
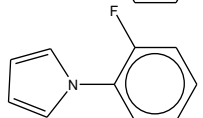
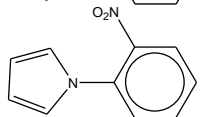
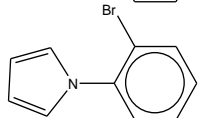
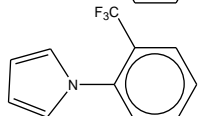
Fig. 4.4 Voltamperogramas de películas delgadas de N-fenilpirroles *orto* sustituidos con tres grupos funcionales distintos, i.e., H línea verde, Cl línea azul, y F línea roja [10].

La **tabla 4.2** resume los resultados de los potenciales de los picos de oxidación y de reducción obtenidos tanto para los monómeros como para los polímeros. También se reporta en la última columna el potencial medio entre picos, E_o , que se define como el promedio aritmético del potencial en

pico anódico y catódico $E_o = \left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \right)$, que se reporta para el polímero electroactivo. Aunque el

potencial, E_o , no se encuentra definido teóricamente, puede verse que se aproxima al potencial medio del sistema que aparece entre el potencial del pico y el potencial a la mitad del pico y tiene la ventaja de poderse evaluar fácilmente de los voltamperogramas de los sistemas poliméricos estudiados [36].

Tabla 4.2. Potenciales de los diferentes compuestos sintetizados

Compuesto	Monómero	Polímero		
	E_{pa}/V	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_0/V
	1.410	0.623	0.400	0.511
	1.470	0.690	0.595	0.652
	1.505	0.770	0.630	0.700
	1.527	0.850	0.660	0.752
	1.530	---	---	---
	1.540	0.845	0.260	0.552
	1.560	---	---	---

Los resultados obtenidos del efecto de los *orto*-sustituyentes muestran una tendencia a aumentar el potencial del pico de oxidación cuando están presentes grupos electroattractores, y a disminuirlo cuando hay grupos electrodonadores, en el caso del bromo, el incremento en el potencial del pico de oxidación debe involucrar no sólo efectos electrónicos, sino también estéricos.

En la **fig. 4.5** se grafican los potenciales de oxidación de los *orto*-sustituyentes contra la sigma de Hammett-Brown. Los efectos inductivos y de resonancia de los grupos sustituyentes afectan la densidad electrónica del anillo bencénico, lo que a su vez tiene influencia directa sobre el centro de reacción del anillo del pirrol, Los valores se ajustan a la ecuación $E_{pa} = 0.11\sigma^+ + 1.5$, con un coeficiente de correlación de $r = 0.95$ omitiendo del gráfico los valores correspondientes al grupo NO_2

RESULTADOS Y DISCUSION

y al fluor, el grupo nitro sale de tendencia probablemente porque intervienen factores estéricos, y en el fluor quizá por la competencia entre los efectos inductivo y de resonancia que dificultan la oxidación.

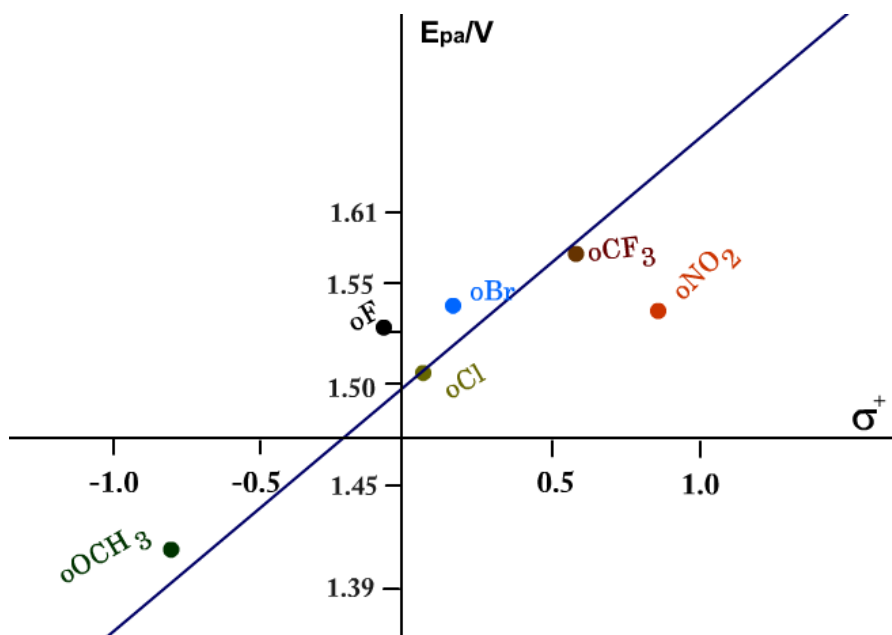


Fig. 4.5 Valores de la sigma de Hammett-Brown contra los valores de E_{pa} de los o-N-fenilpirroles sustituidos $E_{pa} = 0.11\sigma^+ + 1.5$

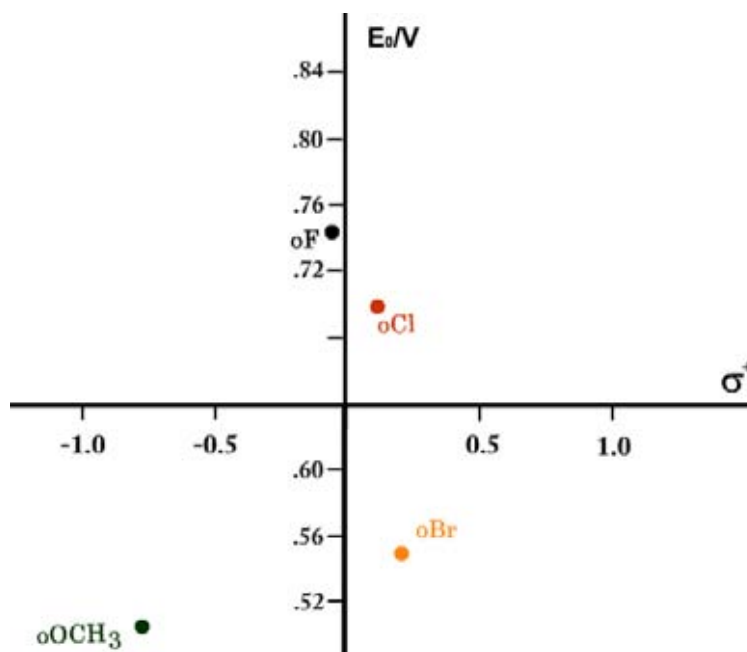


Fig. 4.6 Valores de la sigma de Hammett-Brown contra los valores de E_o de los o-N-fenilpolipirroles sustituidos

RESULTADOS Y DISCUSION

En la **fig. 4.6** se grafican los valores del potencial de separación entre picos (E_o) de los *orto*-fenilpolipirroles, contra la sigma de Hammett-Brown, los *orto*-fenilpolipirroles no siguen la misma tendencia de sus monómeros por lo que no se obtiene una correlación lineal satisfactoria, y no se traza una línea sobre la gráfica. Se concluye que el efecto de los grupos sustituyentes en los monómeros y en los polímeros es diferente, posiblemente porque el efecto del grupo vecino y los factores estéricos se incrementan en el polímero, además se confirma la tendencia ya descrita en la **fig. 4.4**; a medida que aumenta la electronegatividad de los halógenos aumenta el potencial de separación entre picos (E_o) en los polímeros. La **fig. 4.6** no presenta los puntos correspondientes a los grupos electroattractores ya que estos grupos pueden disminuir la estabilidad del catión radical e impedir la polimerización. También los grupos voluminosos pueden afectar la planaridad de la cadena e inhibir la polimerización [50].

El efecto de los sustituyentes en posición *orto* puede apreciarse directamente en los valores de los potenciales del pico anódico E_{pa} , catódico E_{pc} , y E_o de las películas formadas que aparecen en la **tabla 4.2**. Cuando las películas de polímero fueron utilizadas como electrodos en la reacción redox ferroceno/ferricinio, se observa que las diferencias de potencial en los picos anódicos y catódicos, i.e., $E_{pa} - E_{pc}$ se incrementa en el orden $H < Cl < F < Br < OCH_3$, indicando una reacción cuasi-reversible en el caso más simple o bien dos procesos de transferencia de electrón interconectados por procesos químicos acoplados.

Los resultados obtenidos de las películas de polímero investigadas demostraron que aquellas películas de polímero formadas de N-fenil, (*-o*-Cl fenil) y (*-o*-F fenil) pirroles, eran las más estables y presentaban la mejor funcionalidad cuando eran utilizadas como electrodos, también se obtuvieron películas funcionales con *-o*-Br y *-o*-OCH₃. Normalmente, las películas de los primeros polímeros tenían una buena resistencia mecánica como fue señalado previamente. Las películas cicladas con pares redox mostraban una señal estable, sin cambios en los potenciales de oxidación y reducción. Este tipo de películas podían ser removidas de la superficie del electrodo. Por el contrario, en otros casos, la polimerización fue inhibida completamente y no fue posible obtener películas de polímero, específicamente para los grupos *-o*-NO₂ y *-o*-CF₃. Asimismo, en las series N-alquílicas, se manifestó un efecto estérico en una gran cantidad de grupos tal y como se señala en la literatura [50].

RESULTADOS Y DISCUSION

En la serie de N-fenilpirroles, los sustituyentes *orto*-electroactivos mostraron efectos electrónicos y estéricos, mientras que los *para*-sustituyentes sólo mostraron efectos resonantes. Consecuentemente, la naturaleza de los grupos electroattractores o electrodonadores tienen un efecto que es transmitido a través del anillo de N-fenilo hacia el pirrol [51]. De acuerdo a lo anterior, los efectos de los grupos funcionales se ven reflejados directamente en los valores del potencial de pico anódico E_{pa} , de cada uno de los monómeros, así como los valores de E_o de los polímeros (ver **tabla 4.3**)

- (1) X=OCH₃
- (2) X=CH₃
- (3) X=Cl
- (4) X=F
- (5) X=NO₂
- (6) X=Br
- (7) X=CF₃
- (8) X=OH
- (9) X= I
- (10) X=OAc
- (11) X=N(CH₃)₂

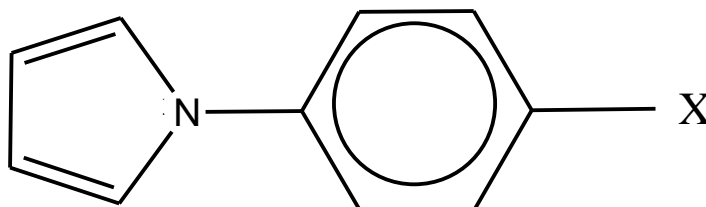
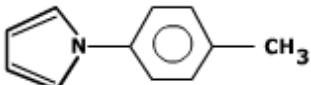
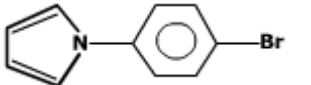
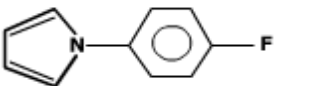
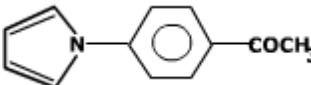
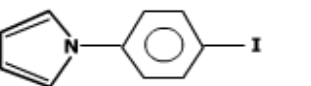
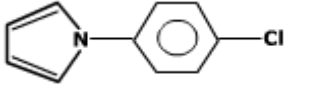
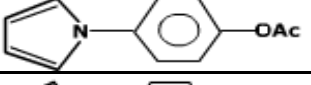
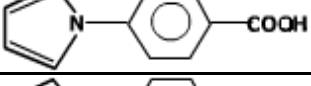
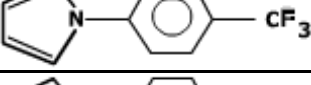
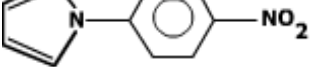


Fig. 4.7 Estructura de la molécula de N-fenil-pirrol y la serie de derivados sintetizados.

Tabla 4.3. Datos de voltamperometría cíclica de monómeros *para* sustituidos de N-fenilpirroles y películas de polímero delgadas.

<i>Para</i> -Sustituyentes	Monómero E_{pa}/V	Polímero		
		E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_o/V
	1.26	-	-	-
	1.28	-	-	-
	1.31	0.66	0.5	0.58
	1.31	0.66	0.55	0.61
	1.47	0.69	0.59	0.64

RESULTADOS Y DISCUSION

	1.48	0.67	0.54	0.61
	1.51	0.82	0.62	0.72
	1.52	0.76	0.62	0.69
	1.52	0.86	0.7	0.78
	1.52	0.72	0.7	0.71
	1.53	0.85	0.69	0.77
	1.56	-	-	-
	1.56	-	-	-
	1.59	-	-	-
	1.6	0.90	0.78	0.84

Los voltamperogramas cíclicos de los *p*-NO₂, *p*-COCH₃, *p*-Br y *p*-Cl polipirroles denotan la presencia de un pico pequeño adicional antes de la oxidación del pirrol entre 0.5 - 0.6 V (**fig. 4.8**) Este pico no fue asignado. Sin embargo, se puede proponer que se debe a la adsorción de dímeros cargados que tienen sustituyentes en posición *para* y pueden acercarse perpendicularmente a la superficie, en este sentido se tendría carga debida a la adsorción [52]. Otra hipótesis, podría ser la liberación de carga debido a las diferencias entre los potenciales de la película de polímero y el monómero en la solución, que provocan la transferencia de carga para igualar los niveles de Fermi como ha sido sugerido para el politiofeno en la literatura [53,54]. Sin embargo, la comprobación y demostración de este fenómeno queda fuera del alcance de este trabajo.

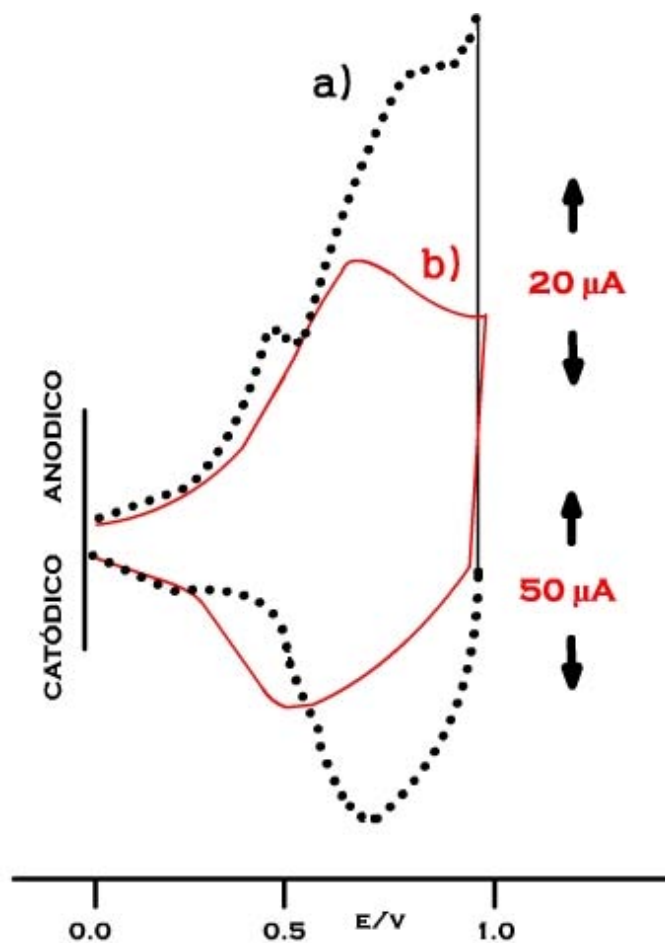


Fig. 4.8 Voltamperogramas cíclicos de 20 mC/cm², de películas delgadas de N-fenilpirroles sustituidos con p -COCH₃ (curva a) línea negra y p -OCH₃ (curva b) línea roja a 100 mV/s en CH₃CN conteniendo 0.1 M de Et₄NBF₄ [2].

El orden de las mediciones y el efecto del sustituyente en forma cuantitativa, pueden explicar algunas propiedades electroquímicas de los pirroles basados en los valores de los potenciales de los picos y el potencial medio entre picos, E_{pa} y el potencial de separación entre picos E_o de los monómeros y polímeros estudiados, mismos que fueron correlacionados con la constante de Hammett-Brown [53], enlistada en la **tabla 4.4**.

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.4. Valores de E_{pa} y E_o de los monómeros y polímeros y σ^+

<i>Para-sustituyente</i>	Monómero E_{pa}/V	Polímero E_o/V	σ^+
<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	1.26	---	-1.70
<i>p</i> -OH	1.28	---	-0.92
<i>p</i> -OCH ₃	1.31	0.58	-0.78
<i>p</i> -CH ₃	1.48	0.61	-0.31
-H	1.47	0.64	0.0
<i>p</i> -Br	1.51	0.72	0.15
<i>p</i> -F	1.52	0.69	-0.07
<i>p</i> -I	1.52	0.71	0.14
<i>p</i> -Cl	1.53	0.77	0.11
<i>p</i> -COOH	1.56	---	0.42
<i>p</i> -CF ₃	1.59	---	0.61
<i>p</i> -NO ₂	1.60	0.84	0.79

Cuando se grafican los valores de potencial del pico anódico (E_{pa}) de los *para*-fenilpirroles y de potencial de separación entre picos (E_o) para sus polímeros vs la sigma de Hammett-Brown, se obtienen correlaciones lineales satisfactorias dadas por las ecuaciones $E_{pa} = 0.16\sigma^+ + 1.49$ (monómeros) y $E_o = 0.18\sigma^+ + 0.695$ (polímeros). El coeficiente de correlación para la serie de los monómeros es $r = 0.96$ y para la serie de los polímeros de $r = 0.927$. Los resultados de la comparación se presentan en la **fig. 4.9** y **fig. 4.10** respectivamente. Los valores se correlacionan apropiadamente porque satisfacen los estándares de Jaffe [42] y ejemplifican por primera vez, el efecto que puede tener la sustitución paralela entre el monómero y sus polímeros en el centro de reacción de la carga positiva.

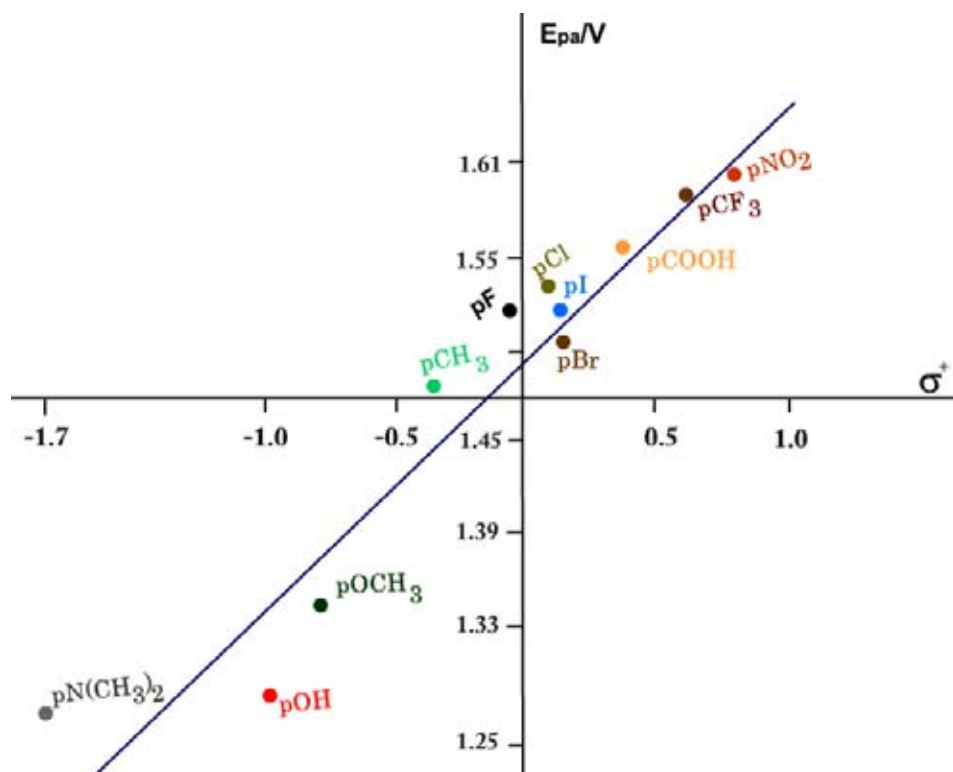


Fig. 4.9 Relación entre el potencial de oxidación de diferentes monómeros de *p*-N-fenilpirroles sustituidos contra los valores de la sigma de Hammett-Brown para cada sustituyente [2].

$$E_{pa} = 0.16\sigma^+ + 1.49$$

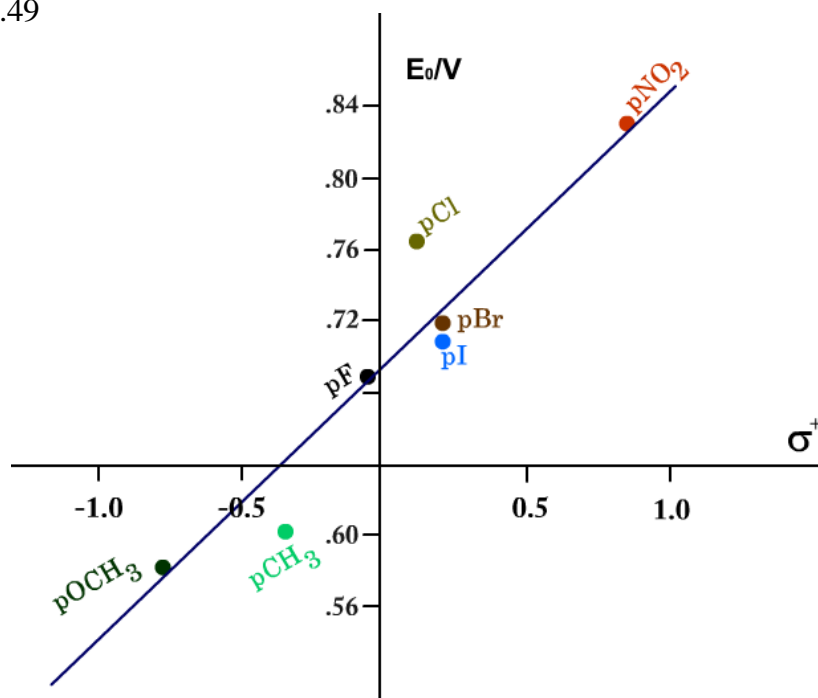


Fig. 4.10 Valores de la sigma de Hammett-Brown contra los valores de E_0 de los *p*-N-fenilpolipirroles sustituidos [2]. $E_0 = 0.18\sigma^+ + 0.695$

RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo a los valores graficados, las líneas son casi paralelas y consecuentemente podemos inferir que el sustituyente tiene el mismo entorno en el monómero y en el polímero, debido a que la influencia es transmitida a través del anillo fenílico al centro de reacción del pirrol, generando el mismo efecto. De igual forma, el ángulo de torsión y de conformación entre los dos anillos aromáticos sobre N-fenilpirrol antes y después de la polimerización pueden ser muy similares.

En la **fig 4.10** se observa que los puntos correspondientes al grupo p-COOH y al p-CF₃ no se encuentran, debido a la inhibición en la polimerización.

Los estudios preliminares para evaluar algunos de los polímeros formados en los electrodos, revelan que la influencia de los sustituyentes se manifiesta directamente en la calidad de la película obtenida y los potenciales de oxidación y reducción. Finalmente, la polimerización se ve totalmente inhibida cuando los sustituyentes del fenilo son grupos -N(CH₃)₂ y -OH, ya que son oxidados más fácilmente que el grupo pirrol. En el caso del fenilo sustituido con -CF₃, se obtiene un recubrimiento en forma de polvo negro que se deposita en el electrodo. Así, es aparente que los (*para* N-fenilpirroles) con sustituyentes fuertemente atractores o fuertemente donadores pueden tener valores extremos de sigma positivos o negativos y es un indicio de inhibición en la polimerización. Un grupo atractor hará más reactivos a los catión radicales, por lo que serán menos estables y no tendrán tiempo de intervenir en las reacciones de polimerización.

4.5 Resonancia magnética nuclear

En esta sección se presentan resultados del efecto electrónico del sustituyente en el pirrol con respecto a su desplazamiento químico empleando la técnica de 1-H-RMN. El estudio de la correlación se hace para una serie de N-fenil-pirroles sustituidos con diferentes grupos funcionales y el efecto que tiene la posición del grupo sustituyente en el anillo bencénico en los desplazamientos protónicos contra la sigma de Hammett. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica fueron obtenidos en CDCl₃, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia, lo que permite hacer comparaciones directas de los desplazamientos químicos entre la serie de los compuestos estudiados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos de 1-H-NMR muestran que los sustituyentes *orto* en el grupo fenilo inducen cambios diamagnéticos en el espectro de 1-H-NMR en el protón α al pirrol y decrecen gradualmente en el orden siguiente: $\text{NO}_2 > \text{CF}_3 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{H}$. Estos resultados evidencian cambios en las interacciones estéricas y electrónicas de los sustituyentes *orto* al anillo del pirrol [55]. Los sustituyentes *meta* en el grupo fenilo, no dieron ninguna correlación significativa, porque los efectos electrónicos se transmiten mejor en las posiciones *orto* y *para*.

Finalmente, se obtuvieron buenas correlaciones en el estudio del efecto electrónico del sustituyente en posición *para* al anillo fenílico, sobre el desplazamiento químico de los protones α y β de los 1-arilpirroles sustituidos. Los arilpirroles mostraron sistemas $A_2 X_2$ característicos para los protones del pirrol y los desplazamientos químicos fueron tomados con respecto al valor de los picos centrales del triplete aparente. Se observan dos tripletes aparentes, uno más desplazado hacia campos que corresponden a los protones α , y otro menos desplazado a los protones β . Se estableció una correlación de acuerdo a la siguiente expresión: $\Delta\delta H_{x_\alpha} = \delta H_{x_\alpha} - \delta H_\alpha = a\sigma + b$, donde: δH_α .- es el valor del desplazamiento químico del protón α del fenilpirrol, δH_{x_α} es el valor del desplazamiento químico del protón α de los arilpirroles substituidos en posición *orto*, *meta* y *para* del fenil-sustituyente.

En la **fig 4.11** se observa el cambio en el desplazamiento químico de los protones α de los arilpirroles contra la sigma de Hammett, los grupos electroattractores tienen un desplazamiento químico más positivo que los electrodonadores con respecto a la *sigma* de Hammett, también se observa que los grupos electroattractores se encuentran en el primer cuadrante y los electrodonadores en el tercero, lo cual muestra una tendencia en el efecto electrónico de los grupos sobre el anillo del pirrol. El coeficiente de correlación es de $r = 0.91$ y la ecuación lineal que resulta es:

$$\Delta\delta H_{x_\alpha} = 12.14\sigma - 4$$

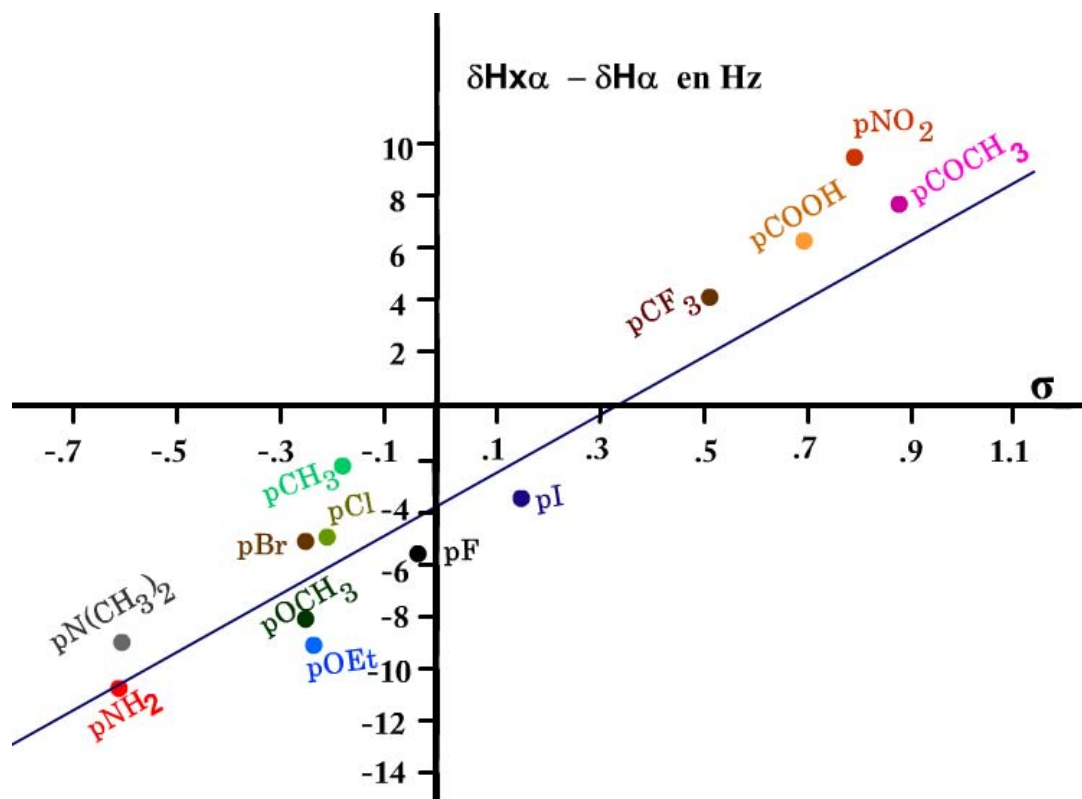


Fig 4.11 *sigma* (σ) contra el cambio en el desplazamiento químico $\Delta\delta H_{x_{\alpha}}$

En la **tabla 4.5** los valores que se reportan son la sigma de Hammett, el desplazamiento de los protones α , el cambio del desplazamiento del protón del sustituyente menos el desplazamiento del protón α al pirrol y el efecto de cada sustituyente, los grupos $-R-I$ son grupos que desplazan electrones π a los sistemas conjugados y los grupos $+R-I$ donan electrones π a los sistemas conjugados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.5. Valores de la sigma de Hammett de cada sustituyente contra el cambio en los desplazamientos químicos del protón α del sustituyente y del protón α del fenilpirrol.

Efecto	<i>para</i> -sustituyentes	σ	Protones α Hz	$\delta H_{x\alpha} - \delta H_{\alpha}$
+R-I	-NH ₂	-0.66	554	-11
+R-I	-N-(CH ₃) ₂	-0.6	556	-9
+R-I	-OCH ₃	-0.27	557	-8
+R-I	-OCH ₂ -CH ₃	-0.25	556	-9
+ I	-CH ₃	-0.17	563	-2
+R-I	-F	0.062	559	-6
+R-I	-Cl	0.227	560	-5
+R-I	-Br	0.23	560	-5
+R-I	-I	0.28	561	-4
	-H	0	565	0
-R-I	-NO ₂	0.78	573	8
-I	-CF ₃	0.54	569	4
-R-I	-CO-CH ₃	0.874	572	7
-R-I	-COOH	0.728	571	6

En la **fig. 4.11**, se muestra en la gráfica la correlación de sigma de Hammett (σ) contra el desplazamiento químico que se ajusta a la ecuación $\delta H_{x\alpha} = 13.85\sigma + 559.74$ con un coeficiente de correlación $r = 0.91$ de nuevo se observa una tendencia similar en los grupos. Donde los grupos electroattractores desplazan la señal a campos más bajos que el protón α del fenilpirrol porque disminuyen la densidad electrónica en el nitrógeno del pirrol, y los grupos electrodonadores aumentan la densidad electrónica en el nitrógeno que trae como consecuencia desplazamientos a campos mayores que el protón α del fenilpirrol.

RESULTADOS Y DISCUSION

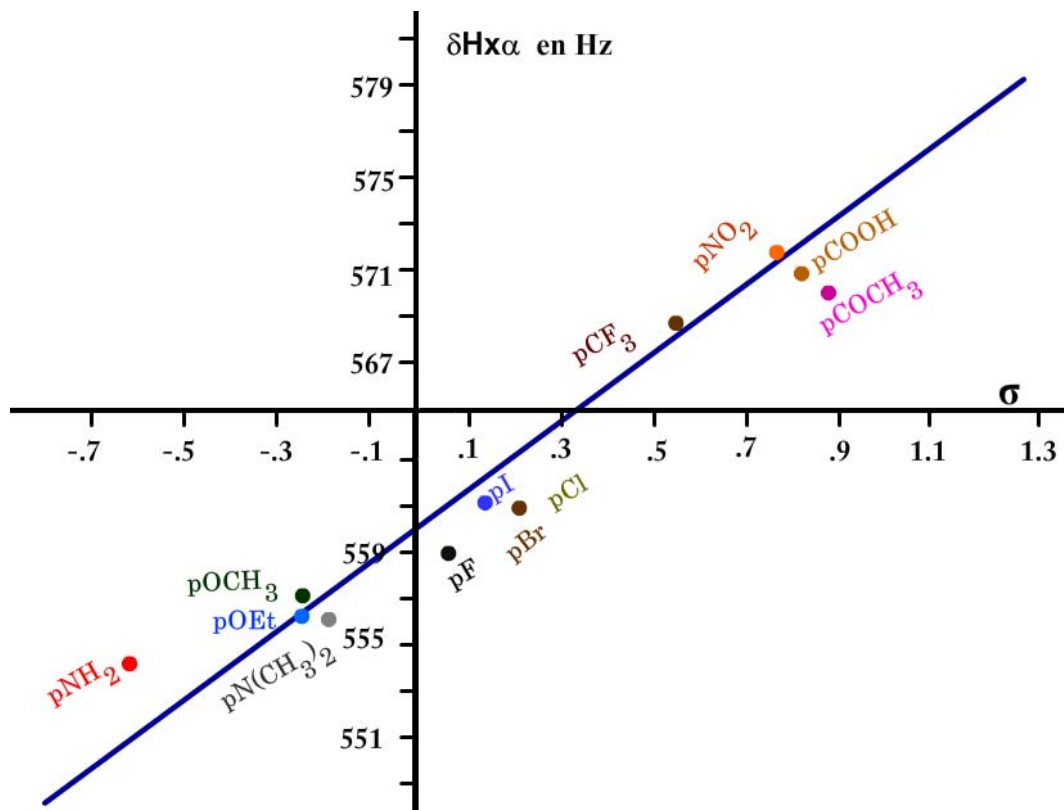


Fig 4.12 Gráfica de la sigma de Hammett (σ) contra el desplazamiento químico $\delta H_{x\alpha}$

Tabla 4.6. Valores de la *sigma* de Hammett y el efecto de los sustituyentes así como el desplazamiento de los protones α .

Efecto	<i>para</i> -sustituyentes	σ	Protones α Hz
+R-I	-NH ₂	-0.66	554
+R-I	-N-(CH ₃) ₂	-0.205	556
+R-I	-OCH ₃	-0.268	557
+R-I	-OCH ₂ -CH ₃	-0.24	556
	-H	0	565
+R-I	-F	0.062	559
+R-I	-Cl	0.230	560
+R-I	-Br	0.230	560
+R-I	-I	0.180	561
-R-I	-NO ₂	0.778	573

RESULTADOS Y DISCUSION

-I	-CF ₃	0.54	569
-R-I	-CO-CH ₃	0.874	572
-R-I	-COOH	0.728	571

Los desplazamientos de los protones β muestran un coeficiente de correlación de 0.91 de acuerdo a la siguiente expresión: $\Delta\delta H_{x\beta} = \delta H_{x\beta} - \delta H_{\beta} = a\sigma + b$ donde: δH_{β} es el valor del desplazamiento químico en Hz del protón beta del arilpirrol no sustituido y $\delta H_{x\beta}$ es el valor del desplazamiento del protón beta de los arilpirroles sustituidos.

En la **fig. 4.13** se puede ver que el efecto electrodonador fuerte se va debilitando conforme aumenta el valor de sigma hasta llegar al hidrógeno, donde comienza a manifestarse el efecto electroattractor hasta llegar al grupo nitro. Los valores se ajustan a la ecuación $\Delta\delta H_{x\beta} = 5.99\sigma - 1.02$. El coeficiente de correlación es $r = 0.91$

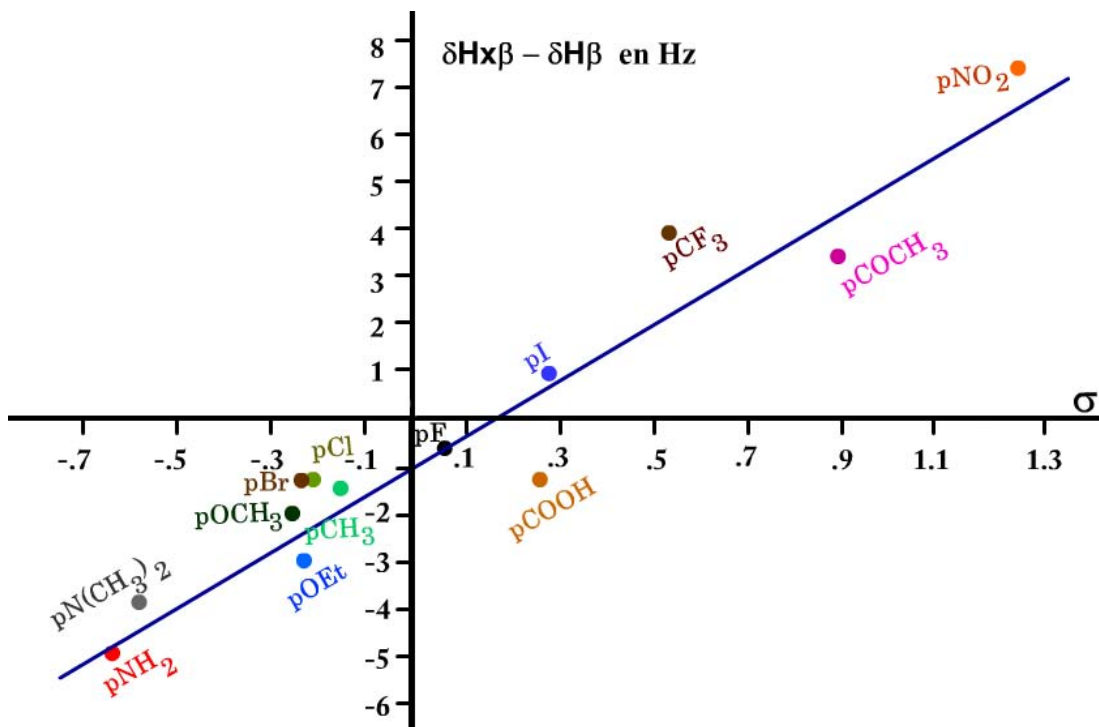


Fig 4.13 Gráfica de sigma (σ) contra el cambio en el desplazamiento químico $\Delta\delta H_{x\beta}$

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.7. Valores de la sigma de Hammett de cada sustituyente contra el desplazamiento químico del protón β del sustituyente y del protón β del fenilpirrol.

Efecto	<i>para</i> -sustituyentes	σ	Protones β Hz	$\delta H_{x\beta} - \delta H_{\beta}$
+R-I	-NH ₂	-0.66	501	-5
+R-I	-N-(CH ₃) ₂	-0.6	502	-4
+R-I	-OCH ₃	-0.268	504	-2
+R-I	-OCH ₂ -CH ₃	-0.25	497	-3
+I	-CH ₃	-0.17	505	-1
+R-I	-F	0.062	505.5	-0.5
+R-I	-Cl	0.227	505	-1
+R-I	-Br	0.23	505	-1
+R-I	-I	0.28	507	1
	-H	0	506	0
-R-I	-NO ₂	1.27	513.5	7.5
-I	-CF ₃	0.54	510	4
-R-I	-CO-CH ₃	0.874	509.5	3.5
-R-I	-COOH	0.27	505	-1

Tabla 4.8. Valores de la sigma de Hammett contra los desplazamientos químicos del protón β del sustituyente.

Efecto	<i>para</i> -sustituyentes	σ	Protones β Hz
+R-I	-NH ₂	-0.66	501
+R-I	-N-(CH ₃) ₂	-0.6	502
+R-I	-OCH ₃	-0.268	504
+R-I	-OCH ₂ -CH ₃	-0.25	503
+I	-CH ₃	-0.17	505
+R-I	-F	0.062	505.6
+R-I	-Cl	0.227	505
+R-I	-Br	0.23	505
+R-I	-I	0.28	507
	-H	0	506

RESULTADOS Y DISCUSION

-R-I	-NO ₂	1.27	513.6
-I	-CF ₃	0.54	510
-R-I	-CO-CH ₃	0.874	509.6
-R-I	-COOH	0.27	505

La **fig. 4.14** ilustra el efecto de los grupos sustituyentes contra los valores del desplazamiento químico de los protones beta, que se ajustan a la ecuación $\delta H_{x\beta} = 6.04\sigma + 504.99$ con un coeficiente de correlación de $r = 0.91$.

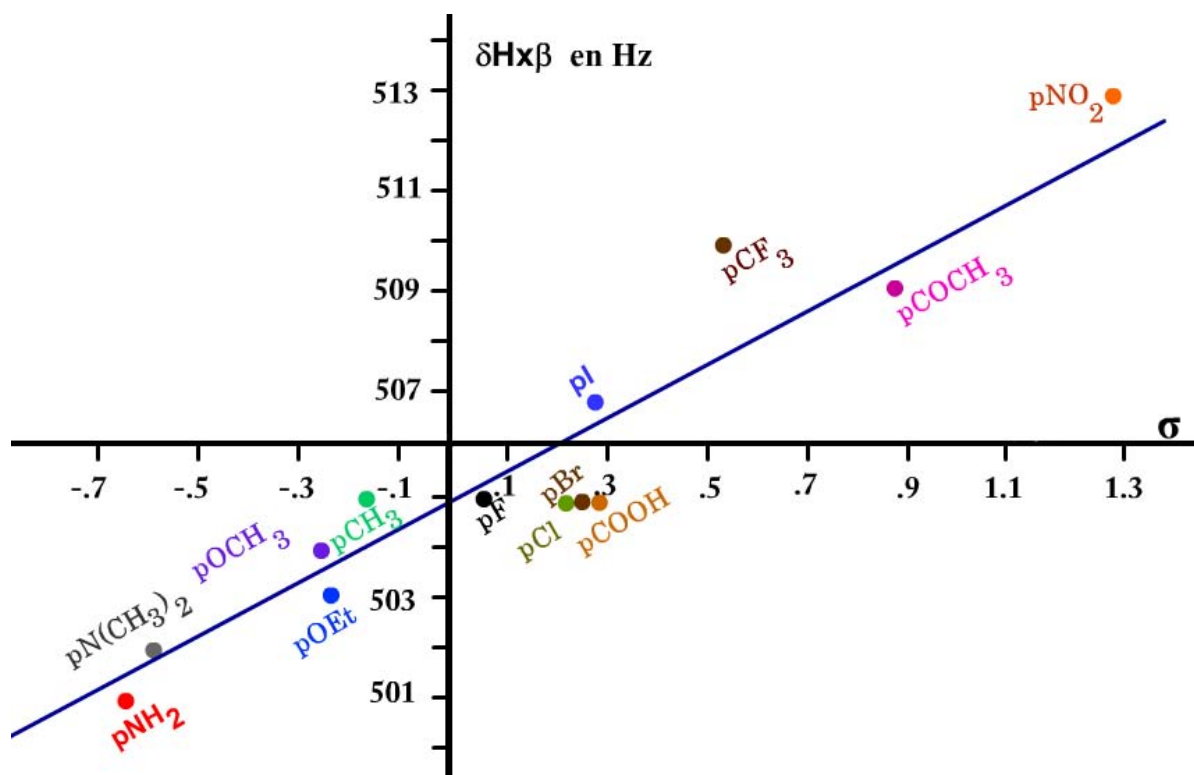


Fig 4.14 Gráfica de σ (σ) contra el desplazamiento químico $\delta H_{x\beta}$

Tanto en las gráficas de los desplazamientos de los protones α como en las de los β se observa que la tendencia es la misma los grupos electroattractores hacen que el desplazamiento de los protones se encuentre a campos bajos y los grupos electrodonadores llevan el desplazamiento de los protones a campos altos. Las señales de los protones α aparecen a campos más bajos que las de los protones β .

CONCLUSIONES

Capítulo 5

En la síntesis de monómeros de N-fenilpirroles se obtuvieron mejores rendimientos que los reportados. Los grupos sustituyentes ejercen efectos a través del anillo bencénico sobre el anillo aromático del pirrol que se manifiestan en los desplazamientos químicos de los protones α y β y en los valores de los potenciales de oxidación. Los grupos electrodonadores favorecen la oxidación del pirrol, mientras que los grupos electroattractores la dificultan.

La oxidación electroquímica de los N-arilpirroles produce un catión radical con lo que inicia la cadena de propagación de los oligómeros, el proceso de polimerización continua con reacciones entre el oligómero catión radical con otros o con el catión radical de los monómeros presentes en una alta concentración en la región cercana al ánodo.

El mecanismo de electrosíntesis y las propiedades finales de las películas de polímero, también son dependientes de la posición y del tipo de sustituyente en los monómeros.

El efecto de la sustitución en la electropolimerización de los monómeros de N-fenilpirroles - *orto* y -*para* sustituidos muestra que cuando los sustituyentes se oxidan más fácilmente que el pirrol como sucede con los grupos -*p*-N (CH₃)₂ y -*p*-OH la polimerización se inhibe totalmente, con grupos fuertemente atractores que presenten valores extremos de sigma, es indicativo de dificultades o inhibición total de la polimerización.

Los resultados del potencial de oxidación (E_{pa}) y del potencial de separación entre picos (E_o) de todos los fenilpirroles estudiados revelan que el incremento del potencial los grupos *orto* sustituidos debe involucrar no sólo efectos electrónicos sino también estéricos, en comparación con los grupos *para* sustituidos en donde solo se muestran efectos electrónicos. En los *para*-fenilpirroles el sustituyente tiene el mismo efecto atractor o donador en el monómero y en el polímero, De igual forma, los ángulos de torsión y de conformación entre los dos anillos aromáticos antes y después de la polimerización son similares. En los *orto*-fenilpirroles la tendencia del monómero y del polímero es distinta, posiblemente debido a que el efecto del grupo vecino y los factores estéricos se incrementan en el polímero. La tendencia de los *orto*-fenilpolipirroles a medida que aumenta la electronegatividad de los halógenos también aumenta el potencial de separación entre picos (E_o).

CONCLUSIONES

Los polímeros de (N-fenil), (*o*-Clfenil), (*o*-Ffenil) (*p*-CH₃fenil) (*p*-Clfenil) (*o*-Brfenil) y (*o*-OCH₃ fenil) pirroles son estables a temperatura ambiente y presentan la mejor funcionalidad como electrodos en la reacción redox ferroceno/ferricinio.

La polimerización fue inhibida totalmente cuando los grupos sustituyentes de los N-fenilpirroles fueron (*o*-NO₂), (*o*-CF₃), (*p*-CF₃), (*p*-OAc), (*p*-COOH), (*p*-N(CH₃)₂) y (*p*-OH)

Los resultados de 1-H-RMN de los sustituyentes *para* al grupo fenilo muestran que tanto en las gráficas de los desplazamientos de los protones α como en las de los β que la tendencia es la misma los grupos electroattractores hacen que el desplazamiento de los protones se encuentre a campos bajos y los grupos electrodonadores llevan el desplazamiento de los protones a campos altos. Además, las señales de los protones α aparecen a campos más bajos que las de los protones β .

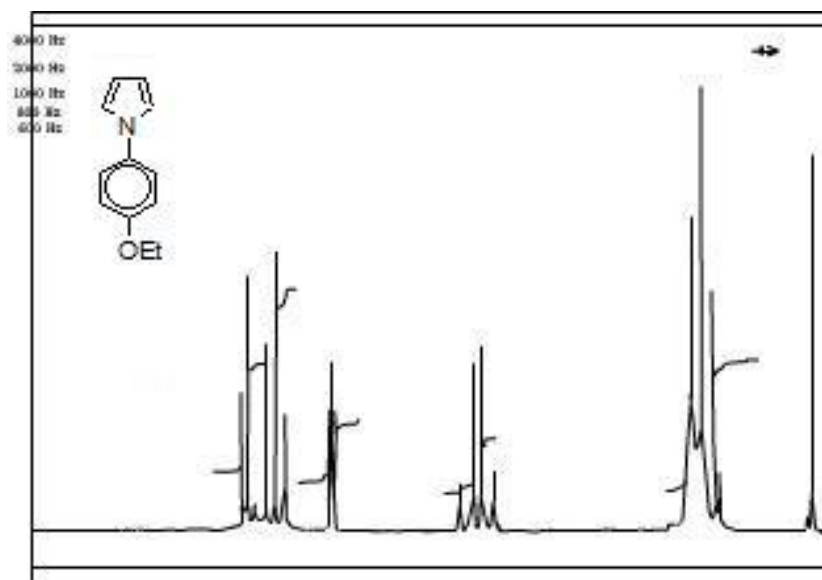


Fig. 6.1 Espectro de 1-H-RMN del 1 – (p – etoxifenil) pirrol

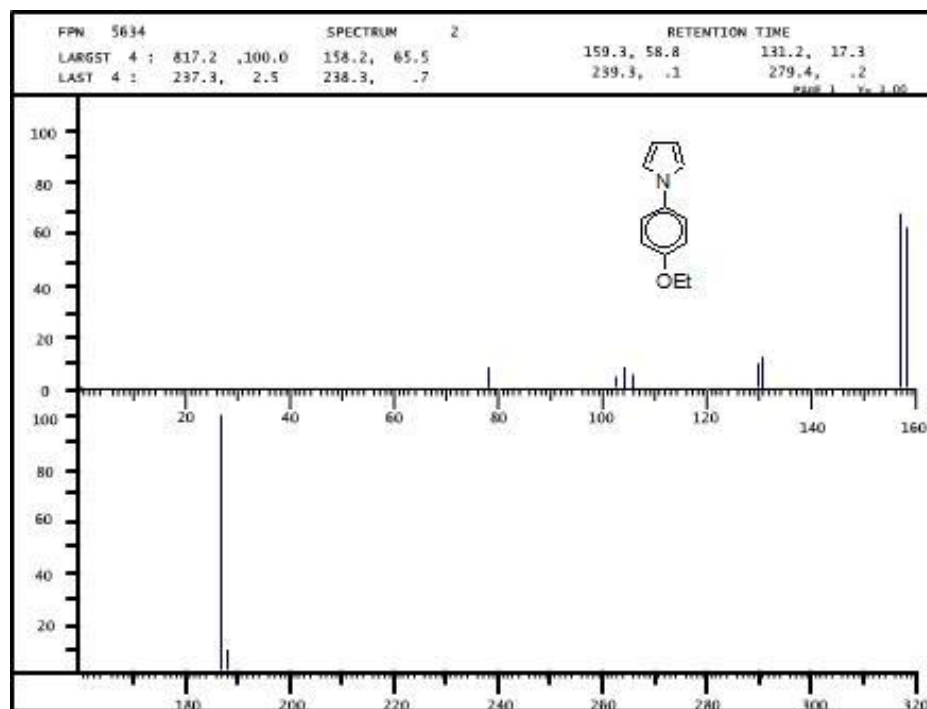


Fig. 6.2 Espectro de masas del 1 – (p – etoxifenil) pirrol

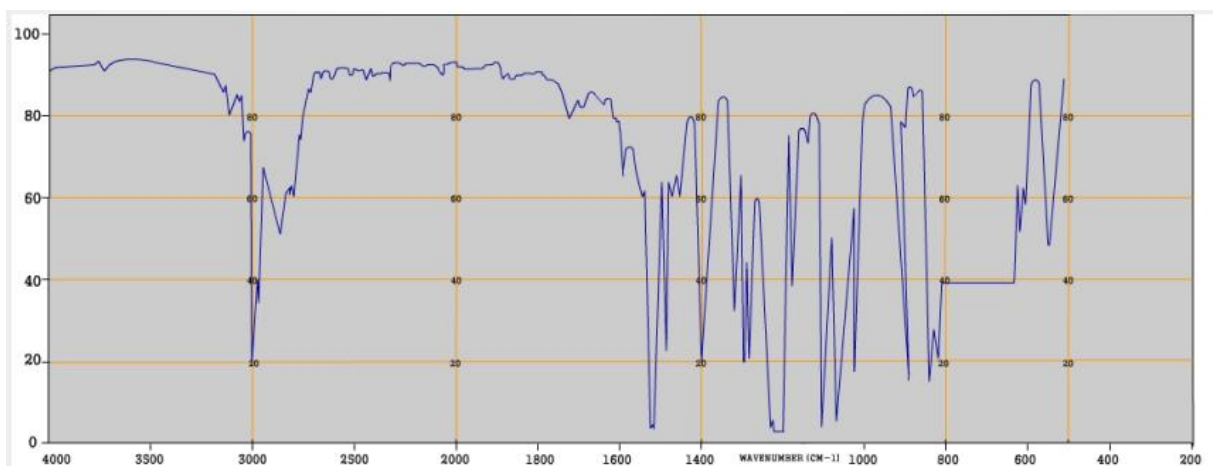


Fig. 6.3 Espectro de infrarrojo del 1 – (*p* – etoxifenil) pirrol

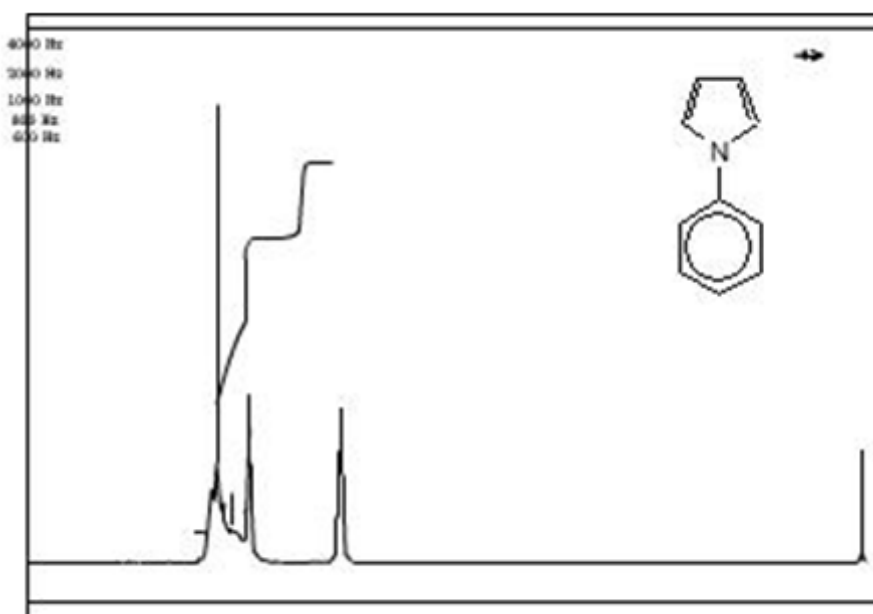


Fig. 6.4 Espectro de 1-H-RMN del 1 – (fenil) pirrol

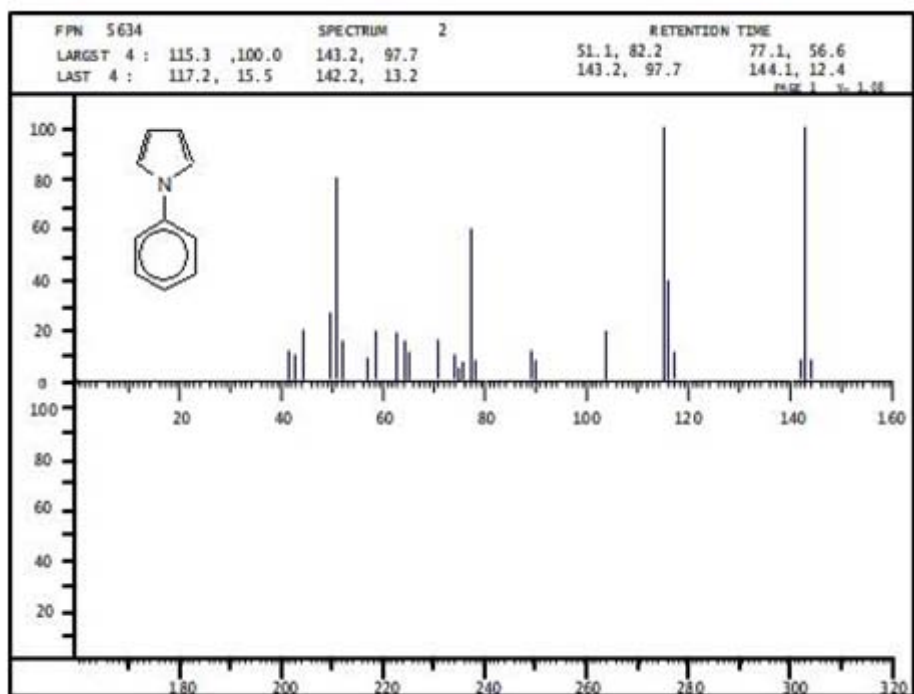


Fig. 6.5 Espectro de masas del 1 – (fenil) pirrol

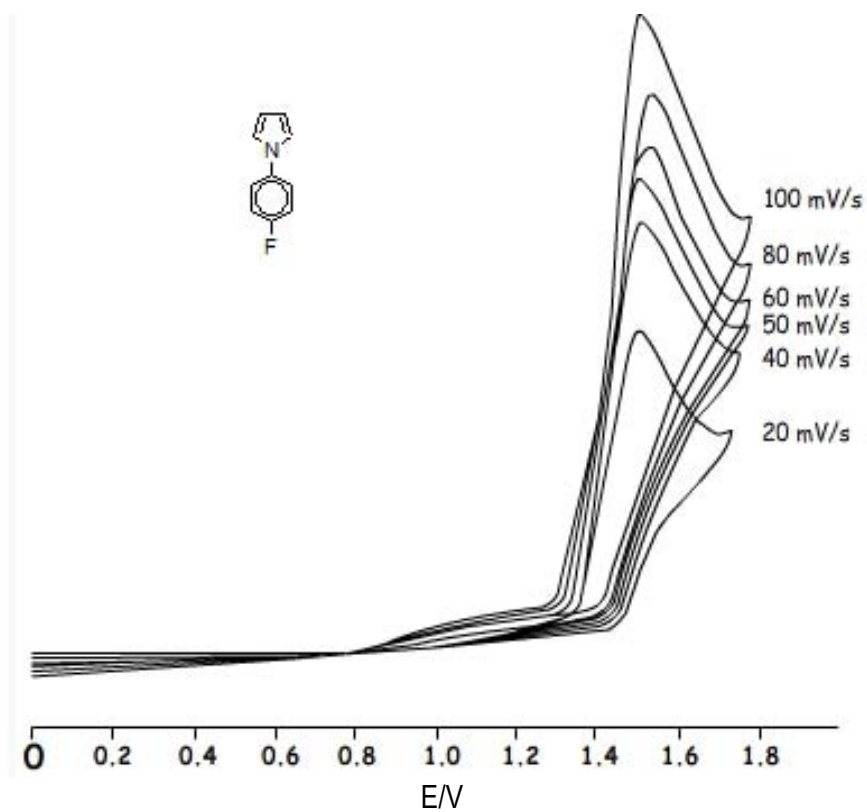


Fig. 6.6 Voltamperograma del 1 – (p – fluorofenil) pirrol

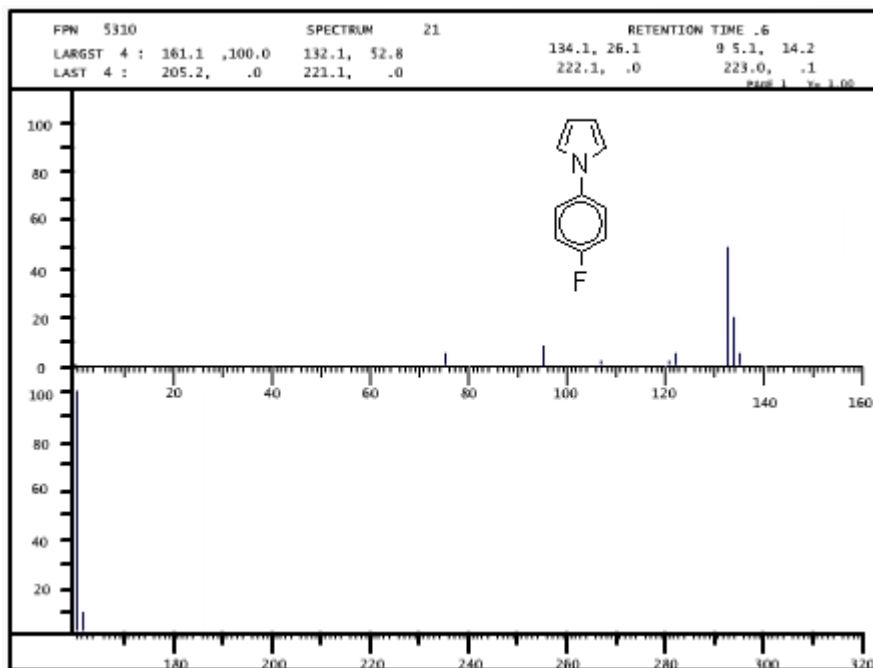


Fig. 6.7 Espectro de masas del 1 – (p – fluorofenil) pirrol

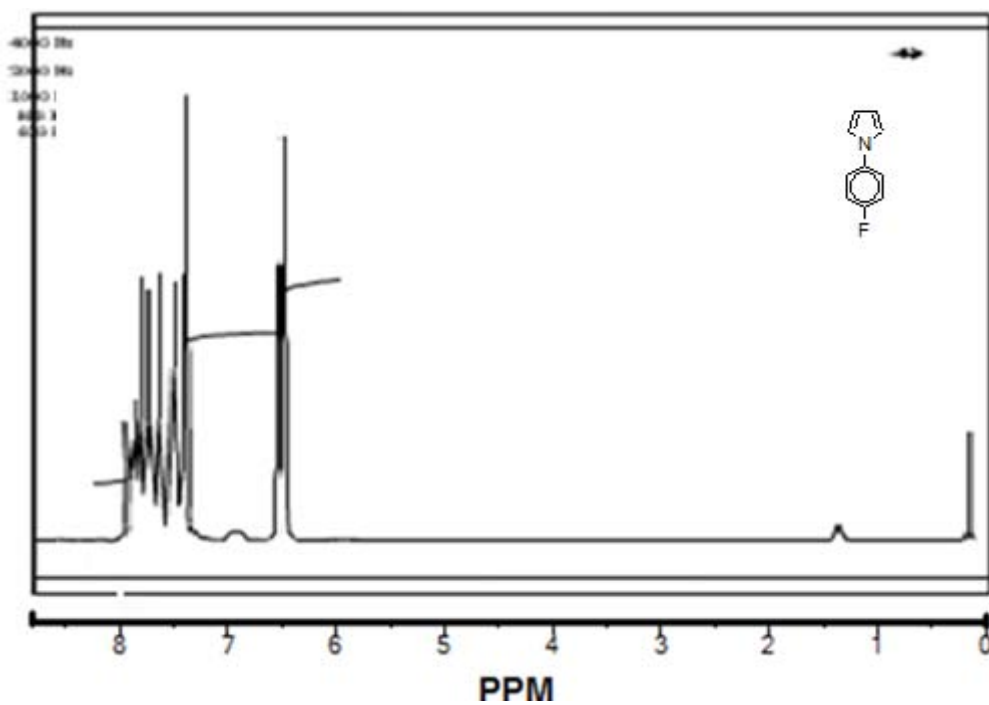


Fig. 6.8 Espectro de 1-H-RMN del 1 – (p – fluorofenil) pirrol

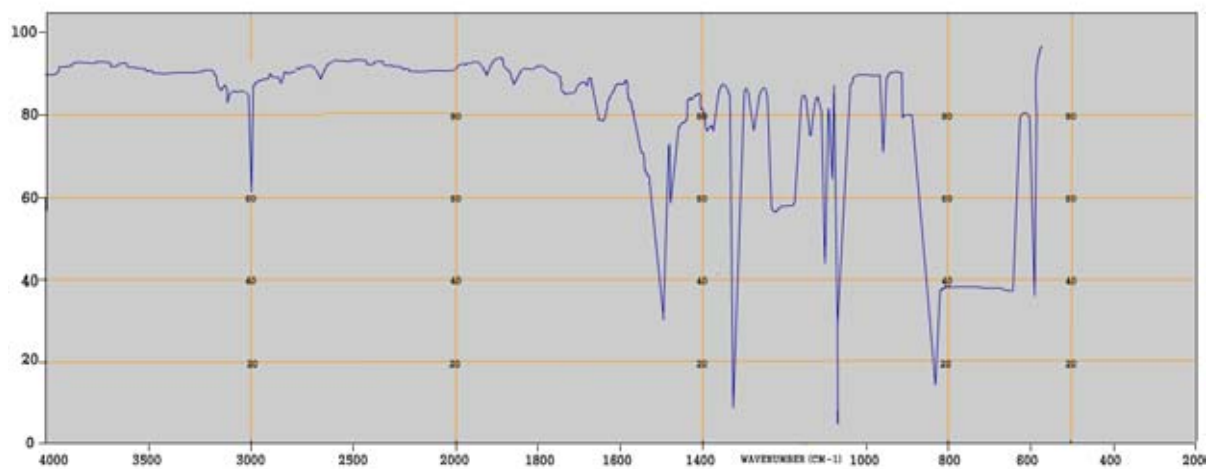


Fig. 6.9 Espectro de infrarrojo del 1 – (*p* – fluorofenil) pirrol

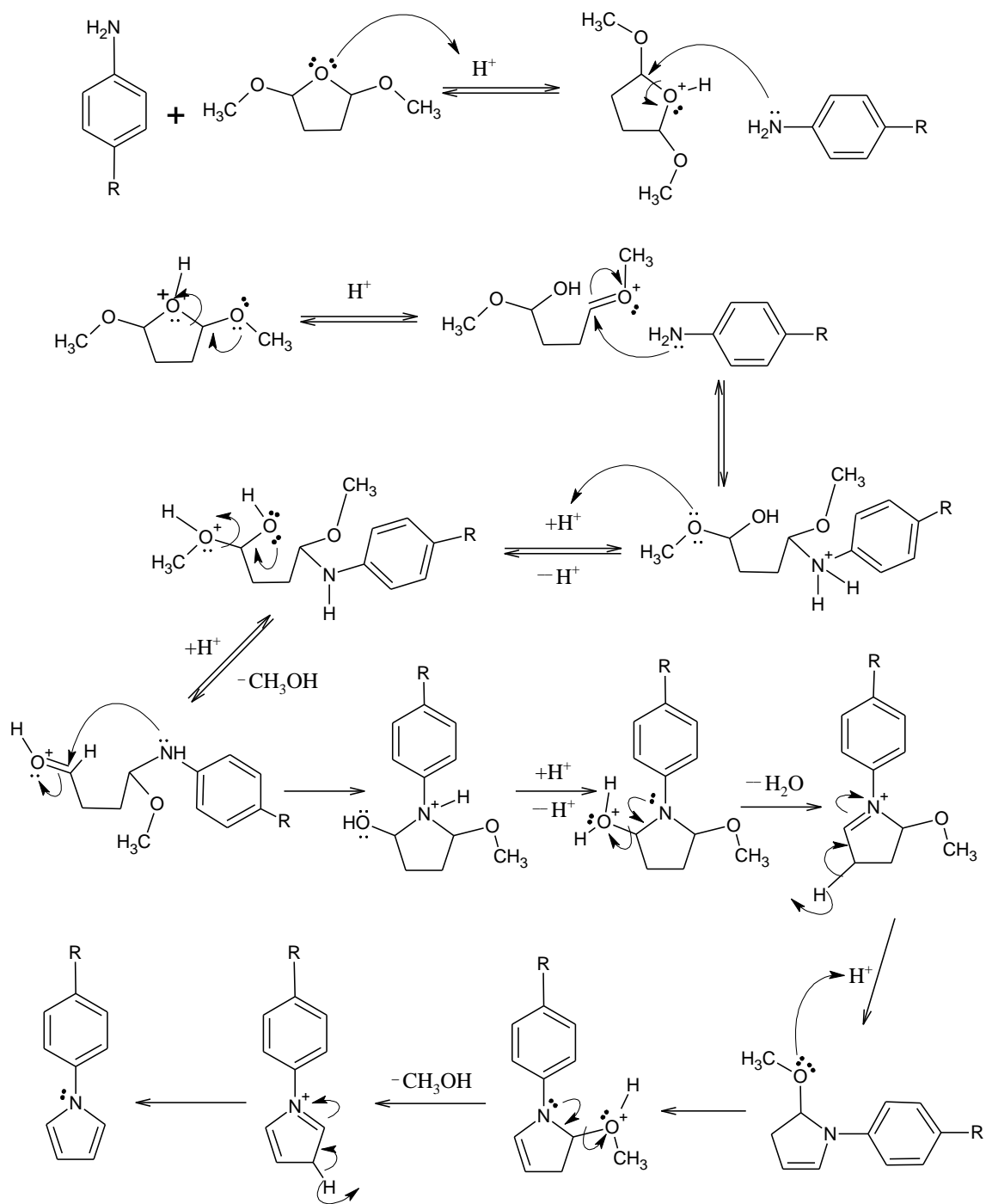


Fig. 6.10 Mecanismo de reacción de los arilpirroles

REFERENCIAS

- 1 Wallace, G. G., Spinks, G. G., Kane-Maguire, L. A., & Teasdale P. R. (2003). *Conductive electroactive polymers. Intelligent Materials Systems*. Washington D.C.: CRC Press.
- 2 Salmón, M., Carbajal, M. E., Juárez, J. C., Díaz, A. F., & Rock, M.C. (1984). *J. Electrochem Soc.*, 131, 1802.
- 3 Hawkins, S.J., & Ratcliffe, N.M. (2000). *J. Mater. Chem.* 10, 2057.
- 4 Diaz, A. F., & Hall, G. (1993). *IBM J. Res. Dev.*, 27 (4), 342.
- 5 Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., y Gardini, G.P. (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635.
- 6 Salmón, M., Diaz, A.F., & Goitia, J. (1982). *Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis. American Chemical Society*. Washington, DC: J. S. Miller, p. 65.
- 7 Diaz, A. F., Martínez, A., Kanazawa, K. K., & Salmón, M. (1981). *J. Electroanal. Chem.*, 130, 181.
- 8 Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A., & Lee, W.Y. (1981). *J. Electroanal. Chem.*, 129, 115-132.
- 9 Salmón, M., Diaz, A.F., Logan, A.J., Krounbi, M., & Bargon, J. (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 265
- 10 Salmón, M., Carbajal, M.E., Aguilar, M., Saloma, M., & Juárez, J.C. (1983). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1532.
- 11 Bak, B., Chistensen, D., Hansen, L., & Rastrup-Andersen, J. (1956). *J. Chem. Phys.*, 24, 720.
- 12 Paquette, L. A. (1978). *Principles of modern heterocyclic chemistry*. Massachusetts. The Benjamin Cummings Publishing Co. Inc.
- 13 Marino, G. (1971). *Adv. Heterocycl. Chem.*, 13, 235.
- 14 Thomas, T.J., Roth, R.W., & Verkade, J.G. (1972). *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8854.
- 15 Laidig, K.E., Speers, P. & Streitwieser, A. (1996). *Can. J. Chem.* 74, 1215.
- 16 Acheson, R. M. (1976). *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*. New York: John Wiley & Sons. Inc.
- 17 Gilman, H., & Young, R.V. (1934). *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 464.
- 18 Deans, F.B., & Eaborn, C. (1959). *J. Chem. Soc.*, 2303.
- 19 Anderson, H.G. (1957). *Can. J. Chem.* 35, 21.
- 20 Silverstein, R. M., Ryskiewicz, E. E., & Willard, C. (1963). *Org. Syn.*, 4, 831.
- 21 Illuminati, G. (1964). *Adv. Heterocyclic Chem.*, 3, 285.
- 22 Elming, N., & Clauson-Kaas, N. (1952). *Acta Chem. Scand.*, 6, 867.
- 23 Clauson-Kaas, N., & Tyle Z. (1952). *Acta. Chem. Scand.*, 6, 67.

REFERENCIAS

- 24 Nalwa, S. H. (1997). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers V.2 Conductive polymers. Synthesis and electrical properties*. England: John Wiley & Sons.
- 25 Shirakawa, H. & Ikeda, S. (1971). *Polym. J.* 2, 231.
- 26 Schottland, P., Zong, K., & Gaupp, C.L. (2000). *Macromolecules* 33, 7051.
- 27 John, R.K., & Kumar, D.S., (2002). *J Appl Polym Sci.* 83, 1856.
- 28 Wilson, C. L. *Rec. Chem. Prog.*, 10, 25 (1949)
- 29 Sadki, S., Schottland, P., Brodiec, N., & Sabouraud, G. (2000). *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283–293.
- 30 Salmón, M., Aguilar, M., & Saloma, M. (1983). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 570.
- 31 Salmon, M., Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., & Krounbi, M. (1970). *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 20, 187.
- 32 Cheung, K. M., Bloor, D, and Steven, G. C., 1998, *Electrochim. Acta*, 22, 1709-1717.
- 33 Genies, E.M., Bidan G., & Diaz, A. F. (1983). *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101.
- 34 Lund, H., & Baizer, M. M. (1991). *Organic electrochemistry and introduction and a guide*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- 35 Nicholson, R. S. (1961). *Anal. Chem.*, 33, 1351-1355.
- 36 Bard, A.J., & Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd Edition. NY:Ed Wiley & Sons.
- 37 Zoski, Cynthia G. (2007) *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier. Amsterdam, Holanda.
- 38 Brett, C. M., & Oliveira, B. A. (1993). *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. Oxford: Oxford University Press.
- 39 Hammett, L.P. (1935). *Chem. Revs.* 17, 125.
- 40 Hammett, L.P. (1937). *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 96.
- 41 Jaffé, H. H. (1953). *J. Chem. Phys.* 21, 415.
- 42 Jaffé, H. H. (1953). *Chem. Revs.* 53, 191.
- 43 Brown, H.C. & Okamoto, (1958). *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4979.
- 44 Gutowsky, H. S., McCall, D. W., McGarvey, B. R., & Meyer, L. H. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4809.
- 45 R.W. Taft Jr. (1952). *J. Am Chem. Soc.*, 74, 2729, 3120.
- 46 Salmón, M., Jiménez, A., Salazar, I., & Zawadzki, R. (1973). *J. Chem. Educ.*, 5, 370-371.
- 47 McClure J.E., Maricle, D.L. (1967). *Anal. Chem.*, 39 236

REFERENCIAS

- 48 Kiesele, H. (1981). *Anal. Chem.*, 53, 1952
- 49 Savéant, J. M. (2006). *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc.
- 50 Diaz, A.F., Castillo, J., Kanazawa, K. K., Logan, J. A., Salmón, M., & Fajardo, O. (1982). *J. Electroanal. Chem.*, 133, 233-239.
- 51 Cauquis, G. & Genies, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3220.
- 52 Zanello, P. (2003). *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, U.K.
- 53 Levi, M. D., Gofer, Y., Aurbach, D., Lapkowski, M., Vieil, E., & Serose, J. (2000). *J. Electrochemical Soc.*, 147, 1096.
- 54 Borjas, R., & Buttry D.A. (1991) *Chem. Mater.* 3, 872.
- 55 Brown, H. C., & Okamoto, Y. (1957). *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1913.
- 56 Salmón, M., Diaz, A.F., & Goitia, J. (1982). *Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis*. American Chemical Society. Washington, DC: J. S. Miller.
- 57 Candy, C. F., Jones, R. A., & Wright, P. H. (1970). *J. Chem. Soc.*, 2563.

Polyheterocyclic Conductors from *N*-(*ortho*-Substituted Phenyl)pyrroles

Manuel Salmón,^a Ma Eugenia Carbajal,^a Martha Aguilar,^b Miguel Saloma,^b and Juan Carlos Juárez^a

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior and ^b Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México, D.F.

Voltammetric studies are reported which show that both electronic and steric effects are important in the electrosynthesis of organic metal films from *N*-(*ortho*-substituted phenyl)pyrroles in agreement with n.m.r. studies reported by other workers; the resulting films employed as electrodes yield well defined cyclic voltammograms similar to those obtained with other solid electrodes.

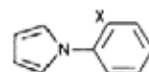
Electrochemistry offers a novel and potentially useful method for the preparation of various types of polyheterocyclic conductors, especially by anodic oxidation.¹ Here we describe the effect of the *ortho* substituent on the electropolymerization of some *N*-(*ortho*-substituted phenyl)pyrrole monomers which produce films with high quality performance as electrodes.

Cyclic voltammograms of the *N*-(*ortho*-substituted phenyl)pyrrole monomers (1)–(7) resemble those of other pyrrole monomers with characteristic shapes for an irreversible process² plus a small peak at *ca.* 1.2 V which was not assigned. Plots of the i_{pa} values of (1)–(7) are linear with $v^{1/2}$ in the potential sweep range of 20 to 100 mV s⁻¹ and exhibit slope values close to that of the parent *N*-phenylpyrrole. These correlations agree with a reaction of dissolved species which do not adhere to the electrode.

The E_{pa} values of (1)–(7) shown in Table 1 increase progressively in the order OMe < H < Cl < F < NO₂ < Br < CF₃ with variations in electronic and steric effects of X. In these measurements, the electrode surface was cleaned after each scan because the voltammograms were modified by film deposit. In addition, the substituents induce diamagnetic shifts of the pyrrole α -protons in the ¹H n.m.r. spectra which decrease gradually in the order NO₂ > CF₃ > Cl > Br > OMe > F > H. Analysis of the shifts in the α -proton resonances confirms electronic and steric interactions of the *ortho*-substituents with the pyrrole ring and also suggests a

tendency towards free rotation of the two rings with minimal interaction.³

The electrochemical measurements and film growth were performed in a single compartment cell using Pt as the working electrode, Pt wire as the counter electrode, and a calomel electrode in an aqueous saturated potassium chloride solution as the reference electrode. Each electrolytic solution contained 10⁻³ M of the substrate [N-(*ortho*-substituted phenyl)pyrrole monomer or ferrocene] plus 0.1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate in distilled acetonitrile. The films were grown on the 0.5 cm² Pt electrode by electro-



- (1) X = OMe
- (2) X = H
- (3) X = Cl
- (4) X = F
- (5) X = NO₂
- (6) X = Br
- (7) X = CF₃

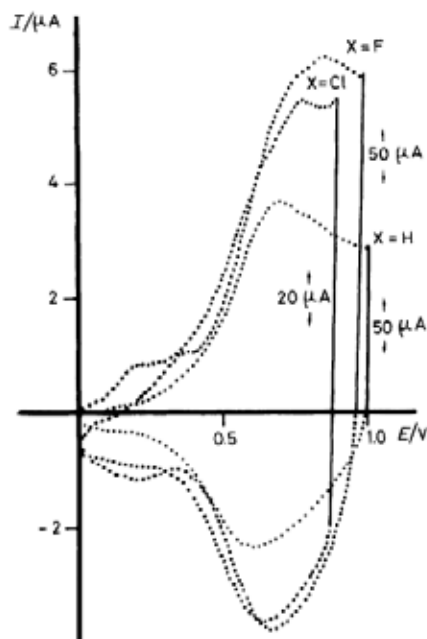


Figure 1

oxidation of a 0.03 M solution of each substituted phenylpyrrole monomer containing the electrolytic salt and by applying 20 mC cm^{-2} of charge to control the film thickness.

Electropolymerization of (1)–(7) performed at a constant potential of 1.233 V yielded very high quality films for X = Cl, F, Br, H, and OMe. Polymerization was inhibited for X = NO_2 and CF_3 . Therefore, as in the *N*-alkyl series, a steric effect is manifested in the monomers with large *o*-groups.²

Figure 1 shows the cyclic voltammograms of thin films of (2)–(4) at a 100 mV s^{-1} scan rate. The oxidation and reduc-

Table 1

Compound	Monomer E_{pa}/V	Polymer film		
		E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_o/V
(1)	1.410	0.623	0.400	0.511
(2)	1.470	0.690	0.595	0.652
(3)	1.505	0.770	0.630	0.700
(4)	1.527	0.850	0.660	0.752
(5)	1.530	—	—	—
(6)	1.540	0.845	0.260	0.552
(7)	1.560	—	—	—

tion current (i_{pa} and i_{pc}) values are almost equal in each voltammogram showing a reversible redox process. The films are stable and can be cycled repeatedly between conducting and insulating state. The *ortho*-substituent effect was clearly manifested in the E_{pa} , E_{pc} , and E_o values of the films of (1)–(7) (Table 1). Furthermore when the films were used as electrodes in the ferrocene-ferrocinium⁺ redox reaction, the E_{pa} – E_{pc} separations increased in the order $\text{H} < \text{Cl} < \text{F} < \text{Br} < \text{OMe}$ showing a *quasi*-reversible reaction with defined E_{pa} and E_{pc} peaks. From our results it can be concluded that *N*-phenyl-, (*o*-Cl-phenyl)-, and (*o*-F-phenyl)-pyrrole polymers are the most stable and give the best performance as electrodes. The detailed electrochemistry and use of these polymers as electrodes will be published elsewhere.

Received, 25th July 1983; Com. 993

References

- M. Salmón, A. F. Díaz, A. J. Logan, M. Krounbi, and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, **83**, 265; G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 173; K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, and Y. Inuishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 382.
- A. F. Díaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmón, and O. Fajardo, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **133**, 233.
- C. F. Candy, R. A. Jones, and P. H. Wright, *J. Chem. Soc. C*, 1970, 2563; H. Kofod, L. E. Sutton, and J. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1457; R. A. Jones, T. McL. Spotswood, and P. Cheuchit, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4469.

Substituent Effect on *Para*-Substituted *n*-phenylpyrrole Monomers and Their Polyheterocyclic Conductors

Manuel Salmón,* Ma. Eugenia Carbajal, and Juan Carlos Juárez

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán 04510, México, D. F.

A. Díaz

IBM Research Laboratory, San Jose, California 95193

M. C. Rock

Facultad de Química, División de Estudios Profesionales, U. N. A. M., Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D. F.

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of a variety of *para*-substituted *n*-phenylpyrrole monomers and their corresponding polymers was analyzed. The electron-attractive or electron-repulsive nature of each *para* group substituent was perceived in the pyrrole unit through the phenyl ring and manifested in their E_{pa} values. Good linear correlations with Hammett σ^+ constants were obtained for both the monomer E_{pa} values and the electroactive polymer E_0 values.

In our continuous search for new polypyrrole conducting polymers (1), it was found that functional group substitution on the phenyl ring on *n*-phenylpyrrole provides an excellent way to obtain a wide selection of chemically modified polymer films. In addition, some of these functional groups, such as $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, and $-\text{COCH}_3$, are able to be modified chemically before or after the electropolymerization, affording an alternative route to modify the polymer.

The chemical synthesis and anodic oxidation of 15 *para*-substituted *n*-phenylpyrrole monomers and the electrosynthesis of their polymers offers the opportunity to study the substituent electromeric effect upon their electrochemical properties.

Earlier (2) results reveal that a wide variety of *n*-phenylpyrrole polymers are potentially usable as electrodes which contain a particular chemical composition, or physical or electrochemical properties.

Materials and Procedure

The *para*-substituted *n*-phenylpyrrole monomers were synthesized from 2,5-dimethoxytetrahydrofuran and the appropriate amine refluxed in acetic acid. The pyrrole derivatives were purified by column chromatography silica gel using as eluent ethylacetate/hexane. After crystallization or vacuum distillation, the pure pyrrole monomers were identified by $^1\text{H-NMR}$, IR, and MS and compared with reported data (3).

Electrochemical experiments were performed with a PAR 173 Potentiostat with a PAR 175 Universal Programmer. The working electrode was a button of Pt (0.5 cm^2) or a thin layer of Pt (0.5 cm^2) deposited on a glass plate. A gold wire was used as counterelectrode. All potentials were measured with respect to a calomel reference electrode saturated with KCl in H_2O . Acetonitrile (J. T. Baker) distilled from phosphorous pentoxide was used as solvent in all the experiments. The redox potentials and E_0 values for monomers and polymers were obtained directly from the cyclic voltammograms. The anodic, cathodic, and E_0 potentials listed were measured at 100 mV/s.

Results and Discussion

A comparative overview of the *n*-substituted pyrrole monomers and their electrosynthesized polymers showed that the oxidation potentials increase gradually to anodic

* Electrochemical Society Active Member.

Key words: voltammetry, monomers, organic conducting polymers.

Table I. Cyclic voltammetric data of *n*-phenylpyrrole monomers and thin film polymers

<i>para</i> -Substituents	Monomer E_{pa}/V	E_{pa}/V	Polymer E_{pa}/V	E_0/V
$-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$	1.26	—	—	—
$-\text{OH}$	1.28	—	—	—
$-\text{OCH}_3$	1.31	0.66	0.50	0.58
$-\text{OET}$	1.31	0.66	0.55	0.61
$-\text{H}$	1.47	0.69	0.59	0.64
$-\text{CH}_3$	1.48	0.67	0.54	0.61
$-\text{Br}$	1.51	0.82	0.62	0.72
$-\text{F}$	1.52	0.76	0.62	0.69
$-\text{CO}-\text{CH}_3$	1.52	0.86	0.70	0.78
$-\text{I}$	1.52	0.72	0.70	0.71
$-\text{Cl}$	1.53	0.85	0.69	0.77
$-\text{OAc}$	1.56	—	—	—
$-\text{COOH}$	1.56	—	—	—
$-\text{C}(\text{F})_3$	1.59	—	—	—
$-\text{NO}_2$	1.60	0.90	0.78	0.84*

* Value obtained from Ref. (3).

values in the order pyrrole < *n*-alkylpyrrole < *n*-phenylpyrrole. The chemical modification of the pyrrole unit by introduction of alkyl substituent in the nitrogen permits one to obtain a series of *n*-alkyl-substituted pyrrole polymers with different chemical and physical properties (4). However, the electropolymerization reaction of *n*-alkylpyrroles substituted with bulky groups (tert-butyl, cyclohexyl) is inhibited by steric interactions. In the series, the anodic oxidation potential of monomers and polymers is shifted as the substituent size, and steric hindrance increases. Therefore, the oxidation of the pyrrole nucleus is affected very little by the electron donating effects of the *N*-alkyl groups.

Table II. E_{pa} and E_0 values of monomers and polymers

Pyrrole substituent	Monomer E_{pa}/V	Polymer E_0/V	σ^+
p-N(Me) ₂	1.26	—	-1.70
p-OH	1.28	—	-0.92
p-OMe	1.31	0.58	-0.78
p-Me	1.48	0.61	-0.31
H	1.47	0.64	0.0
p-Br	1.51	0.72	0.15
p-F	1.52	0.69	-0.07
p-I	1.52	0.71	0.14
p-Cl	1.53	0.77	0.11
p-COOH	1.56	—	0.42
p-CF ₃	1.59	—	0.61
p-NO ₂	1.60	0.84	0.79

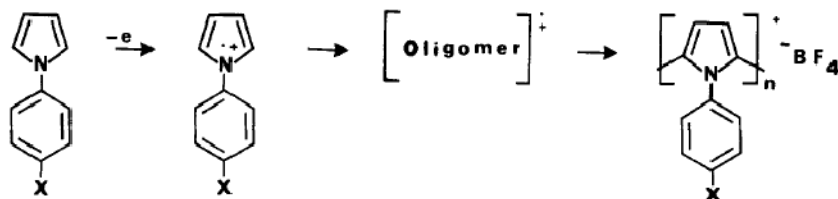


Fig. 1. Pyrrole electropolymerization mechanism.

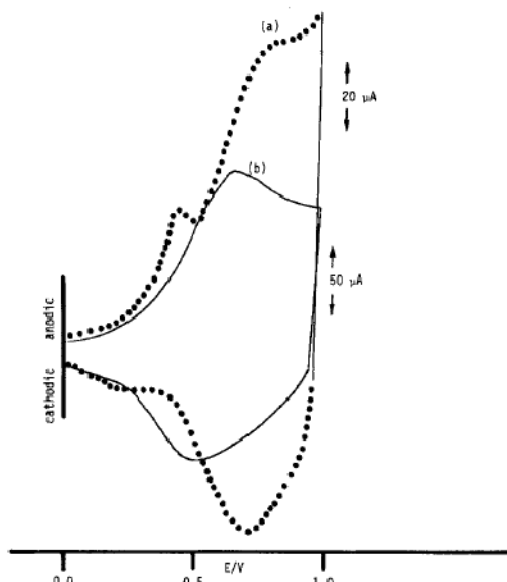


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 20 mC/cm² thin films of poly-n-phenylpyrroles substituted with p-COCH₃ (curve a) and p-OCH₃ (curve b) at 100 mV/s in CH₃CN containing 0.1M Et₄NBF₄.

In the N-phenylpyrrole series, *ortho*-electroactive substituents showed electronic and steric effects (5), whereas in *para*-substituted n-phenylpyrroles, which will be discussed here, only electromeric effects were observed.

Therefore, the electron-attractive or electron-repulsive nature of groups was transmitted through the n-phenyl ring into the pyrrole moiety (6). According to this, the group effects were reflected in the anodic oxidation E_{pa}

values of monomers as well as in the E_{pa} , E_{pc} , and E_0 values of polymers, as shown in Table I.

The first electrochemical oxidation step of n-phenyl-substituted pyrrole monomers (Fig. 1) produces a very reactive radical-cation at the anode, which initiates the chain propagation, forming oligomers (7). The polymerization process continues by reaction of the oligomer radical-cation with others or with the radical-cation of the monomer present in high concentration in the anode region.

The poly n-phenylpyrrole formed on the electrode surface as a smooth film contains the phenyl substituent, which modifies the cyclic voltammogram shape and the redox values. Also in the cyclic voltammograms of p-NO₂(3), p-COCH₃, p-Br, and p-Cl, an additional small peak appears before the pyrrole oxidation loop between 0.5-0.6V (Fig. 2). These peaks of unknown origin were not assigned.

In order to measure the substituent effect in a quantitative way and to explain some electrochemical properties of the studied pyrroles, the E_{pa} and E_0 values of monomers and polymers were related with the available Hammett-Brown (8) substituent constants σ^+ listed in Table II.

When least squares regression techniques were used and these values plotted against one another, a satisfactory linear relationship was obtained.

The correlation coefficient for the pyrrole monomer series in Fig. 3, is: $r = 0.960$ and $r = 0.927$ for the polymer set Fig. 4. These values are good enough to satisfy the Jaffe's standard (9) and exemplifies for the first time a parallel substituent effect on both the monomer and their polymers on the positive charged reaction center.

Also, monomers and polymers are in accordance with a linear relationship given by Eq. [1] and [2]

$$E_{pa} = 0.16\sigma^+ + 1.49 \text{ (monomer)} \quad [1]$$

$$E_0 = 0.18\sigma^+ + 0.695 \text{ (polymer)} \quad [2]$$

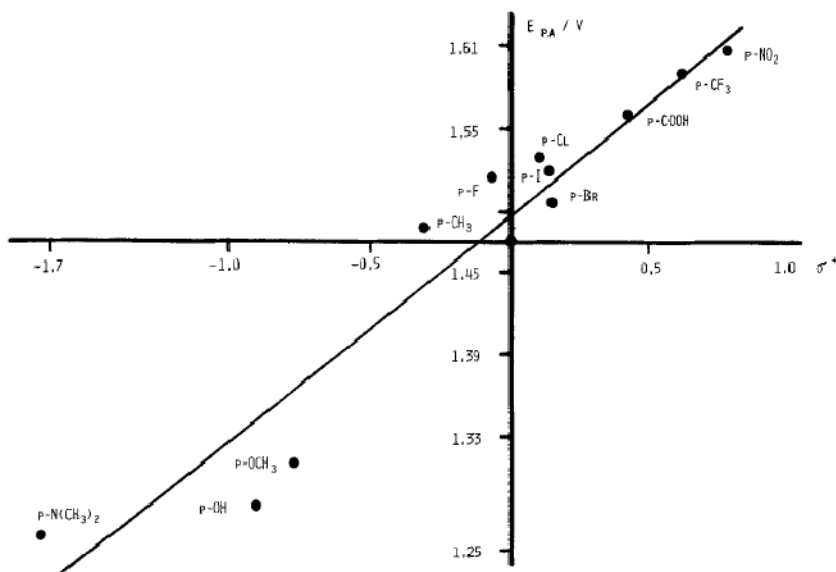
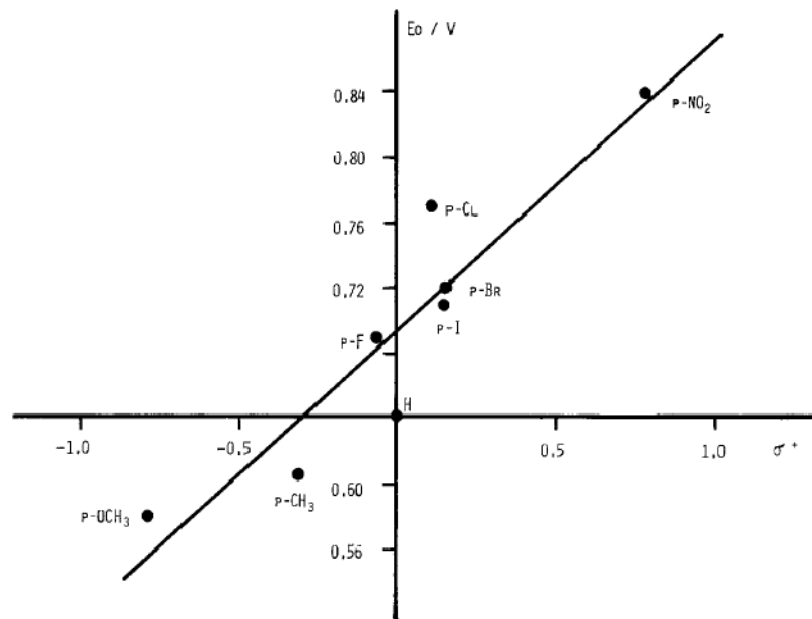


Fig. 3. Relationship of oxidation (E_{pa}) of p-N-phenylpyrrole monomers vs. σ^+ values of substituents.

Fig. 4. Hammett-Brown plot of the E_0 values of *p*-N-phenylpyrrole polymers.



According to the slope values, the lines are almost parallel lines, and consequently we can infer that the substituent supports the same environment in monomer and polymer and the influence is transmitted through the phenyl ring into the pyrrole reaction center, producing the same effect. Therefore, torsional angle or conformation between the two aromatic rings of *n*-phenylpyrroles before and after polymerization should be very similar.

The preliminary studies to evaluate some of the formed polymers as electrodes, showed the substituent influence on the quality of the films (5) and on the changes in the film electron-transport rate (10).

Finally, polymerization was totally inhibited when the phenyl substituents were groups such as $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ and $-\text{OH}$, which are easier to oxidize than the pyrrole group. When NO_2 was the substituent, only thin films and oligomers were produced (11), whereas $-\text{C}(\text{F})_3$ yielded a powdery black deposit on the electrode. Thus, it appears that *N-p*-phenylpyrroles with strongly attracting or electron inductor substituents which have large positive or negative σ^+ values will present difficulties for polymerization.

Acknowledgments

This work was performed at Instituto de Quimica, and was supported by the University of Mexico. The authors would like to thank M. Rosales Hoz and M. Saloma for critically reviewing the manuscript.

Manuscript submitted Dec. 22, 1983; revised manu-

script received March 6, 1984. This was Paper 617 presented at the Montreal, Quebec, Canada, Meeting of the Society, May 9-14, 1982.

The Instituto de Quimica assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. M. Salmón, A. F. Díaz, A. J. Logan, M. Krounbi, and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 265 (1982)
2. M. Salmón, A. Díaz, and J. Goitia, in "Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis," J. S. Miller, Editor, p. 65, American Chemical Society, Washington, DC (1982).
3. N. Clauson-Kaas and Z. Tyle, *Acta Chim. Scand.*, **6**, 67 (1952); M. Elming and N. Clauson-Kaas, *ibid.*, **6**, 867 (1952); H. Gross, *Chem. Ber.*, **95**, 2270 (1962).
4. A. F. Díaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmón, and O. Fajardo, *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 233 (1982).
5. M. Salmón, Ma. E. Carbajal, M. Aguilar, M. Saloma, and J. C. Juárez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1532 (1983).
6. G. Cauquis and M. Genies, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3220 (1967).
7. E. M. Genies, G. Bidan, and A. F. Díaz, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101 (1983).
8. H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
9. H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
10. M. Salmón, M. Aguilar, and M. Saloma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 570 (1983).
11. M. V. Rosenthal, T. A. Skotheim, A. Melo, G. Senum, and M. Salmón, Submitted to *J. Electroanal. Chem.*