



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELECTROSÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN
ELECTROQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DE POLÍMEROS
PIRRÓLICOS BENZOFUSIONADOS**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

LESLIE ROCÍO ARIAS ARANDA



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Agradezco en gran medida a la Universidad Nacional Autónoma de México, particularmente a la Facultad de Química, por brindarme el apoyo en mi desarrollo académico y profesional.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA, por los recursos económicos proporcionados para la adquisición de reactivos y materiales necesarios para el desarrollo del proyecto de investigación, a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica PAPIIT, proyecto IN-213615.

Agradezco especialmente a la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por aceptarme en su grupo de investigación, brindándome su confianza y orientación; y por la excelente dirección de este proyecto.

Contenido

I.	Introducción.....	1
II.	Antecedentes	3
II.1.	Polímeros orgánicos conductores	3
II.1.1.	Clasificación de los polímeros orgánicos conductores	5
II.1.2.	Mecanismo de dopaje de los PICs	5
II.2.	Síntesis de los polímeros conductores y mecanismo de polimerización .	8
II.2.1.A.	Factores que influyen en la síntesis electroquímica de los PICs.....	11
II.3.	Síntesis anódica de PICs mediante voltamperometría cíclica	14
II.4.	Electrocromismo y PICs electrocromicos	15
II.5.	Aplicaciones de los PICs.....	16
II.6.	Polímeros de carbazol e indol	18
III.	Justificación.....	20
IV.	Objetivos	21
V.	Desarrollo experimental	23
V.1.	Reactivos y disolventes.....	23
V.2.	Material y equipo	23
V.3.	Metodología	24
V.3.1.	Caracterización de los monómeros	24

V.3.2.	Síntesis electroquímica de los polímeros	25
V.3.3.	Caracterización de las películas poliméricas.....	25
V.3.4.	Espectroelectroquímica.....	26
VI.	Resultados y discusión.....	28
VI.1.	Síntesis de poli(N-etil-3-formilcarbazol) (PFCbz)	28
VI.1.1.	Comportamiento voltamperométrico de N-etil-3-formilcarbazol (FCbz).....	28
VI.1.2.	Electropolimerización del FCbz.....	31
VI.1.3.	Caracterización voltamperométrica de PFCbz	35
VI.1.3.A.	Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido.....	35
VI.1.3.B.	Evaluación de la estabilidad de las películas de PFCbz ante ciclos de carga y descarga.....	38
VI.1.4.	Propiedades electrocrómicas de PFCbz en CH ₃ CN.....	43
VI.2.	Síntesis de poli(5-formilindol) (PFIIn)	45
VI.2.1.	Comportamiento voltamperométrico del compuesto 5-formilindol (FIIn) 45	
VI.2.2.	Electropolimerización del FIIn	48
VI.2.3.	Caracterización voltamperométrica de poli(5-formilindol) (PFIIn).....	50
VI.2.3.A.	Estudio voltamperométrico por velocidad de barrido.....	51
VI.2.3.B.	Evaluación de la estabilidad de películas de PFIIn ante ciclos de carga y descarga	55
VI.2.4.	Propiedades electrocrómicas de PFIIn en CH ₃ CN.....	60

VI.3.	Síntesis de poli(3-formilbenzoindol) (PFBI _n)	62
VI.3.1.	Comportamiento voltamperométrico del 3-formilbenzoindol (FBI _n).....	62
VI.3.2.	Electropoimerización de FBI _n	65
VI.3.3.	Caracterización voltamperométrica de poli 5-formilindol (PFI _n)	68
VI.3.3.A.	Estudio voltamperométrico por velocidad de barrido.....	68
VI.3.3.B.	Evaluación de la estabilidad de películas de PFBI _n ante ciclos de carga y descarga.....	71
VI.3.4.	Propiedades electrocrómicas de PFBI _n en CH ₃ CN.....	73
VII.	Conclusiones.....	76
VIII.	Perspectivas.....	78
IX.	Referencias	79
Anexo	I
Anexo A.	Fundamentos de técnicas empleadas	I
A.1.	Voltamperometría cíclica.....	I
A.2.	Espectroelectroquímica.....	V
Anexo B.	Caracterización electroquímica.....	VI
B.1.	Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido para las películas de PFCbz	VI
B.1.1.	Estabilidad de las películas de PFCbz ante ciclos de carga	VIII
B.1.3.	Estabilidad de las películas de PFCbz	XI

B.2. Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido para las películas de PFI _n	XII
B.2.1. Estabilidad de las películas de PFI _n ante ciclos de carga y descarga	XVI
B.2.3 Estabilidad de las películas de PFI _n	XXI
B.3. Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido para las películas de PFBIn	XXII
B.3.1. Estabilidad de las películas de PFBIn ante ciclos de carga y descarga	XXVI

Abreviaturas y símbolos

Bu₄NCIO₄	Perclorato de tetrabutilamonio
CH₃CN	Acetonitrilo
C vítreo	Carbón vítreo
DMSO	Dimetilsulfóxido
E	Potencial
E₀	Potencial inicial
E_λ	Potencial de inversión
E_p	Potencial de pico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
FCbz	N-etil-3-formilcarbazol
FIn	5-formilindol
FBIIn	3-formilbenzoindol
HOMO	Orbital ocupado de mayor energía
H₂SO₄	Ácido sulfúrico

<i>I</i>	Corriente
ITO	Óxido de indio (III)-estaño (IV)
LUMO	Orbital desocupado de menor energía
M	Molar
mM	Milimolar
MeOH	Metanol
PICs	Polímeros intrínsecamente conductores
PFCbz	Poli(N-etil-3-formilcarbazol)
PFBIn	Poli(3-formilbenzoindol)
PFIIn	Poli(5-formilindol)
POCs	Polímeros orgánicos conductores
Pt	Platino
PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
%Q	Porcentaje de carga
S/m	Siemens por metro
UV-vis	Ultravioleta – visible
V	Volts
<i>v</i>	Velocidad de barrido
VC	Voltamperometría cíclica
mV/s	Milivolts por segundo

I. Introducción

Los polímeros orgánicos conductores (POCs) son moléculas que cuentan con la capacidad inherente para conducir la corriente eléctrica, en especial, la conductividad de los POCs se debe al proceso de dopado y a la estructura del polímero, que al estar constituida por moléculas con enlaces dobles conjugados, permite la deslocalización de electrones π a lo largo de la cadena polimérica.

Debido a que estos materiales presentan interesantes propiedades ópticas y electroquímicas, han sido de gran interés en el desarrollo de sensores químicos y biológicos, diodos emisores de luz, recubrimientos anticorrosión, celdas solares y dispositivos electrocrómicos. Durante los últimos años, se ha producido un aumento significativo en la utilización de compuestos de carbazol, indol, y sus derivados como precursores para la síntesis de compuestos orgánicos fluorescentes o polímeros orgánicos. Se ha demostrado que en general los POCs presentan buena estabilidad térmica y alta conductividad eléctrica, así como cambios de color al ser oxidados o reducidos, y propiedades luminiscentes. Los monómeros de partida son en general relativamente económicos y fáciles de obtener. Por otra parte, la variación en la estructura del monómero puede conducir a cambios importantes en las propiedades ópticas y eléctricas del polímero. También la selección del método de polimerización, así como las condiciones de trabajo, incluyendo, el medio electrolítico, el material de electrodo, los potenciales aplicados, entre otros, son determinantes para la obtención de ciertas propiedades ópticas o electroquímicas que requiere un polímero para ser útil en el desarrollo de materiales basados en POCs.

Puesto que se sabe que grupos electroattractores pueden conferir interesantes propiedades a los polímeros, en este trabajo se propuso llevar a cabo la polimerización de monómeros conteniendo grupos formilo en su estructura: N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**), 5-formilindol (**FIn**) y 3-formilbenzoindol (**FBIIn**); y analizar cómo afecta esta modificación estructural en las propiedades electroquímicas y fotofísicas de los polímeros resultantes.

En este contexto, en el presente trabajo se incluye la caracterización voltamperométrica de los tres monómeros a emplear, a partir de la cual se determinan los potenciales de inversión adecuados para la obtención de las películas por el método de barrido de potencial. Posteriormente, se presenta la electropolimerización de los monómeros aplicando diferentes potenciales de inversión y electrodos de trabajo de C vítreo y Pt.

Las películas de **PFCbz**, **PFin** y **PFBIn** depositadas sobre la superficie del electrodo se caracterizaron mediante la técnica de voltamperometría cíclica en diferentes medios electrolíticos: Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , H_2SO_4 1M, H_2SO_4 concentrado (99.999 % ac) y buffer de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.5 M/ NaClO_4 0.5 M pH = 7. Estos experimentos permitieron demostrar: a) la adherencia de las películas al electrodo de trabajo, a través de la tendencia lineal observada en los gráficos de I vs v , y b) la estabilidad de las películas ante procesos de carga y descarga, determinada como la disminución en el porcentaje de carga con el número de ciclos de potencial. Se presenta una comparación de la estabilidad de las películas en los diferentes medios de caracterización. Las propiedades ópticas y electrocromáticas de las películas se obtuvieron mediante espectroscopía de absorción de polímeros depositados sobre electrodos de óxido de indio-estaño (ITO) ópticamente transparentes. Finalmente, se muestra que bajo radiación UV las películas emiten luminiscencia.

II. Antecedentes

II.1. Polímeros orgánicos conductores

La palabra polímero, deriva de las raíces griegas: *polys* (muchos) y *meros* (partes) y hace referencia a macromoléculas de elevado peso molecular formadas por entidades estructurales denominadas monómeros.^{1,2}

Los polímeros, ya sea de origen natural o sintético, son de gran importancia para el desarrollo tecnológico, debido a la variedad de sus aplicaciones, como: protectores de corrosión, diodos emisores de luz, capacitores, dispositivos electrocrómicos, transistores, dispositivos electromecánicos, sensores o biosensores, entre otras.³

Los polímeros orgánicos conductores (POCs) son macromoléculas sintéticas capaces de conducir la corriente eléctrica. Henry Letheby⁴ fue el pionero en este campo, en 1862 reportó la síntesis y el análisis del comportamiento rédox en medio ácido de la polianilina, pero fue hasta 1977 cuando se reconoció la importancia de estos materiales por la investigación de Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, quienes reportaron que la conductividad eléctrica de una película de poliacetileno dopada con yodo es similar a la de ciertos metales (10^3 S/m) (Tabla 1).

Tabla 1. Conductividad comparativa de POCs con materiales conductores y semiconductores.⁵ Denominando trans $(-CH)_n$ a poliacetileno

Clasificación	Metales				Semiconductores				Aislantes		
Materiales	Ag, Cu	Fe	Mg	In, Sn	Ge		Si	AgBr	Diamante	Nylon	Cuarzo
Conductividad (S/cm)	10^6	10^4	10^2	10^0	10^{-2}	10^{-4}	10^{-8}	10^{-12}	10^{-14}	10^{-16}	10^{-20}
Polímeros Orgánicos	Trans $(-CH)_n$ dopado		Polianilina dopada Polipirrol	Politiofeno	Trans $(-CH)_n$ desdopado		Polianilina desdopada				

Por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros orgánicos conductores se a estos investigadores se les concedió el premio Nobel de Química en el 2000.^{6,7} Desde entonces la investigación en materiales orgánicos conductores ha crecido de manera significativa, dando lugar a gran diversidad de polímeros conductores, entre los más representativos, se pueden mencionar: polianilina, polipirrol, politiofeno, polycarbazol, poli(*p*-fenilvinileno), entre otros (Figura 1).⁸

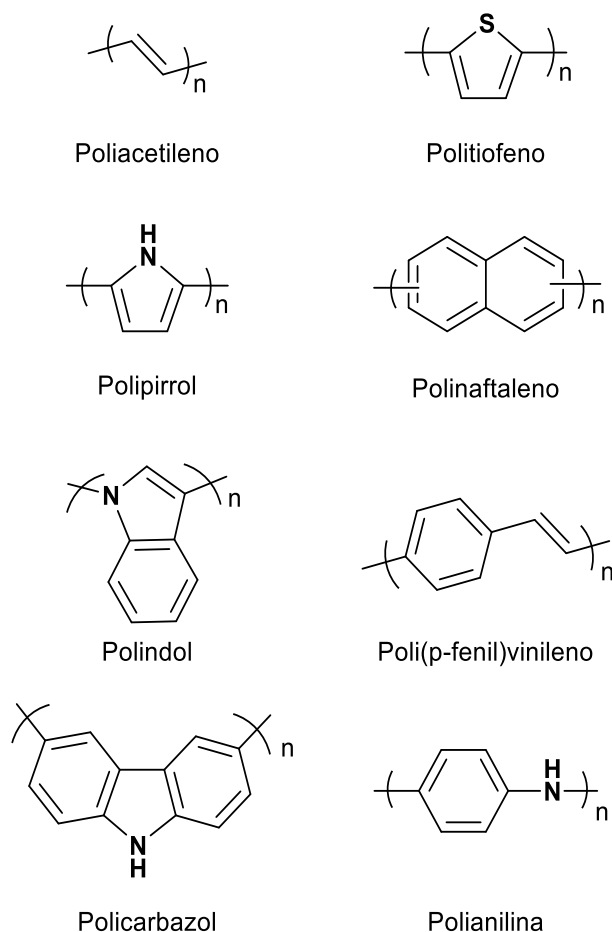


Figura 1. Ejemplos de algunos de los POCs más representativos.

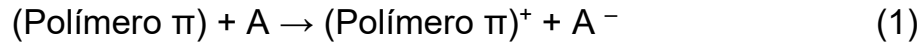
II.1.1. Clasificación de los polímeros orgánicos conductores

De manera general, los polímeros orgánicos conductores se pueden clasificar en dos grupos: A) polímeros extrínsecamente conductores (**PECs**), que son polímeros que logran conducir corriente eléctrica debido a la inserción de materiales conductores (por ejemplo, carbón incrustado en un polímero no conductor como el polietileno) y B) polímeros intrínsecamente conductores (**PICs**). Los PIC se caracterizan por ser hidrocarburos insaturados con enlaces simples y dobles alternados.⁹ La conductividad eléctrica resulta cuando los polímeros adquieren cargas positivas o negativas a través de reacciones de oxidación o reducción mediante un aceptor o donador de electrones, denominado agente dopante; este proceso se conoce como dopaje químico. El dopaje de los polímeros, confiere propiedades de conductividad eléctrica, ya que favorece la movilidad de los electrones a través de la cadena polimérica.

II.1.2. Mecanismo de dopaje de los PICs

Cuando los PIC se tratan con ácidos de Lewis, es decir, especies deficientes en electrones, tales como: I_2 , $FeCl_3$, Br_2 y AsF_5 , el polímero atraviesa por un proceso de oxidación, con la formación de un radical catión debido a la extracción de un electrón del sistema π -conjugado de la molécula (reacción 1), en lo que se conoce como dopaje tipo-*p*, donde la conducción se da debido a la deslocalización de la carga positiva.

Por el contrario, el dopaje tipo-*n* consiste en el tratamiento del polímero con una base de Lewis, una especie rica en electrones, que generalmente son metales alcalinos que provocan la reducción del PIC y la generación de un radical anión (reacción 2), lo que mediante la deslocalización de la carga negativa, da lugar a la conducción eléctrica.^{10,11}

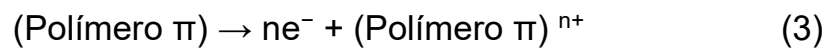


(Polímero π) = Polímero conjugado

A = Ácido de Lewis

B = Base de Lewis

Alternativamente, este tipo de dopaje se puede efectuar sobre la superficie de un electrodo mediante métodos electroquímicos, favoreciendo la oxidación ó reducción del polímero por un cambio en el potencial (reacciones 3 y 4). En este caso, para conservar la electroneutralidad de la molécula es necesario el uso de un electrolito soporte en la disolución.^{11,10}



Una representación para comprender el mecanismo de conducción de los PICs es mediante la teoría de bandas, donde se describen los niveles energéticos en los cuales es probable encontrar la densidad electrónica de un material, en función de su estructura. Se le denominan bandas a los niveles de energía donde los electrones tienden a deslocalizarse y surgen de las uniones de enlace y anti-enlace entre átomos con hibridación sp^2 . De manera general, los niveles de energía más altos ocupados (HOMO) constituyen la banda de valencia (BV); y los niveles más bajos desocupados (LUMO), la banda de conducción (BC).

La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina brecha energética (E_g) (Figura 2).¹²

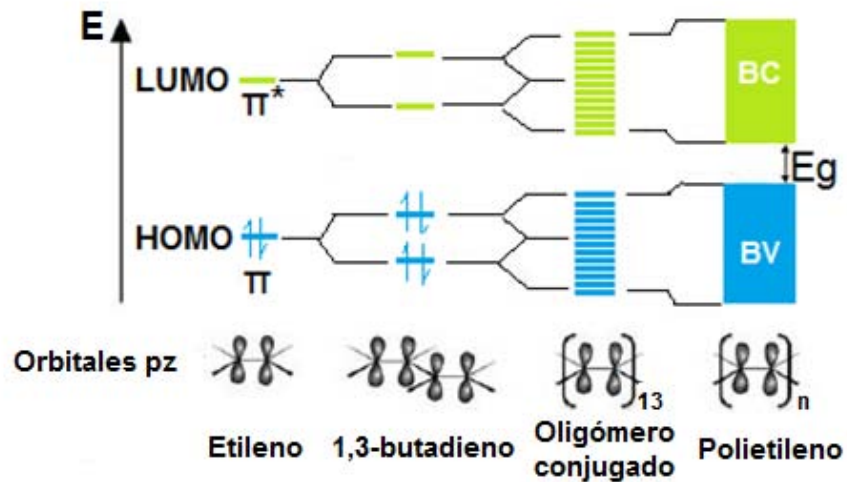


Figura 2. Formación de bandas de energía en PICs ¹³

Los electrones que se encuentran en la banda de valencia por lo general no intervienen en la conducción eléctrica. Sin embargo, cuando la brecha energética es pequeña (entre más larga sea la cadena) y se somete al polímero a un proceso de dopaje, al añadir un electrón de la banda de valencia (dopaje tipo-p), o al adicionar electrones a la banda de conducción (dopaje tipo-n); la estructura electrónica se modifica y permite la conducción eléctrica.^{12,14}

II.2. Síntesis de los polímeros conductores y mecanismo de polimerización

La reacción de polimerización es un proceso por el que uno o más monómeros se agrupan químicamente con otra especie del mismo tipo o diferente tipo. Los métodos más empleados para la preparación de PICs son por vía química o electroquímica.⁵ La gran mayoría de los materiales poliméricos que actualmente se emplean en las actividades diarias, se obtienen mediante reacciones químicas de adición o de condensación.

La polimerización por adición se lleva a cabo mediante reacciones en cadena, donde, un iniciador reacciona con una molécula de monómero para obtener un intermediario reactivo que reacciona nuevamente con otra molécula monomérica, y así sucesivamente, por lo que cada monómero se va uniendo a la cadena polimérica. Los intermediarios para este proceso pueden ser radicales libres o especies cargadas como cationes y aniones.

Mientras que en la polimerización por condensación es un proceso en etapas con reacciones independientes entre sí, donde los monómeros cuentan con un grupo funcional reactivo que permite la unión de las entidades monoméricas.^{1,15}

La síntesis electroquímica se ha convertido en una conveniente alternativa para la preparación de PICs, ya que ofrece múltiples ventajas con respecto a la síntesis química (Tabla 2), además de un mayor control sobre el nivel de polimerización y dopaje, permite emplear una gran variedad de sustratos y por tanto aumenta la facilidad de fabricar dispositivos electrónicos directamente.¹⁵

Tabla 2. Comparación entre síntesis química y electroquímica para la obtención de PIC.¹⁶

Método de polimerización	Ventajas	Desventajas
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Producción a gran escala. • Posibilidad de modificar la cadena polimérica de manera covalente. 	<ul style="list-style-type: none"> • No es posible generar películas delgadas. • La síntesis requiere de condiciones de reacción complicadas. • Genera mayor cantidad de residuos. • El dopaje se lleva a cabo después de realizar la síntesis del polímero.
Electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de películas delgadas • Fácil de sintetizar • Posibilidad de atrapar moléculas o iones dentro de la red polimérica. • El dopaje es simultáneo • Se reduce la generación de residuos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede ser complicada la remoción de la película, depositada sobre la superficie del electrodo. • Se obtiene polímero en bajas proporciones.

Con frecuencia, la obtención de los PICs se realiza electroquímicamente, por medio de la oxidación del monómero correspondiente. Para tal propósito, se utiliza una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar. El monómero se disuelve en un disolvente adecuado que contiene un electrolito soporte.¹⁷

Entre los métodos electroquímicos más empleados para la obtención de PICs, se encuentra el mantener por un determinado intervalo de tiempo un potencial constante (proceso potencioestático o a potencial controlado); la cronopotenciometría, donde se mantiene un valor de corriente constante (proceso galvanostático), o por voltamperometría cíclica, en la cual se realizan barridos de potencial eléctrico (proceso potenciodinámico). Los diagramas de perturbación y los perfiles de respuesta de estas técnicas se muestran en la Figura 4. Dependiendo de la técnica utilizada, así como de las condiciones experimentales, incluyendo: el electrodo de trabajo, el electrolito soporte, el intervalo de potencial o la concentración del monómero, se pueden obtener polímeros conductores con diferentes características morfológicas, mecánicas y térmicas.^{15,18,19}

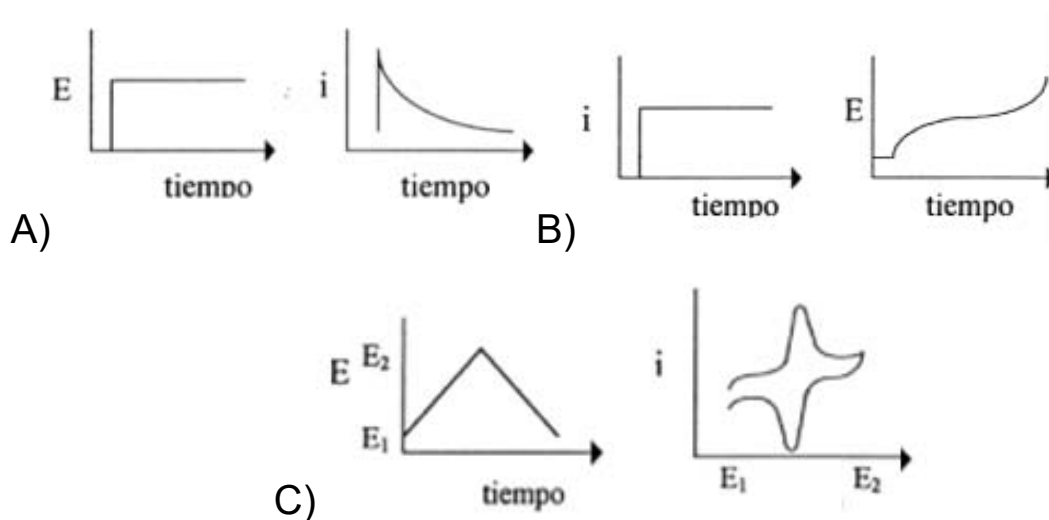


Figura 4. Programas de perturbación y perfiles de respuesta de las técnicas electroquímicas empleadas para síntesis electroquímica de PICs: A) potencial controlado, B) cronopotenciometría y C) voltamperometría cíclica. Diagrama de perturbación (izquierda) y patrón de respuesta de dicha perturbación (derecha).²⁰

Aunque la gran mayoría de las polimerizaciones electroquímicas se realizan mediante la oxidación del monómero, también es posible sintetizar algunos PICs por medio de la reducción, como es el caso del poli(*p*-fenileno).^{21,22} Para la obtención de un PIC es bastante común emplear compuestos aromáticos heterocíclicos, ya que éstos pueden transferir electrones fácilmente.²³

El mecanismo general de la polimerización anódica consiste en la formación del radical catión debido a la oxidación del monómero; este radical catión reacciona con otro del mismo tipo, formando un dímero, en donde para recuperar la conjugación electrónica de la molécula, ocurre la liberación de protones al medio de reacción (Figura 5). El crecimiento de la cadena polimérica continúa por la oxidación sucesiva del dímero y nuevas moléculas del monómero generan más especies radicalcatión que se proceden al realizar reacciones de acoplamiento.^{18,23,21,17} Todas estas reacciones, tienen lugar sobre la superficie del electrodo, de forma que el polímero se obtiene como un depósito sobre el mismo electrodo. Algunas dificultades para que se lleve a cabo este proceso pueden ser que el radical catión generado sea demasiado reactivo y que no solo reaccione con otro radical catión,

sino con algún otro componente del medio de reacción, o bien, que el radical catión sea sumamente estable y que tienda a difundirse antes de que surja alguna reacción de acoplamiento.⁸

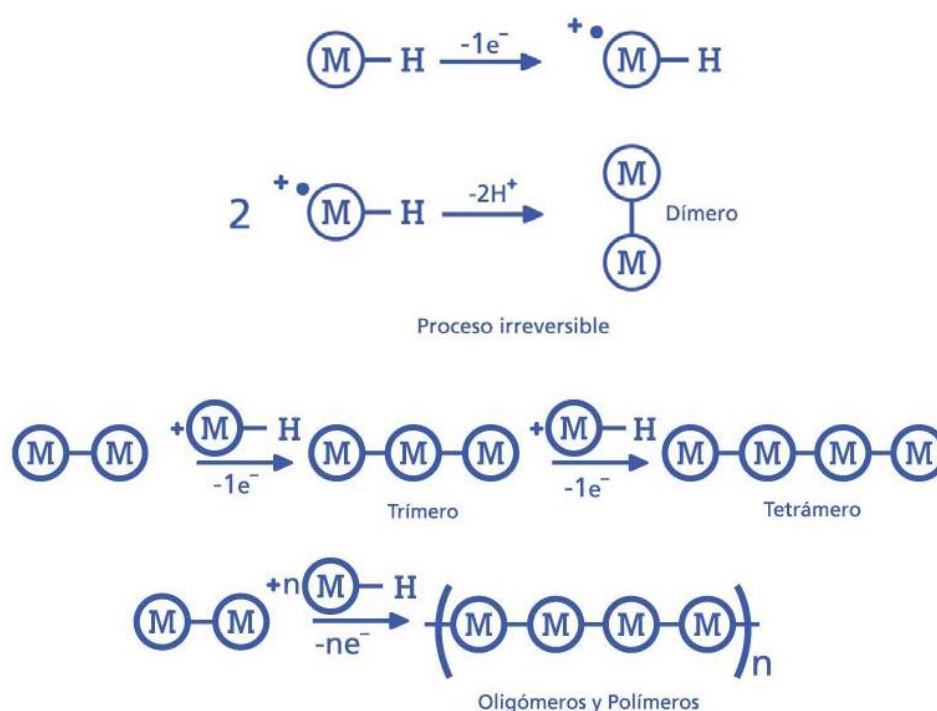


Figura 5. Mecanismo general de polimerización en la obtención de PICs, donde M se refiere a un compuesto monomérico.¹⁷

II.2.1.A. Factores que influyen en la síntesis electroquímica de los PICs

Como se mencionó anteriormente, el crecimiento de un polímero puede verse modificado por diversas variables experimentales, tales como: la técnica electroquímica empleada, el potencial aplicado, el material del electrodo de trabajo, el disolvente, el electrolito soporte y la temperatura.

El valor de potencial que se requiere para llevar a cabo una polimerización depende del potencial de oxidación del monómero, el cual se estima mediante una

caracterización voltamperométrica. Si el potencial de oxidación aplicado es demasiado alto, el crecimiento de la película polimérica puede limitarse por una sobreoxidación del compuesto, generando su rápida descomposición.

La importancia del electrodo donde se realiza la reacción de polimerización (electrodo de trabajo), radica en su capacidad para oxidar al monómero. Por otra parte, el electrodo de trabajo puede permitir la adherencia de un polímero en su superficie, dependiendo de la energía superficial y la naturaleza hidrofóbica o hidrofílica del mismo. Hay limitaciones en cuanto al electrodo de trabajo, particularmente de aquellos metales en los que la aplicación de un potencial de oxidación puede propiciar la disolución del material, por ejemplo: Fe o Cu. Por lo que es recomendable emplear electrodos denominados inertes, tales como: platino (Pt), oro (Au), carbón vítreo (C vítreo), grafito o vidrio recubierto con óxidos metálicos, como el óxido de indio(III) y estaño(IV) (ITO, por sus siglas en inglés).¹⁹

Otro aspecto importante es la composición del medio electrolítico (el cual consiste en el electrolito soporte y el disolvente) que se va a emplear para realizar la síntesis del polímero. El disolvente además de disolver al electrolito soporte y al monómero, tiene que estar libre de impurezas, ya que la presencia de un contaminante podría producir resultados equívocos, o conducir a reacciones no deseadas. Además, el electrolito soporte debe ser química y electroquímicamente estable en los potenciales de interés para evitar su descomposición.

Así mismo, es necesario considerar las propiedades nucleofílicas o electrofílicas del disolvente, para evitar que reaccione con los radicales electrogenerados. También es importante tomar en cuenta la interacción que tiene el disolvente con el polímero, lo cual tendrá un impacto en la deposición de este sobre el electrodo; por ejemplo, si el disolvente solubiliza al polímero no se obtendrá éste como un depósito, impidiendo así su caracterización electroquímica.²³

Un factor importante es la naturaleza del electrolito soporte o sal soporte, pueden ser solubles en medios acuosos o en disolventes orgánicos, o bien líquidos iónicos.¹⁹ Las especies iónicas que constituyen al electrolito soporte tienden a

comportarse como contraiones, incorporándose a la estructura del polímero durante la electropolimerización, lo que permite mantener la electroneutralidad del medio. De igual manera, los electrolitos deben ser química y electroquímicamente estables; y su ventana de electroactividad debe permitir la oxidación o reducción del monómero.¹⁹ En la Tabla 2 se presentan algunos de los electrolitos comúnmente usados en los procesos de polimerización electroquímica.

Tabla 2. Lista de iones dopantes y electrolitos soporte *Et = etil; Bu = butil; R = alquilo; M = metal (Li⁺, Na⁺, Ag⁺, K⁺).²⁴

Ion dopante	Procedencia (Electrolito soporte)
BF ₄ ⁻	
PF ₆ ⁻	R ₄ NBF ₄ , MBF ₄
ClO ₄ ⁻	R ₄ NPF ₆ , MPF ₆
Cl ⁻	R ₄ NCl ₄ , MClO ₄
Br ⁻	R ₄ NCl, HCl, MCl
I ⁻	R ₄ NBr, MBr
AsF ₆ ⁻	R ₄ NI, MI
HSO ₄ ⁻	MAsF ₆
CF ₃ SO ₃ ⁻	R ₄ NHSO ₄ , MHSO ₄ ,
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	R ₄ NCF ₃ SO ₃ , MCF ₃ SO ₃ ,
SO ₄ ²⁻	MCH ₃ C ₆ H ₄ O ₃
(Et ₄ N ⁺)*	Na ₂ SO ₄ , H ₄ SO ₄
(Bu ₄ N ⁺)*	Et ₄ NPF ₆
	BuNPF ₆

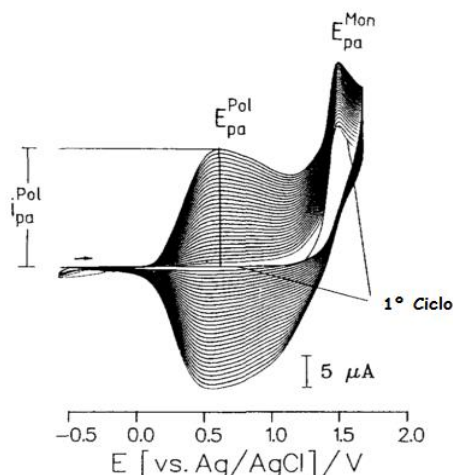


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la polimerización de pirrol en acetonitrilo a 0.2 V/s. Electrodo de trabajo: Pt¹⁸

II.4. Electrochromismo y PICs electrocrómicos

El electrocromismo es la propiedad que poseen algunos materiales para cambiar de color de forma reversible cuando se aplica un potencial o corriente eléctrica. Existen muchas especies orgánicas o inorgánicas que muestran esta propiedad.^{27,28} Específicamente, muchos de los PICs en estado neutro presentan bandas de absorción en la región visible, pero al ser especies electroactivas, cuando se aplica un potencial eléctrico, se generan radicales iónicos, o diradicales (denominados también polarones o bipolarones). Los polarones y bipolarones generan nuevas bandas electrónicas (desocupadas) entre las bandas de valencia y de conducción, de tal forma que el cambio del nivel energético del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción ocurre en diferente longitud de onda, y el resultado es un cambio de color.^{9,17,29}

La cantidad de nuevas bandas electrónicas depende del número de electrones extraídos, por lo que el grado de absorción del material puede controlarse a través del estado de oxidación. Muchos polímeros conductores exhiben dos o más estados redóx, por lo que es posible apreciar más de un cambio de color. Así, el color que presentan estos compuestos está relacionado con la posición e intensidad

de las bandas de absorción cuando los polímeros se encuentran en los estados oxidado o reducido.¹⁷

Esta característica en los polímeros orgánicos conductores tiene gran importancia en el desarrollo de nuevos dispositivos. Algunas de las propiedades que se buscan en estos materiales es que presenten una respuesta rápida ante cambios de potencial con alto contraste de colores en el intervalo de potencial donde el polímero se encuentre en estado neutro o dopado, y alta estabilidad ante procesos de carga y descarga.¹⁷

II.5. Aplicaciones de los PICs

Los polímeros conductores no solo presentan conducción eléctrica, sino también exhiben propiedades electrónicas, magnéticas, propiedades ópticas, mecánicas y absorbentes de microondas. Por lo anterior, se han desarrollado una amplia variedad de aplicaciones, como la elaboración de nanodispositivos con alta conductividad eléctrica, flexibilidad mecánica y de bajo costo. Además de incorporar metales, materiales semiconductores y nanomateriales en polímeros conductores, se consigue mayor conductividad que puede ser aplicada en la formación de nanofibras para dispositivos emisores de luz, transistores de efecto de campo o dispositivos fotovoltaicos.³⁰

Por otro lado, aprovechando el electrocromismo de los polímeros conductores, se han realizado estudios enfocados a su utilización como sensores de gases, químicos, ópticos o como biosensores. Por ejemplo, la polianilina debido a sus propiedades fisicoquímicas puede ser empleada como sensor óptico de pH o detector de gases, tales como: NH_3 , H_2 , CO o NO_2 .³¹

Además materiales derivados de polianilina, mezclada con poliestireno y ácido canforsulfónico como dopante, se emplean en la fabricación de biosensores para la detección de moléculas biológicas como: H_2O_2 , glucosa, triglicéridos y secuencias de ADN.³² En el área biomédica, los polímeros conductores han

permitido desarrollar tejidos humanos artificiales que incorporan en su estructura diferentes polímeros conductores.³⁰

Los PICs han mostrado también importantes aplicaciones en catálisis; resultados reportados por Shanxin Xiong y *col.*,³³ han mostrado que la formación de bicapas de microtubos de polianilina y TiO₂ depositadas sobre ITO, tienen actividad catalítica en la descomposición del anaranjado de metilo. También, algunos polímeros de polianilina dopados con metales como Au o Co, que pueden emplearse como electrodos de trabajo catalizando el proceso de oxidación de NADH, permitiendo que éste ocurra a potenciales de oxidación más bajos que sobre electrodos convencionales.³⁴ Otras de la aplicaciones se ha centrado en tratar de solucionar problemas de carácter ambiental, ya que existen nanoestructuras basadas en PICs que presentan alta capacitancia, lo que las hace candidatas para funcionar como baterías y en dispositivos de almacenamiento de energía, o como recubrimientos contra la corrosión.³⁵

Con todo lo anterior, es posible comprender la importancia que ha tenido estudiar la síntesis, características eléctricas, ópticas y estructurales de los PICs, cuyo desarrollo ha ido evolucionando progresivamente desde el reconocimiento de sus posibles beneficios al desarrollo tecnológico, como se puede observar en la Figura 7.³⁶

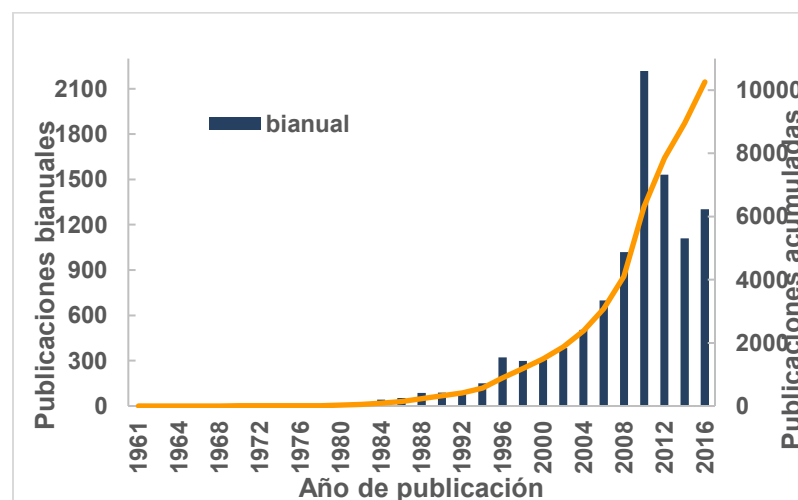


Figura 7. Publicaciones anuales de investigaciones en PICs.³⁶

II.6. Polímeros de carbazol e indol

Los compuestos basados en unidades de pirrol como indoles y carbazoles (Figura 8) representan un grupo de moléculas importantes en aplicaciones medicinales, tintes, agroquímicos, emisores de luz, entre otras.^{37,38}

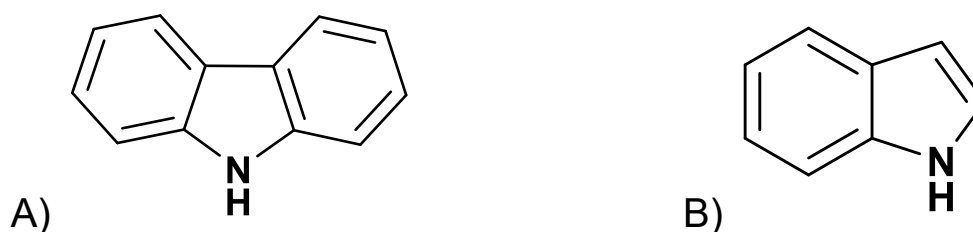


Figura 8. Estructura de A) Carbazol y B) Indol.

El interés de sintetizar polímeros derivados de carbazol inició con el descubrimiento del efecto fotoconductor del poli-N-vinilcarbazol (PVK) dopado con 2,4,7-trinitrofluorenona. El PVK también puede fungir como un electrodo positivo en una pila de litio, o bien en pilas a base de polímeros; también, se ha investigado su posible aplicación en dispositivos orgánicos electroluminiscentes. Polímeros y copolímeros conteniendo unidades de carbazol han mostrado interesantes propiedades para la captación de luz solar, por lo que se han sugerido para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos. También se conocen polímeros derivados de carbazol con propiedades fluorescentes y electrocrómicas.³⁹

En el caso de polímeros indólicos, los polímeros de ácido indol-5-carboxílico son estables y exhiben una respuesta rápida ante cambios de pH en disolución, por lo que este tipo de películas poliméricas son adecuadas para la fabricación de microsensores de pH. Otros polímeros con entidades indólicas han sido utilizados en electrodo de C vítreo modificados para medir niveles de ascorbato.⁴⁰

Los monómeros de carbazol e indol son moléculas muy atractivas para la creación de PICs debido a las siguientes razones:³⁸

- Poseen un átomo de nitrógeno en su estructura, el cual usualmente presenta potenciales de oxidación relativamente bajos, por lo que pueden formar fácilmente especies radical catión.
- Pueden ser introducidos en el anillo de carbazol o indol diferentes sustituyentes, permitiendo modificar las propiedades ópticas y electroquímicas de sus correspondientes POCs.
- Sus polímeros, exhiben alta conductividad, así como estabilidad química, térmica y fotoquímica.
- Son materias primas relativamente económicas.

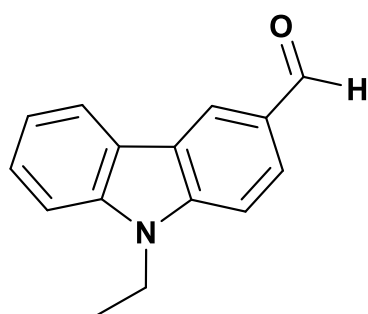
III. Justificación

Debido a la gran variedad de aplicaciones que presentan los polímeros intrínsecamente conductores (PICs), continuamente aparecen nuevos estudios referentes a la síntesis y estudio de sus propiedades fisicoquímicas y fotofísicas. El estudio de los polímeros conductores es un área de investigación muy activa, y aunque gran parte de ella se ha dirigido hacia la generación de nuevos materiales con diversas aplicaciones, hay también muchos estudios enfocados a la optimización de las condiciones de preparación y de las propiedades químicas y fotofísicas de los polímeros ya existentes.

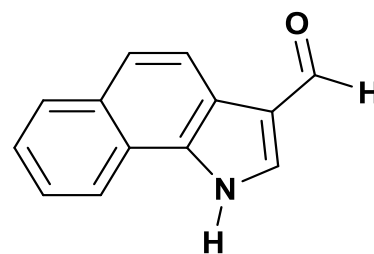
Los polímeros derivados de monómeros conteniendo heteroátomos de nitrógeno, tales como indol, benzoindol o carbazol, han resultado muy atractivos debido a que presentan propiedades electrocrómicas y fotoluminiscentes; además, debido a sus bajos potenciales de oxidación pueden fácilmente obtenerse mediante métodos electroquímicos.^{38,41} Con base en esto, nos pareció conveniente profundizar en el estudio de este tipo de polímeros, para lo cual propusimos preparar polímeros derivados de monómeros de indol, benzoindol y carbazol teniendo en su estructura un grupo formilo como sustituyente (Figura 9). La razón de utilizar este tipo de monómeros, es porque se sabe que la presencia de grupos electroattractores de electrones en la cadena polimérica puede modificar de manera importante las propiedades ópticas y electrocrómicas de los polímeros. Creemos que el grupo –CHO, atractor de electrones, combinado con el anillo pirrólico, donador de electrones, podría dar lugar a una disminución en el band-gap del polímero, con la consecuente modificación de las propiedades ópticas y electrocrómicas sus polímeros.

IV. Objetivos

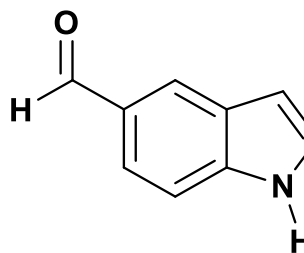
El objetivo principal de este trabajo es preparar polímeros orgánicos conductores por vía electroquímica, empleando como monómeros de partida anillos de pirrol benzofusionados: N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**), 5-formilindol (**Fln**) y 3-formilbenzoindol (**FBIn**) (Figura 9); y estudiar su estabilidad electroquímica y sus propiedades electrocrómicas.



FCbz



FBIn



Fln

Figura 9. Estructura de los monómeros a electropolimerizar.

Para cumplir con el objetivo principal, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Caracterizar el comportamiento voltamperométrico de los tres monómeros en el medio de $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, para establecer las condiciones experimentales adecuadas para la electropolimerización.
2. Sintetizar los polímeros mediante la técnica de barridos de potencial, depositando las películas sobre electrodos de carbón vítreo y platino.
3. Analizar el efecto que tiene el potencial de inversión y el medio electrolítico, sobre la estabilidad de las películas depositadas sobre los dos diferentes electrodos de trabajo; empleando como medios electrolíticos para la caracterización: Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , H_2SO_4 1 M, H_2SO_4 concentrado y una disolución buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.5 M/ NaClO_4 0.5 M.
4. Depositar las películas poliméricas de los tres monómeros sobre electrodos ópticamente transparentes (ITO), para investigar las propiedades electrocrómicas de los diferentes polímeros.

V. Desarrollo experimental

V.1. Reactivos y disolventes

Los compuestos N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**, Sigma-Aldrich, 98 %), 5-formilindol (**FIIn**, Sigma-Aldrich, 98 %) y 3-formilbenzoindol (**FBIn**, Sigma-Aldrich, 97 %) se utilizaron como monómeros. Éstos se purificaron por medio de cromatografía en columna empacada con sílica gel (Merck, 0.0063-0.200mm) y eluída con mezclas de hexano (J.T. Baker, 99.6 %) y acetato de etilo (J.T. Baker \geq 99.9 %).

Para el análisis electroquímico se empleó acetonitrilo anhidro (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 99.8 %) como disolvente y perclorato de tetrabutilamonio (Bu_4NClO_4 , Fluka \geq 99 %, grado electroquímico) como electrolito soporte. También se utilizaron perclorato de sodio (NaClO_4 , Sigma-Aldrich A.C.S., 99.8 %), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, 99.999 %) y una disolución buffer de fosfatos 0.5 M (NaH_2PO_4 , 99 %/ Na_2HPO_4 , 99.1 %, ambos de Sigma-Aldrich). Para el pulido de los electrodos se utilizó alúmina Gamma Micropolish con tamaños de partícula: 0.05, 0.1, 0.3 y 1 μm (Buehler). Las disoluciones se burbujearon con nitrógeno de ultra alta pureza (Infra, 99.999 %) para mantener una atmósfera inerte, libre de oxígeno.

V.2. Material y equipo

Para los estudios electroquímicos se dispuso de un potenciostato Autolab PGTAT302 conectado a un procesador de datos con el software GPES 4.9.007. Los experimentos se realizaron en una celda enchaquetada con un arreglo de tres electrodos (Figura 10). Se utilizaron electrodos de trabajo de Pt ($d = 1.6 \text{ mm}$, BASi) y C vítreo ($d = 3.0 \text{ mm}$, BASi) para la síntesis electroquímica de polímeros y un electrodo ópticamente transparente en la región UV de óxido de indio (III) - estaño (IV) depositado sobre vidrio (ITO, por sus siglas en inglés; $A = 1.2 \text{ cm}^2$; $R_s = 4.8 \Omega$ marca Corning) para la caracterización espectroelectroquímica. El electrodo auxiliar consistió en un alambre de Pt y como electrodos de referencia se emplearon los sistemas Ag/AgNO_3 0.01 M para el medio electrolítico Bu_4NClO_4 0.1 M en

acetonitrilo y Ag/AgCl 0.01 M para los medios acuosos. La temperatura del sistema se mantuvo constante con un recirculador Thermo Scientific, modelo Neslab RT57.

La limpieza y recuperación de los electrodos ITO se efectuó mediante sonicado en un baño de ultrasónido (Cole-Parmer/8891) en pasos consecutivos con diferentes disolventes: dimetilsulfóxido (DMSO, 99 %, Sigma-Aldrich), acetona (99.9 %, Baker), disolución de hidróxido de sodio 1 M (NaOH, 99 %, Sigma-Aldrich), agua desionizada, y metanol (MeOH, 99 %, Baker).^{42,43}

Los análisis electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato BASi-Epsilon acoplado a un espectrofotómetro UV-vis Agilent, modelo 8453. Los espectros de absorción de los monómeros y polímeros se registraron con el mismo espectrofotómetro.

V.3. Metodología

V.3.1. Caracterización de los monómeros

Previo a su utilización, los monómeros **FCbz**, **FIn** y **FBI**n se purificaron por medio de cromatografía en columna utilizando como eluyente mezclas de hexano/acetato de etilo, con aumento gradual de la polaridad.

El comportamiento electroquímico de cada monómero se estudió mediante voltamperometría cíclica, utilizando disoluciones 20 mM del monómero en el medio electrolítico de Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN, registrándose los voltamperogramas cíclicos a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Se emplearon dos diferentes electrodos de trabajo: C vítreo y Pt. La temperatura se controló a 25 °C, con excepción de **FCbz**, para el cual se mantuvo a 5 °C para disminuir la posible descomposición del monómero. Antes de cada experimento, las disoluciones se burbujearon con N₂ de alta pureza durante 20 min para asegurar la ausencia de oxígeno disuelto. Los electrodos de trabajo se pulieron sobre un paño poroso, utilizando suspensiones de alúmina de diferentes tamaños de partícula (1.0, 0.3, 0.1 y 0.05 μm) hasta obtener una superficie de tipo espejo; la alúmina se eliminó del

electrodo con abundante agua destilada, y finalmente el electrodo se secó con acetona.

V.3.2. Síntesis electroquímica de los polímeros

Las películas poliméricas se sintetizaron mediante el método electrodinámico con la aplicación de barridos consecutivos en dirección anódica y velocidad de barrido de 0.1 V/s. Los intervalos de potencial para realizar la electropolimerización se determinaron a partir de los voltamperogramas cíclicos de cada monómero. Las películas se depositaron sobre electrodos de Pt y C vítreo, utilizando tres diferentes potenciales de inversión: el potencial de corriente máxima (E_{pa}) y los potenciales correspondientes al 80 % de la corriente máxima, antes y después del pico. Todas las películas se prepararon a partir de disoluciones 20 mM del monómero en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN .

V.3.3. Caracterización de las películas poliméricas

Una vez obtenidas las diferentes películas sobre la superficie del electrodo, éstas se enjuagaron con acetonitrilo anhidro y se transfirieron a una celda conteniendo el medio electrolítico libre de monómero. Las películas se caracterizaron por voltamperometría cíclica en tres medios electrolíticos: Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , H_2SO_4 (1.0 M y concentrado) y una disolución buffer pH = 7 de $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 0.5 M/ $NaClO_4$ 0.5 M.

El primer estudio voltamperométrico consistió en caracterizar a las películas a diferentes velocidades de barrido: 0.025, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 V/s. Posteriormente, para determinar la estabilidad de las películas obtenidas se realizaron 50 ciclos consecutivos en el intervalo de potencial que incluyera el sistema rédox del polímero sintetizado, utilizando una velocidad de barrido de 0.02 V/s. Para cada ciclo de potencial se determinó la carga total (Q_T), la cual se graficó como porcentaje de carga total (%Q) en función del número de ciclos.

V.3.4. Espectroelectroquímica

Previo al análisis de espectroelectroquímica de las películas poliméricas, se obtuvieron espectros de absorción UV-vis de los monómeros. Se utilizaron disoluciones de concentración 0.01 mM (**FCbz**), 0.001 mM (**FIn**) y 0.03 mM (**FBIIn**) en acetonitrilo anhidro a temperatura ambiente, empleando una celda de cuarzo con paso óptico (l) de 1 cm. Los espectros se determinaron en un intervalo de longitud de onda de 220 a 1100 nm. Sin embargo, debido a que se trabajó con electrodos ITO depositados sobre vidrio, los espectros de absorción de la película se muestran únicamente para la región de 350 a 1100 nm.

Para la caracterización de las propiedades electrocromáticas se prepararon películas del polímero sobre electrodos de trabajo de ITO. La síntesis se realizó en una celda electroquímica convencional (Figura 10) utilizando barridos potenciodinámicos: 6 barridos para **PFcbz**, 4 para **PFIIn** y 10 para **PFBIIn** en el medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Las películas se lavaron con acetonitrilo y se pasaron a la celda espectroelectroquímica, la cual contenía el medio electrolítico libre de monómero. Para este análisis se utilizó una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm, a la cual se le adaptaron los tres electrodos (Figura 11): la película del polímero de interés depositada sobre el electrodo de ITO, un alambre de Pt como electrodo auxiliar y Ag/AgNO_3 0.1 M como electrodo de referencia. Las películas se caracterizaron en diferentes estados de oxidación, para lo cual, se aplicaron pulsos crecientes de potencial, por un lapso 5 s, y de manera simultánea se registraron los espectros de absorción cada 2 s; los espectros que se reportan para cada pulso de potencial corresponden al promedio de los dos espectros. Los valores de potencial para este estudio se establecieron dentro de la ventana donde se realizó la polimerización de cada monómero, iniciando en el potencial en que se comenzó la polimerización, e incrementando en intervalos constantes de 0.2 V hasta alcanzar el potencial de inversión de la polimerización.

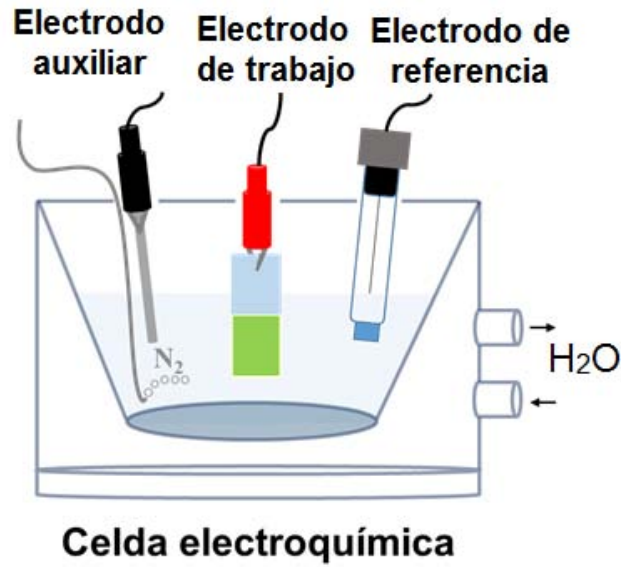


Figura 10. Celda electroquímica, cónica y enchaquetada con arreglo de tres electrodos. Electrodo de trabajo ITO, electrodo de referencia de Ag/AgNO_3 0.01 M y electrodo auxiliar de Pt.

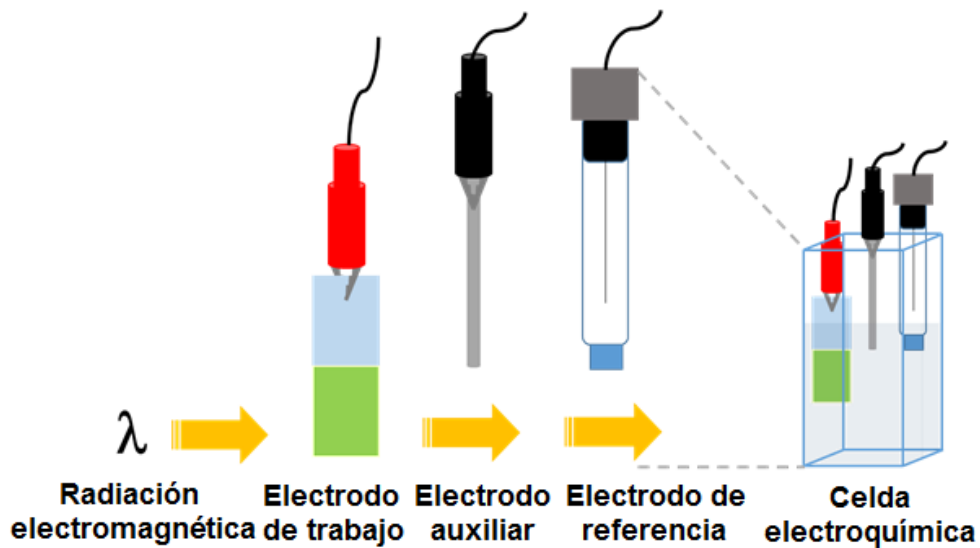


Figura 11. Celda electroquímica de cuarzo con $l = 1$ cm, empleando ITO como electrodo de trabajo, Pt como electrodo auxiliar y electrodo de referencia de Ag/AgNO_3 0.01 M.

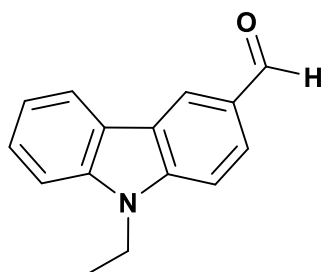
VI. Resultados y discusión

Los resultados de esta investigación y su respectivo análisis se presentan en tres secciones, una para cada uno de los monómeros.

Para cada monómero se describe: a) la caracterización voltamperométrica del monómero, b) síntesis electroquímica de las películas poliméricas por la técnica de barridos de potencial, c) caracterización voltamperométrica de las películas en cuatro diferentes medios electrolíticos libres de monómero, y d) el estudio de las propiedades electrocromáticas de los polímeros por espectroscopia de absorción.

VI.1. Síntesis de poli(N-etil-3-formilcarbazol) (PFCbz)

VI.1.1. Comportamiento voltamperométrico de N-etil-3-formilcarbazol (FCbz)



El comportamiento electroquímico del N-etil-3-formilcarbazol **FCbz** 20 mM, se analizó mediante voltamperometría cíclica a 0.1 V/s en el medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5 °C. En la Figura 12 se muestran los voltamperogramas cíclicos de **FCbz** obtenidos en dirección anódica al emplear como electrodos de trabajo C vítreo y Pt. En ambos casos, se observa un pico anódico irreversible de gran intensidad de corriente (**Ia**), seguido por un segundo proceso de oxidación denominado **Ila**; al invertir la dirección del barrido aparecen dos picos de reducción de menor intensidad de corriente que la de los picos anódicos (**IIIc** y **IVc**). Los

potenciales de pico de estos procesos se presentan en la Tabla 3. De acuerdo a lo descrito en la literatura, el primer proceso de oxidación de **FCbz (Ia)** se ha asignado a la pérdida de un electrón para formar un radical catión altamente reactivo, que tiende a acoplarse con otra unidad de carbazol radical catión, con la subsecuente pérdida de dos protones, reacciones (6) y (7). El segundo pico de oxidación (**Ila**) podría corresponder a la oxidación del radical catión previamente formado, formando un dicatión, o bien, a la oxidación de alguno de los productos de acoplamiento del carbazol.⁴⁴ Mientras que los picos de reducción (**IIIc** y **IVc**), que aparecen en el barrido inverso, podrían estar asociados a procesos de reducción de las especies diméricas u oligoméricas, lo que pone en evidencia la existencia de la reacción de acoplamiento del radical catión de carbazol.^{26,45}

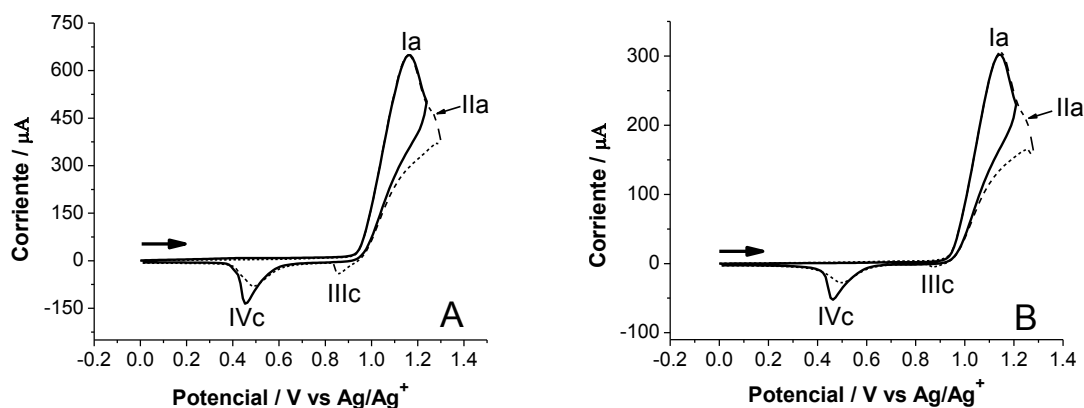


Figura 12. Voltamperogramas cíclicos en dirección anódica de **FCbz** 20 mM en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C , utilizando como electrodo de trabajo: A) C vítreo, B) Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Por otra parte, los voltamperogramas cíclicos registrados en dirección catódica, muestran, en ambos electrodos, un pico de reducción irreversible (**Vc**)

(Figura 13). Los potenciales de pico obtenidos experimentalmente se reportan también en la Tabla 3. Se ha descrito, que el proceso catódico **Vc** está relacionado con la reducción del grupo formilo (-CHO) para formar un radical anión inestable, que generalmente lleva a cabo reacciones de dimerización.⁴⁶ Puesto que el interés del presente trabajo es la electropolimerización de los monómeros, la cual ocurre a partir de la formación del radical catión del monómero, en el primer pico de oxidación, no se profundizó más en el estudio de otros procesos rédox.

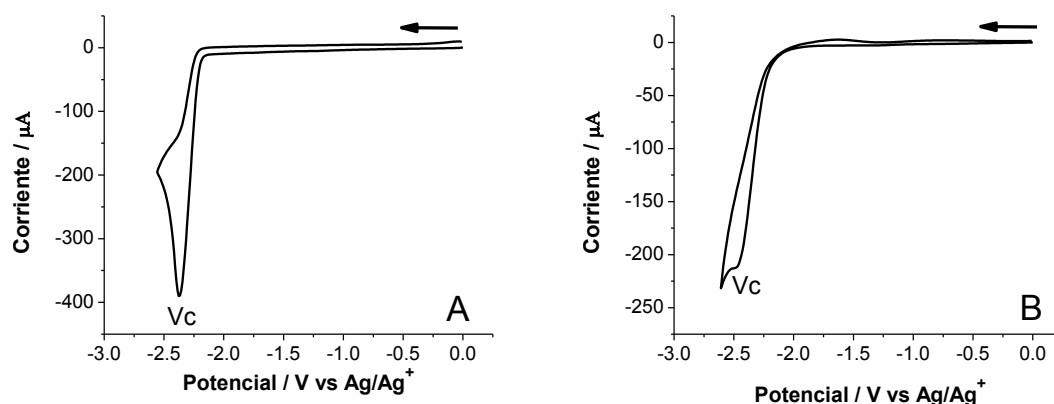


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos en dirección catódica de **FCbz** 20 mM en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5° C, utilizando como electrodo de trabajo: A) C vítreo, y B) Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Tabla 3. Potenciales de pico, obtenidos a partir de los voltamperogramas cíclicos experimentales de **FCbz** 20 mM en medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Potenciales en V vs Ag/AgNO_3

Electrodo de trabajo	E_p (Ia) / V	E_p (IIa) / V	E_p (IIIc) / V	E_p (IVc) / V	E_p (Vc) / V
C vítreo	1.16	1.27	0.86	0.45	-2.38
Pt	1.14	1.25	0.86	0.46	-2.49

VI.1.2. Electropolimerización del FCbz

Empleando una disolución 20 mM de **FCbz** en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN se efectuó la polimerización electroquímica mediante barridos consecutivos de potencial a 0.1 V/s y 5 °C. El potencial de inicio se fijó en 0 V y se realizaron experimentos a tres diferentes potenciales de inversión: en el valor de corriente máxima del primer pico de oxidación, E_p (**la**), y a los potenciales correspondientes al 80 % de la corriente máxima, antes y después del pico anódico. Las películas se depositaron sobre electrodos de C vítreo y Pt. Con el propósito de activar la superficie del electrodo para la reacción de polimerización, se realizó, en todos los casos, un primer barrido abarcando completamente el primer pico de oxidación.

Inicialmente, se sintetizó la película de **PFCbz** con el potencial de inversión correspondiente al 80 % de la corriente máxima antes del pico de oxidación ($E_\lambda = 1.1$ V) realizando 15 barridos en dirección anódica. En la Figura 14 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos, en donde se observa, un nuevo sistema rédox (**la'/lc'**) que aparece a potenciales menos anódicos que el potencial de pico de oxidación del monómero. Es interesante observar, que la corriente del sistema rédox **la'/lc'** incrementa, y se desplaza a valores menores con cada ciclo de potencial; este comportamiento es característico de la formación de películas poliméricas depositadas sobre la superficie del electrodo.⁴⁷ El desplazamiento del potencial que tiene lugar cuando aumenta el número de barridos de potencial, es consistente con el crecimiento de la cadena polimérica, que da lugar a estructuras más conjugadas que se oxidan con mayor facilidad.

Además, en la Figura 14 se observa que para los casos en los que se impuso el potencial de inversión correspondiente al 100 % y 80 % después de la corriente máxima del pico de oxidación ($E_\lambda = 1.16$ y 1.2 V, respectivamente), los voltamperogramas manifiestan un comportamiento muy similar al descrito para las películas con $E_\lambda = 1.1$ V, con la diferencia que la intensidad de corriente del sistema rédox de la película polimérica incrementa de manera sustancial a medida que el potencial de inversión se hace más anódico. Sin embargo, para la película con $E_\lambda =$

1.2 V sólo se realizaron 10 barridos, ya que con un mayor número de barridos, la corriente del proceso de oxidación $I_{a'}$ comenzaba a disminuir. Se sugiere que esta disminución, es debido al aumento de la resistencia a la penetración de iones dopantes en la red polimérica cuando el espesor de la película incrementa, o bien, por la sobreoxidación del polímero que se encuentran adherido a la superficie de electrodo de trabajo.⁴⁸ No se observan diferencias importantes en cuanto al material del electrodo de trabajo, excepto que la corriente de las películas depositadas sobre C vítreo es de mayor intensidad, debido a que el diámetro del electrodo de C vítreo (3.0 mm) es mayor respecto al de Pt (1.6 mm). Una vez terminado el proceso de electropolimerización, la superficie de los electrodos de trabajo mostraba la formación de un depósito homogéneo color verde pino.

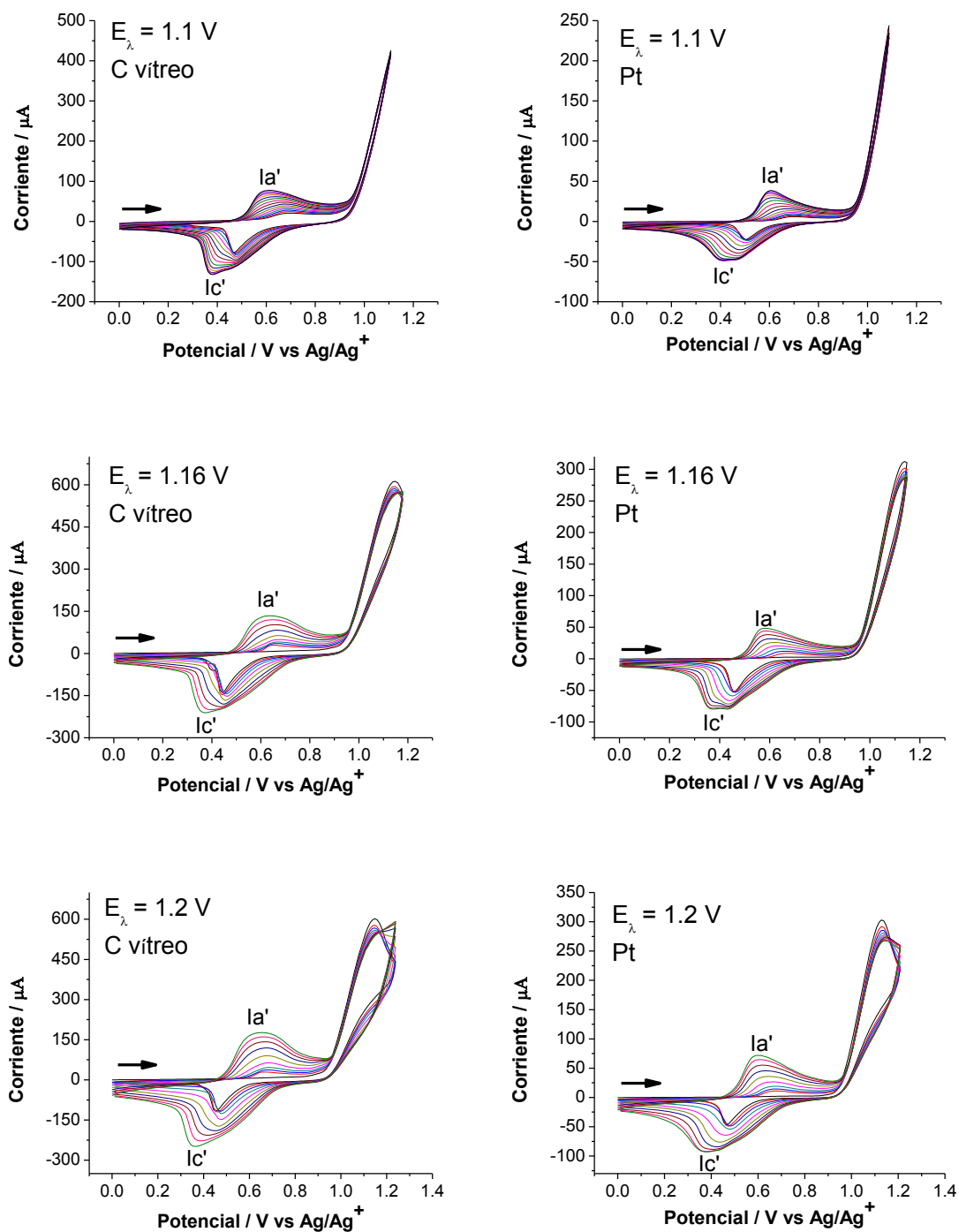


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de la polimerización electroquímica de **FCbz** 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5 °C; con diferentes potenciales de inversión sobre electrodos de trabajo de C vítreo y Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

En la (Figura 15 A y B) se esquematiza el proceso de acoplamiento de las especies producidas por la oxidación de **FCbz**. Inicialmente, la oxidación de **FCbz** produce un radical catión, que se estabiliza por resonancia hasta que reacciona con otro radical catión en la interfase del electrodo, para formar el dímero. Las estructuras resonantes del radical catión, muestran que las posiciones favorecidas para el acoplamiento de los radicales del **FCbz**, son los carbonos 1, 6 y 8. ^{49,50,51} Es posible que, debido al impedimento estérico del N-etil se favorezca mayormente el acoplamiento por la posición 6. Sin embargo, debido a la presencia del 3-formil, el crecimiento de la cadena a partir de la oxidación del dímero deberá involucrar acoplamientos a través de los carbonos 1 y 8.

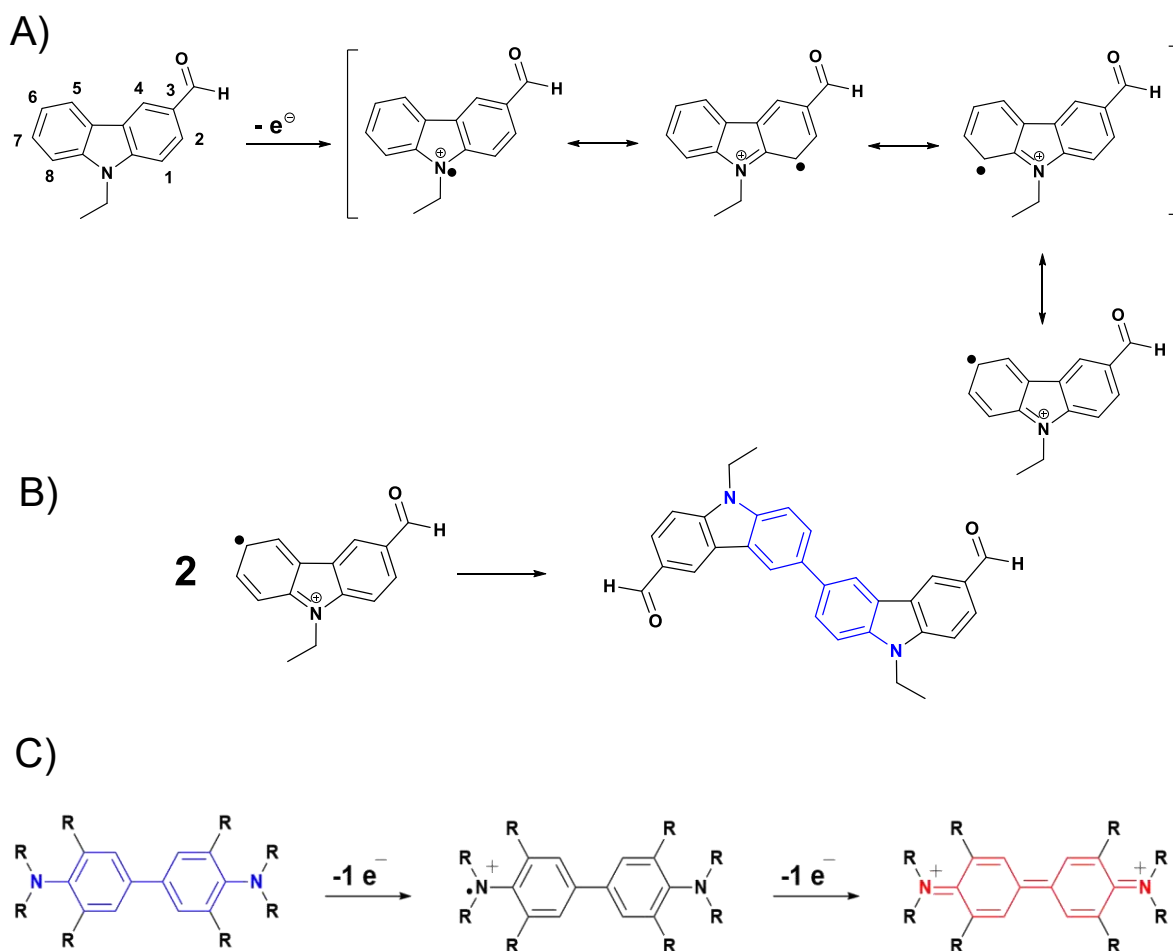


Figura 15. A) Estructuras resonantes propuesta para la especie radical catión de **FCbz** , B) posible reacción de acoplamiento entre las especies radical catión y C) proceso de oxidación de bencidina.

VI.1.3. Caracterización voltamperométrica de PFCbz

Las películas poliméricas obtenidas a los diferentes potenciales de inversión se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica en tres diferentes medios electrolíticos: Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , H_2SO_4 concentrado (99.999 %) y buffer de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.5 M/ NaClO_4 0.5 M pH = 7. Es conveniente enfatizar que todas las películas se sintetizaron en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Para cada caracterización se utilizó una nueva película. Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido

De manera descriptiva, en esta sección se presentan voltamperogramas representativos relacionados a la caracterización de la película sintetizada con $E_\lambda = 1.1$ V en los diferentes medios electrolíticos (Figura 16). La caracterización de las películas sintetizadas aplicando $E_\lambda = 1.16$ y 1.2 V se presentan en el Anexo B., Figuras B 1 y B 2.

Para cada uno de los medios, se registraron voltamperogramas cíclicos del polímero a velocidades de barrido de: 0.200, 0.150, 0.100, 0.050 y 0.025 V/s en orden decreciente. Este estudio permitió observar la electroactividad, degradación y adherencia de la película sobre la superficie del electrodo de trabajo en cada uno de los medios estudiados.

Los voltamperogramas cíclicos de la Figura 16 A muestran que en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN la película de **PFCbz** presenta un sistema rédox reversible, representado por los picos **la'** y **lc'**, con potenciales de pico que se indican en la Tabla 4. Sin embargo, el comportamiento de las películas en medio electrolítico de H_2SO_4 concentrado (Figura 16 B) destaca la presencia de dos señales rédox reversibles de acuerdo a los valores de potencial mostrados en la Tabla 4.

Al analizar el dímero proveniente de la reacción de acoplamiento del **FCbz** es posible observar la presencia de un arreglo tipo bencidina (Figura 15 B). Tomando en cuenta que los resultados obtenidos sobre el comportamiento

electroactivo de la molécula de bencidina,⁵² donde se refiere que ésta se reduce en dos procesos consecutivos de un electrón, formando las especies radical catión y dicatión (Figura 15 C); es posible pensar que el comportamiento rédox de la película de **PFCbz** está relacionado con procesos de oxidación de la entidad de bencidina.

En el medio buffer pH = 7, la película presenta un solo sistema rédox, que es más definido sobre el electrodo de C vítreo que sobre el electrodo de Pt (Figura 16 C), los potenciales correspondientes al proceso rédox de la película se reportan en la Tabla 4. Es importante resaltar que en los medios buffer pH = 7 y acetonitrilo, las señales que caracterizan al proceso rédox de la película polimérica son muy anchas; lo cual podría estar asociado al traslape de los dos procesos rédox que se observan en H₂SO₄ concentrado.

Con excepción de la película estudiada en el medio buffer pH = 7 sobre el electrodo de Pt, los insertos de la Figura 17, muestran que hay una relación lineal entre la intensidad de la corriente del pico **la'** y la velocidad de barrido, lo que es característico de procesos rédox debido a especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Estos resultados sugieren que las películas presentan adecuada adherencia a la superficie de los electrodos.^{53,54,55}

El análisis de los gráficos I vs v , de las películas obtenidas a diferentes potenciales E_{λ} , muestra que las películas sintetizadas con $E_{\lambda} = 1.1$ V (80 % de la intensidad de corriente antes del pico máximo) presentan mayor estabilidad electroquímica que las correspondientes a E_{λ} de 1.16 y 1.2 V. Esto se puede asociar, debido a que para las películas obtenidas con $E_{\lambda} = 1.2$ V, los gráficos de I vs v escasamente presentan una dependencia lineal (Anexo B; Figuras B 1 y B 2).

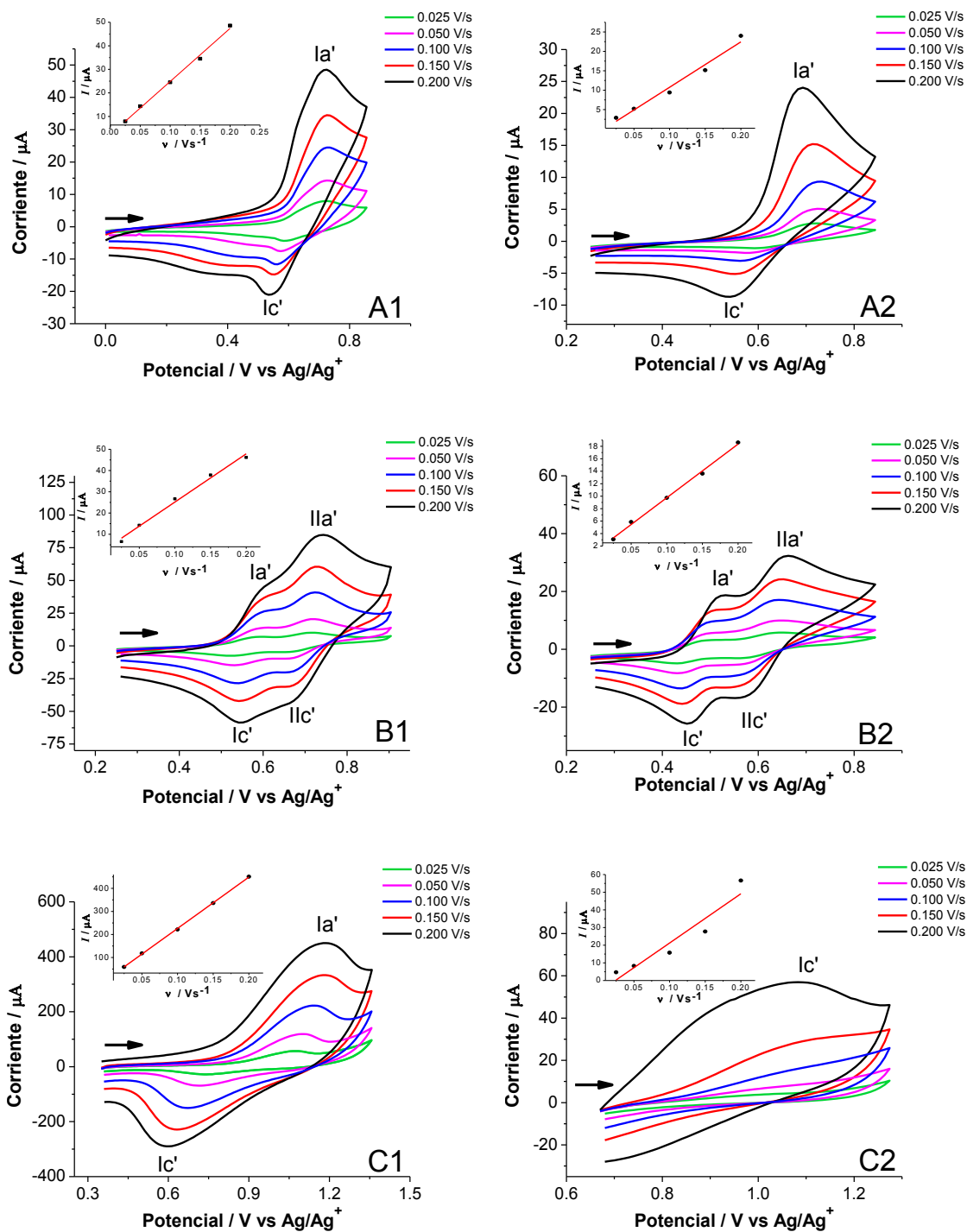


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PFCbz** ($E_\lambda = 1.1$ V) depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt; caracterizadas en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado y C) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Insertos: Gráficos de I vs v .

Tabla 4. Potenciales de pico anódico (E_{pa}) y pico catódico (E_{pc}), con su correspondiente diferencia de potencial (ΔE_p), para la película de **PFCbz** en los diferentes medios.

Medio electrolítico	Electrodo de trabajo	$E_p(Ia')$ / V	$E_p(Ic')$ / V	$\Delta E_p(I')$ / V	$E_p(IIa')$ / V	$E_p(IIc')$ / V	$\Delta E_p(II')$ / V
Bu ₄ NClO ₄ 0.1 M/ CH ₃ CN	C vítreo	0.72	0.54	0.16	-	-	-
	Pt	0.69	0.53	0.16	-	-	-
H ₂ SO ₄ concentrado	C vítreo	0.59	0.55	0.04	0.74	0.68	0.06
	Pt	0.52	0.46	0.06	0.66	0.58	0.08
Buffer H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	C vítreo	1.20	0.60	0.60	-	-	-
	Pt	1.10	-	-	-	-	-

VI.1.3.A. Evaluación de la estabilidad de películas de PFCbz ante ciclos de carga y descarga

Con el propósito de definir con mayor claridad la estabilidad electroquímica de las películas poliméricas depositadas sobre los electrodos de trabajo de C vítreo y Pt, se realizaron 50 ciclos sucesivos de potencial a velocidad de 0.2 V/s, en los tres medios electrolíticos: Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN, H₂SO₄ concentrado y buffer de H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ pH 7.

Como ejemplos representativos de estos experimentos, en la Figura 17 se muestran voltamperogramas cíclicos correspondientes a los barridos 1, 25 y 50, para las películas de **PFCbz** sintetizadas con $E_\lambda = 1.1$ V. En los tres medios se observa una disminución en la intensidad de corriente de los procesos rédox de la película a medida que el número de ciclos incrementa. Se puede notar, que en los medios de acetonitrilo y H₂SO₄ concentrado (Figura 17 A y B), a pesar de la pérdida

de la intensidad de corriente, los procesos rédox de la película son aún perceptibles en el barrido 50. No es así para la película caracterizada en el medio buffer pH = 7, en donde los voltamperogramas de los barridos 25 y 50, sólo manifiestan el comportamiento característico de cargado de la doble capa eléctrica (Figura 17 C), lo que sugiere que en el medio acuoso la película experimenta mayor degradación que en acetonitrilo y H_2SO_4 .

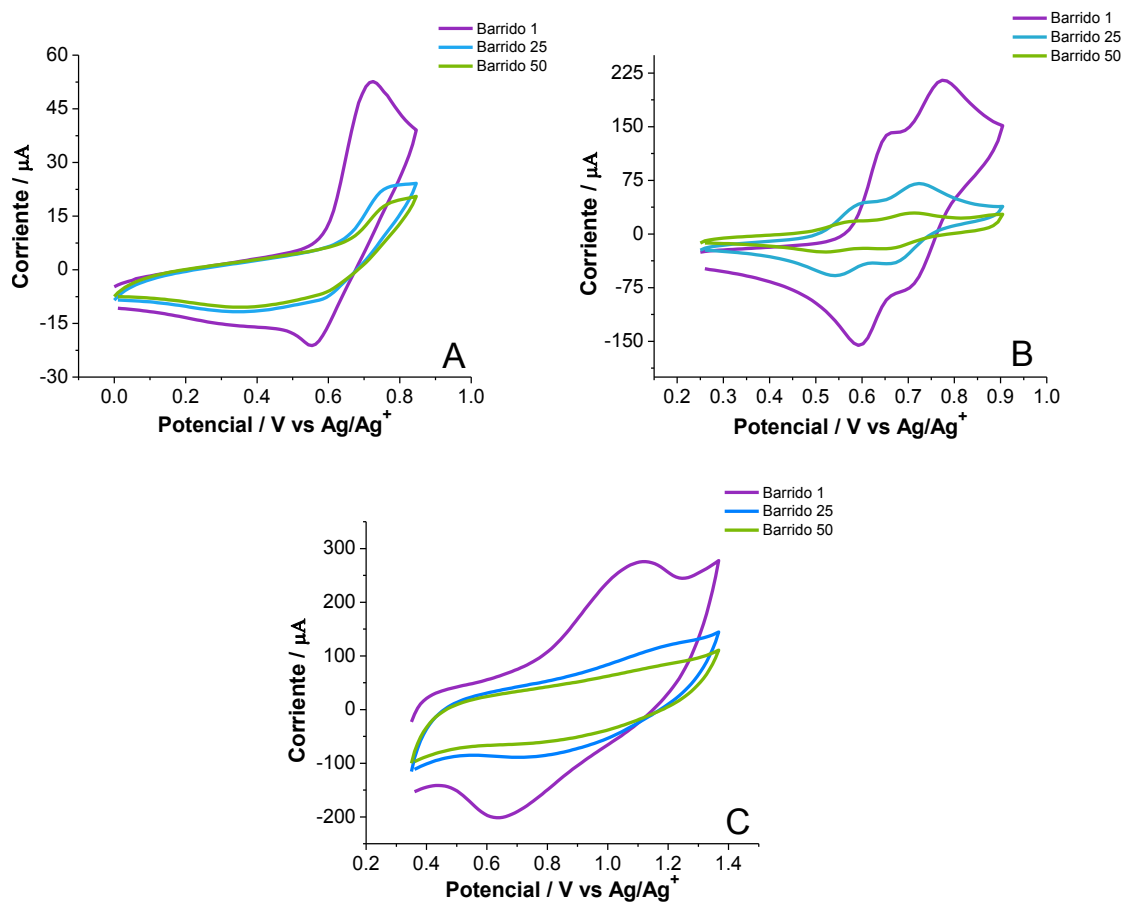


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFCbz** depositadas sobre C vítreo con $E_\lambda = 1.1$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado, C) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

Los voltamperogramas de la Figura 17, ofrecen una perspectiva cualitativa de la estabilidad electroquímica de las películas de **PFCbz**; sin embargo, los gráficos de porcentaje de carga con relación al número de ciclos (Figura 18) permiten hacer

una mejor comparación entre las diferentes condiciones experimentales, incluyendo: medios electrolíticos, electrodos de trabajo y potenciales de inversión utilizados durante la síntesis de las películas. Para los gráficos de la Figura 18, la carga (Q) generada en el primer ciclo se tomó como el 100 %, y a partir de este valor se determinó el porcentaje de carga para cada uno de los barridos posteriores. En la Figura 18 se representa el gráfico de %Q en función del número de barrido para películas de **PFCbz** caracterizadas en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN .

Los resultados de la Figura 18 ponen en evidencia que no hay relación entre el potencial de inversión utilizado durante la preparación de la película y el grado de degradación de éstas ante ciclos de carga-descarga. Se puede notar que sobre C vítreo las películas sintetizadas al menor y mayor potencial de inversión ($E_\lambda = 1.10$ y 1.20 V, respectivamente) perdieron menos carga con el número de ciclos que la película obtenida con $E_\lambda = 1.16$ V. En contraste, sobre el electrodo de Pt sí se observa una tendencia en donde la película que presentó mayor estabilidad a los ciclos de carga descarga fue la sintetizada con el menor potencial de inversión, aunque las diferencias son menos significativas que sobre C vítreo.

Los gráficos de %Q vs número de ciclos para las películas caracterizadas en los medios ácidos (1 M y concentrado) y buffer pH 7 se presentan en el Anexo B.; Figuras B 8 y B9.

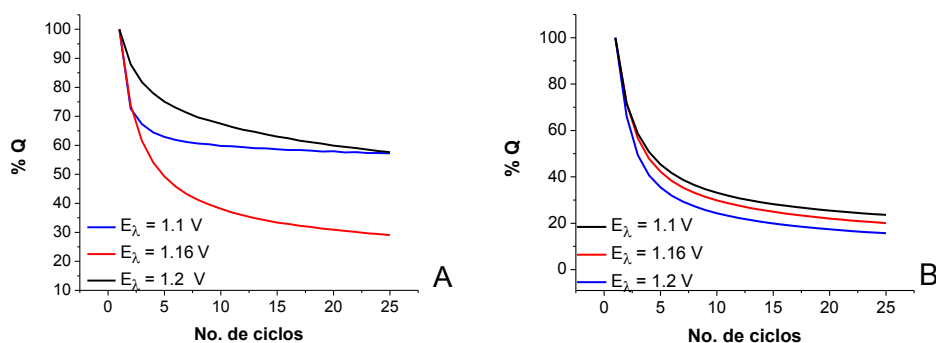


Figura 18. Gráfico de %Q en función del número de barrido, para películas de **PFCbz** depositadas sobre electrodo de: A) C vítreo y B) Pt. Películas preparadas y caracterizadas en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN .

En la Tabla 5 se resumen los resultados de la caracterización de las películas de **PFCbz** en los tres diferentes medios electrolíticos. Para propósitos comparativos, se reporta el %Q obtenido después de 25 y 50 ciclos de potencial, para las películas obtenidas con $E_\lambda = 1.1$, 1.16 y 1.2 V, depositadas sobre los electrodos de C vítreo y Pt. Los resultados muestran que en términos generales, las películas depositadas sobre electrodo de C vítreo presentan menor pérdida de carga, que sobre Pt, lo que sugiere que sobre C vítreo las películas tienen mejor adherencia. Las películas depositadas sobre C vítreo, presentan pérdidas entre 40 y 70 % después de 25 ciclos, y de 50 a 85 % después de 50 ciclos; en tanto que, para las depositadas sobre Pt, las pérdidas van de 50 a 90 % después de 25 ciclos y de 82 a 95 % después de 50 ciclos. También es evidente que el porcentaje de carga, en todos los casos, disminuye con el número de ciclos, pero en ninguno de los medios hay una tendencia clara entre el grado de degradación y el potencial de inversión empleado durante la síntesis. De los resultados de la Tabla 5 es evidente que las películas son más estables cuando se caracterizan en el mismo medio en que fueron preparadas, esto es en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Es posible que la mayor degradación esté relacionada con el cambio del anión dopante, de percloratos durante la síntesis de la película, a sulfatos o fosfatos en los medios de ácido sulfúrico y buffer pH = 7 en la caracterización; o bien al cambio en las propiedades del disolvente.

Tabla 5. Porcentajes de carga (%Q) correspondientes a los barridos 25 y 50 de las películas de PFCbz en los distintos medios electrolíticos empleados para la caracterización.

Medio Electrolítico	Potencial de Inversión E_{λ} / V	C vítreo		Pt	
		%Q 25 Ciclos	%Q 50 Ciclos	%Q 25 Ciclos	%Q 50 Ciclos
CH ₃ CN/ Bu ₄ NCIO ₄ 0.1 M,	1.10	57.6	49.8	23.6	18.4
	1.16	29.0	25.2	20.1	14.4
	1.20	57.2	49.3	15.7	11.1
H ₂ SO ₄ concentrado	1.10	38.0	18.0	51.3	35.0
	1.16	38.9	23.6	29.6	17.2
	1.20	54.1	36.9	37.9	21.0
Buffer pH = 7 H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	1.10	51.0	25.9	15.2	9.5
	1.16	56.0	51.1	9.0	5.9
	1.20	31.0	14.9	7.4	5.0

VI.1.4. Propiedades electrocrómicas de PFCbz en CH₃CN

Para la caracterización del **PFCbz** mediante espectroscopia de absorción, se depositaron películas de **PFCbz** sobre electrodos ITO ópticamente transparentes. Los polímeros se obtuvieron al realizar mediante VC 6 barridos consecutivos de potencial entre -0.3 V y 1.7 V, a velocidad de 0.1 V/s en medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . La Figura 19 muestra los voltamperogramas cíclicos del proceso de polimerización, donde es claro que el crecimiento de la película sobre ITO es similar al de las películas depositadas sobre C vítreo y Pt.

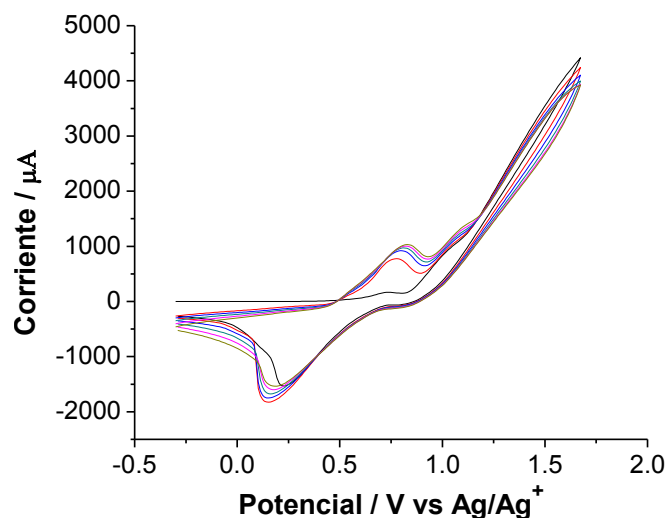


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la polimerización de **PFCbz** sobre electrodo ITO en medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 0.1 V/s.

El estudio de electroquímica UV-vis de **PFCbz** se llevó a cabo mediante la aplicación de pulsos crecientes de potencial entre -0.3 y 1.7 V, que corresponde al intervalo donde se realizó la polimerización sobre electrodo ITO, realizando incrementos constantes de 0.2 V, con duración de pulso de 5 s. De manera simultánea, se registraron los espectros de absorción en cada valor de potencial.

En la Figura 20, se muestra el espectro de absorción de la película de **PFCbz**, se observan dos bandas en la región del visible; una banda a 445 nm, y otra banda

ancha entre 750 a 1000 nm. Debido a que se trabajó con electrodos ITO depositados sobre vidrio, los espectros de absorción de la película se registraron únicamente para la región del visible. En el inserto de este gráfico, se puede apreciar que el monómero **FCbz** no presenta ninguna de estas bandas de absorción. Por otra parte, se observa que la aplicación de valores crecientes de potencial no produce cambios importantes en los espectros de absorción de la película; únicamente hay un ligero aumento en la absorbancia de ambas bandas, indicando que la película se está oscureciendo al pasar del estado reducido al oxidado, como se confirma en las imágenes de la Figura 21 A. De tal manera que la incapacidad de la película para generar un cambio de color con la variación de potencial hace que **PFCbz** no sea un polímero electrocromático. No obstante, una característica interesante de este polímero es que presenta luminiscencia bajo absorción de luz UV como se muestra en la Figura 21 B.

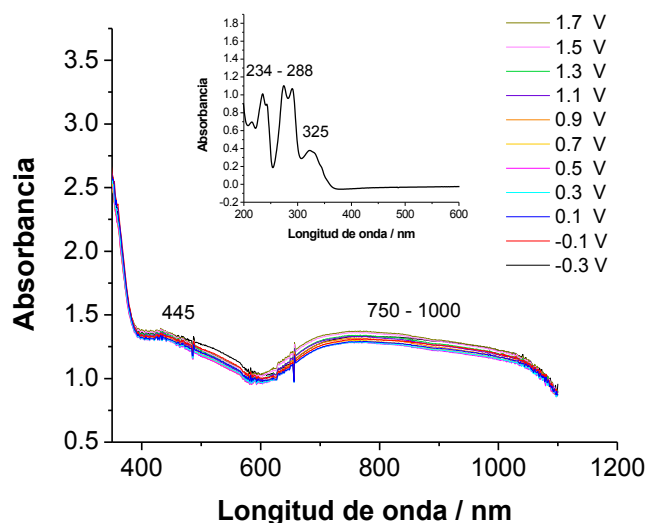


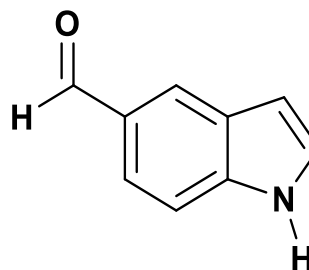
Figura 20. Espectros de absorción de **PFCbz** depositado sobre ITO, con la aplicación de diferentes pulsos de potencial en Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN a T ambiente. Inserto: espectro de absorción de **FCbz**.



Figura 21. A) Película de **PFCbz** sobre ITO: izquierda con $E = -0.3$ V y derecha con $E = 1.7$ V. B) Película de **PFCbz** sobre ITO en CH_3CN bajo absorción de luz UV.

VI.2. Síntesis de poli(5-formilindol) (PFI_n)

VI.2.1. Comportamiento voltamperométrico del compuesto 5-formilindol (FI_n)



Se preparó una disolución 20 mM de **FI_n** en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y se analizó su comportamiento electroactivo mediante voltamperometría cíclica a una velocidad de 0.1 V/s, empleando como electrodos de trabajo C vítreo y Pt. En dirección anódica, el voltamperograma cíclico del monómero (Figura 22) muestra dos picos irreversibles (**Ia** y **Ila**), los cuales en el electrodo de C vítreo se ven mejor definidos y más separados que sobre Pt; en ambos casos, al invertir la dirección de barrido se observa un pico de reducción de baja intensidad de corriente (**IIIc**). Los correspondientes valores de potencial para cada pico de oxidación y reducción se muestran en la Tabla 6.

De acuerdo a estudios previos, realizados por Diamant,⁴⁵ el primer proceso de oxidación, **Ia**, se puede atribuir a la formación del radical catión del **FIn**, reacción (8), en tanto que el pico **Ila** se asocia a la formación del correspondiente dicatión. El pico **IIIc** no se puede asociar un proceso reversible de **Ia**, debido a su desplazamiento de potencial y menor magnitud de corriente, pero se puede inferir, que corresponde a la reducción de dímeros u oligómeros formados por el acoplamiento entre las especies radical catión, reacción (9).⁴⁵ Al igual que para el compuesto de **FCbz**, los estudios de electropolimerización se enfocaron en el primer pico de oxidación.

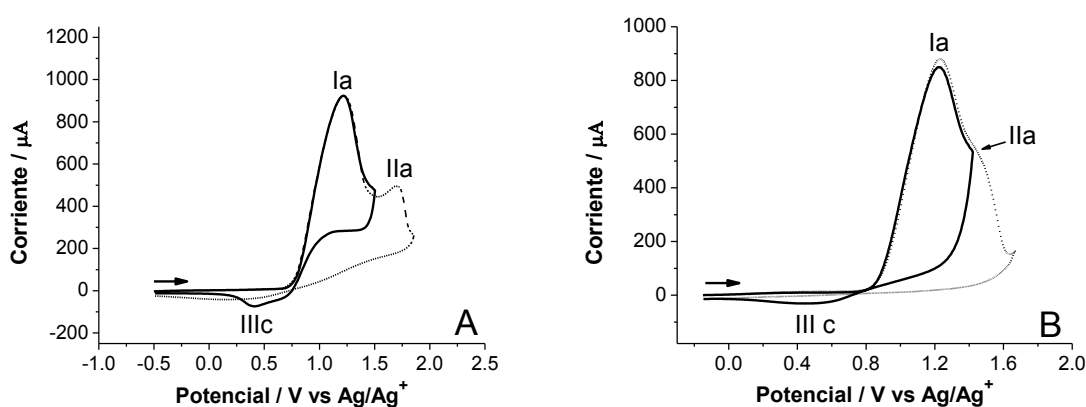


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos en dirección anódica de **FIn** 20 mM en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 25°C , utilizando como electrodo de trabajo: A) C vítreo y B) Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Los voltamperogramas cíclicos de **FIn** en dirección catódica, presentan un pico irreversible (**Vc**) que se atribuye a la reducción del grupo formilo en la posición 5 del indol (Figura 23).

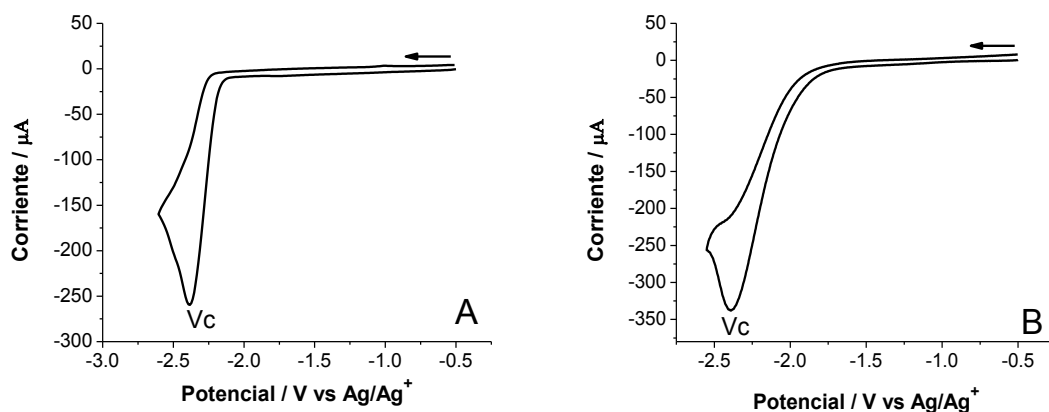


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos en dirección catódica de **Fln** 20 mM en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 25°C , utilizando como electrodo de trabajo: A) C vítreo y B) Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Tabla 6. Potenciales de pico, obtenidos a partir de los voltamperogramas cíclicos experimentales de **Fln** 20 mM en medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Potenciales en V vs Ag/AgNO_3

E.T.	E_p (Ia) /V	E_p (IIa) / V	E_p (IIIc) / V	E_p (Vc) / V
C vítreo	1.21	1.70	0.42	-2.39
Pt	1.23	1.45	0.45	-2.39

VI.2.2. Electropolimerización del FIn

Una vez establecido el intervalo de potencial para la oxidación de **FIn**, se realizó la electropolimerización a partir de una disolución 20 mM en medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Se realizaron 15 ciclos de potencial a velocidad de barrido de 0.1 V/s, con potenciales de inversión E_λ de: 1.05, 1.15 y 1.3 V; utilizando electrodos de C vítreo y Pt. Los intervalos de polimerización utilizados para la síntesis de las películas corresponden al potencial donde la corriente del primer pico de oxidación (**la**) presenta su valor máximo, y a los potenciales, antes y después del pico **la**, donde el valor de la corriente representa el 80 % del pico máximo.

Los voltamperogramas cíclicos registrados durante la electropolimerización de **FIn** presentan el comportamiento característico de la formación de películas conductoras sobre la superficie del electrodo (Figura 24). Representado por la presencia de un nuevo sistema rédox (**la'/lc'**), que crece continuamente y se desplaza a potenciales más positivos con el aumento de número de barridos; donde el desplazamiento de potencial, sugiere que conforme más producto se va depositando sobre la superficie del electrodo la transferencia de carga es cada vez más impedida.^{49,56} Para la película de **PFin** sintetizada con $E_\lambda = 1.3$ V y depositada sobre electrodo de C vítreo, se reportan únicamente los primeros 6 barridos de potencial, ya que a partir del barrido 7 la corriente comenzó a disminuir.⁴⁸ Al término de la polimerización, el electrodo mostró la formación de películas color verde olivo.

Es interesante notar que el sistema rédox de las películas de **PFin** crece de manera más significativa con el incremento del número de ciclos que para las películas de **PFCbz**; lo que sugiere la formación de un polímero con mayor carácter conductor.

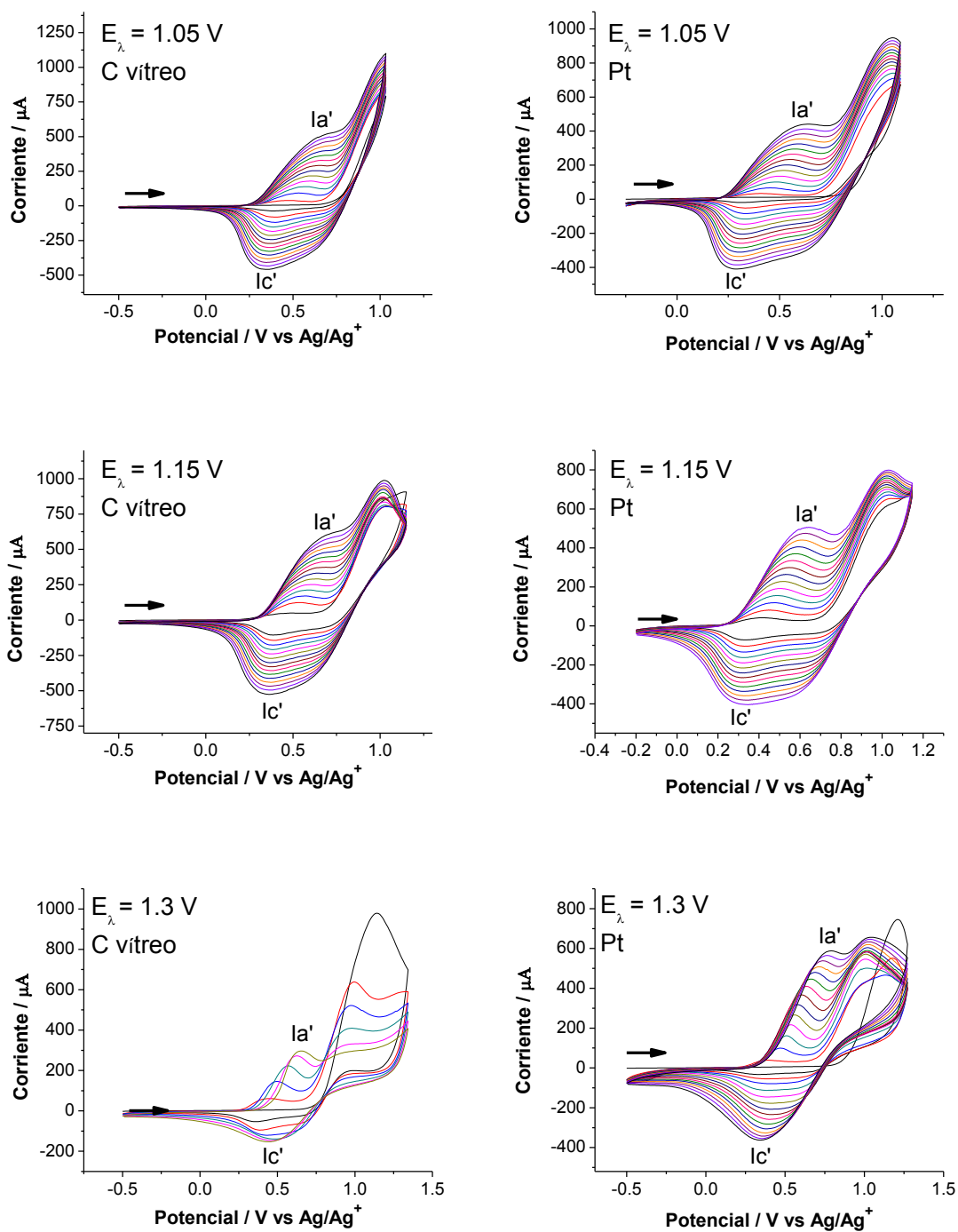


Figura 24. Voltamperogramas cíclicos de la polimerización electroquímica de **FIn** 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 25 °C; con diferentes potenciales de inversión sobre electrodos de trabajo de C vítreo y Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

En la Figura 25 se representa el posible mecanismo de oxidación de **FIn**, donde se muestra que la oxidación del monómero genera un radical catión, que tiende a deslocalizarse en distintas posiciones, siendo 2 y 3 las posiciones más favorecidas a través de las cuales se dan los acoplamientos en las reacciones de dimerización y polimerización.⁵⁶

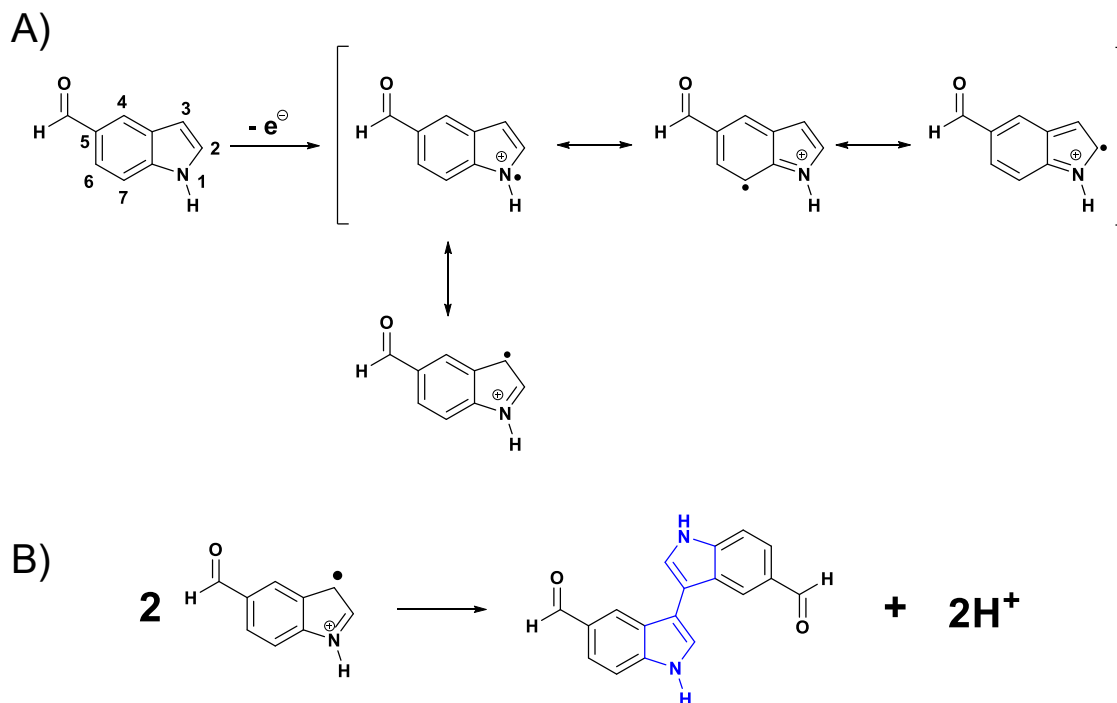


Figura 25. A) Estructuras resonantes de la especie radical catión de **FIn** y B) posible reacción de acoplamiento entre las moléculas radical catión.

VI.2.3. Caracterización voltamperométrica de poli(5-formilindol) (PFIIn)

Las películas de **PFIIn** se caracterizaron en los medios electrolíticos de: Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , H_2SO_4 diluido (1.0 M) y concentrado, así como buffer de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.5 M / NaClO_4 0.5 M pH = 7.

VI.2.3.A. Estudio voltamperométrico por velocidad de barrido

Las películas de **PFin** se caracterizaron en cada uno de los medios electrolíticos mediante la aplicación de barridos de potencial a diferentes velocidades de barrido. Ejemplos representativos se presentan en las Figuras 26 y 27 para las películas obtenidas con $E_{\lambda} = 1.05$ V, sobre ambos electrodos: Pt y C vítreo.

En la Figura 26 se observa que en los medios de acetonitrilo y buffer de fosfatos pH = 7, las películas presentan picos de oxidación y reducción anchos, y en ocasiones poco definidos, lo que hace difícil la determinación de sus potenciales de pico. Los gráficos de I vs v se presentan en insertos. La corriente se midió para un valor fijo de potencial, 0.8 y 0.7 V para el medio de acetonitrilo y 0.66 y 0.96 V para el medio buffer pH = 7, en C vítreo y Pt, respectivamente para establecer un potencial fijo de análisis por la ausencia de picos bien definidos. La dependencia lineal encontrada entre la corriente y la velocidad de barrido, es característica de procesos rédox debidos a especies depositadas sobre la superficie del electrodo. En el caso de las películas caracterizadas en el medio buffer de fosfatos, se observa que sobre Pt el proceso de oxidación de la película está prácticamente ausente; lo que sugiere que en estas condiciones la película se degrada fácilmente.

Al efectuar la caracterización de las películas en disoluciones de H_2SO_4 diluido (1 M) y concentrado (Figura 27), se observan dos procesos rédox, **Ia'/Ic'** y **Ila'/Ilc'**; cuyos potenciales de pico y ΔE_p se presentan en la Tabla 7. El primer proceso rédox se ha asociado la transferencia electrónica de la película formada y la segunda reacción rédox (en el potencial más alto) puede atribuirse a los intercambios de protones del medio electrolítico.^{57,56} Aunque es también posible pensar que dado que el dímero de **Fin** contiene un arreglo tipo bencidina, dos nitrógenos unidos a través de un sistema π -conjugado (Figura 24 B), los dos procesos rédox observados en la película pudieran estar relacionados a la

formación de especies radical catión y dicatión, de la misma manera como ocurre en los sistemas bencidina.⁵²

Además, es importante notar que en el medio de H_2SO_4 concentrado, los dos procesos rédox manifiestan un comportamiento claramente reversible, en tanto que en el medio de H_2SO_4 1 M, el segundo proceso de oxidación, presenta un comportamiento diferente en el barrido inverso, donde el pico de reducción exhibe una mayor intensidad de corriente que su correspondiente proceso de oxidación. Los insertos de la Figura 26 representan la relación entre la intensidad de corriente del primer proceso de oxidación y la velocidad de barrido. Es notable que aunque en medio ácido, las películas presentan sistemas rédox mejor definidos que en medios de acetonitrilo y buffer pH = 7, los gráficos I vs v , muestran relaciones con menor comportamiento lineal.

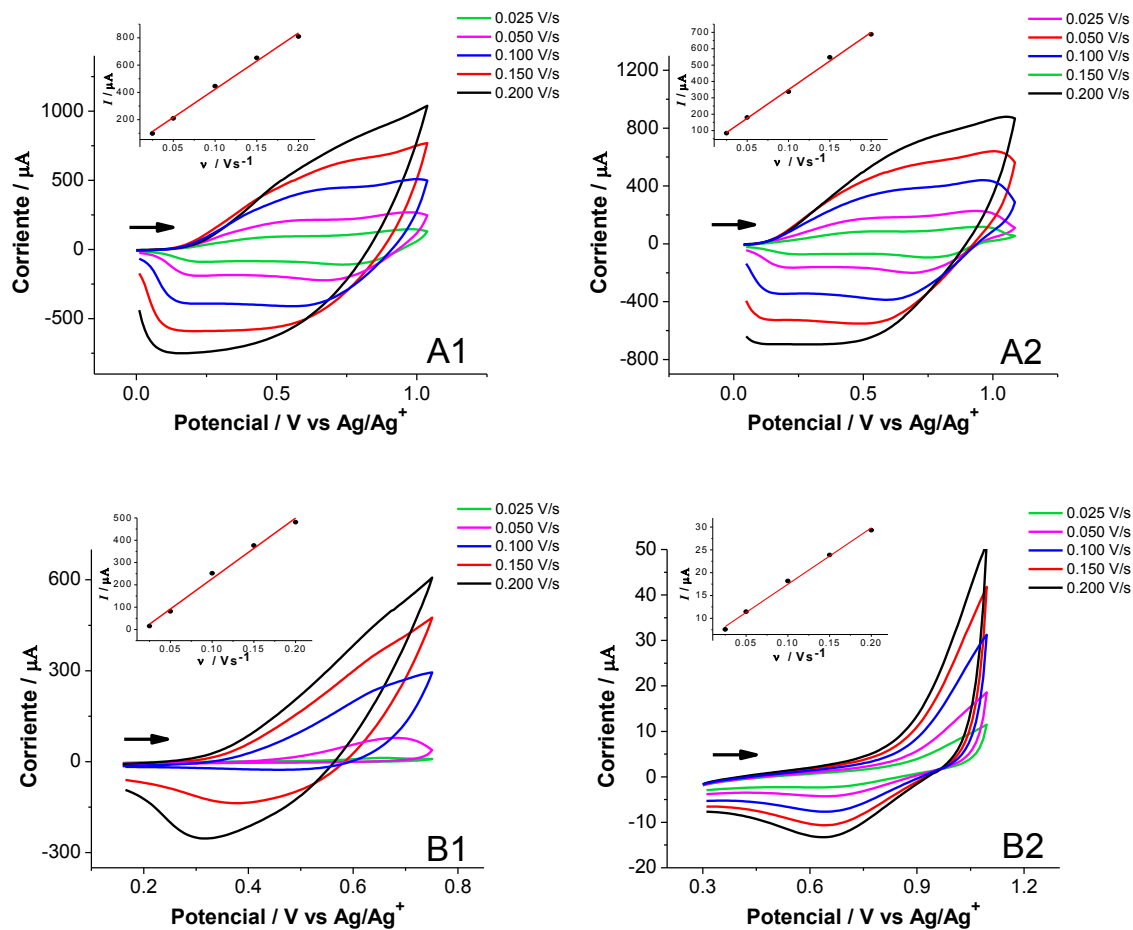


Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PFIIn** ($E_{\lambda} = 1.05$ V) depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt caracterizadas en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M// CH_3CN y B) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pH = 7. Insertos: Gráficos de I vs v .

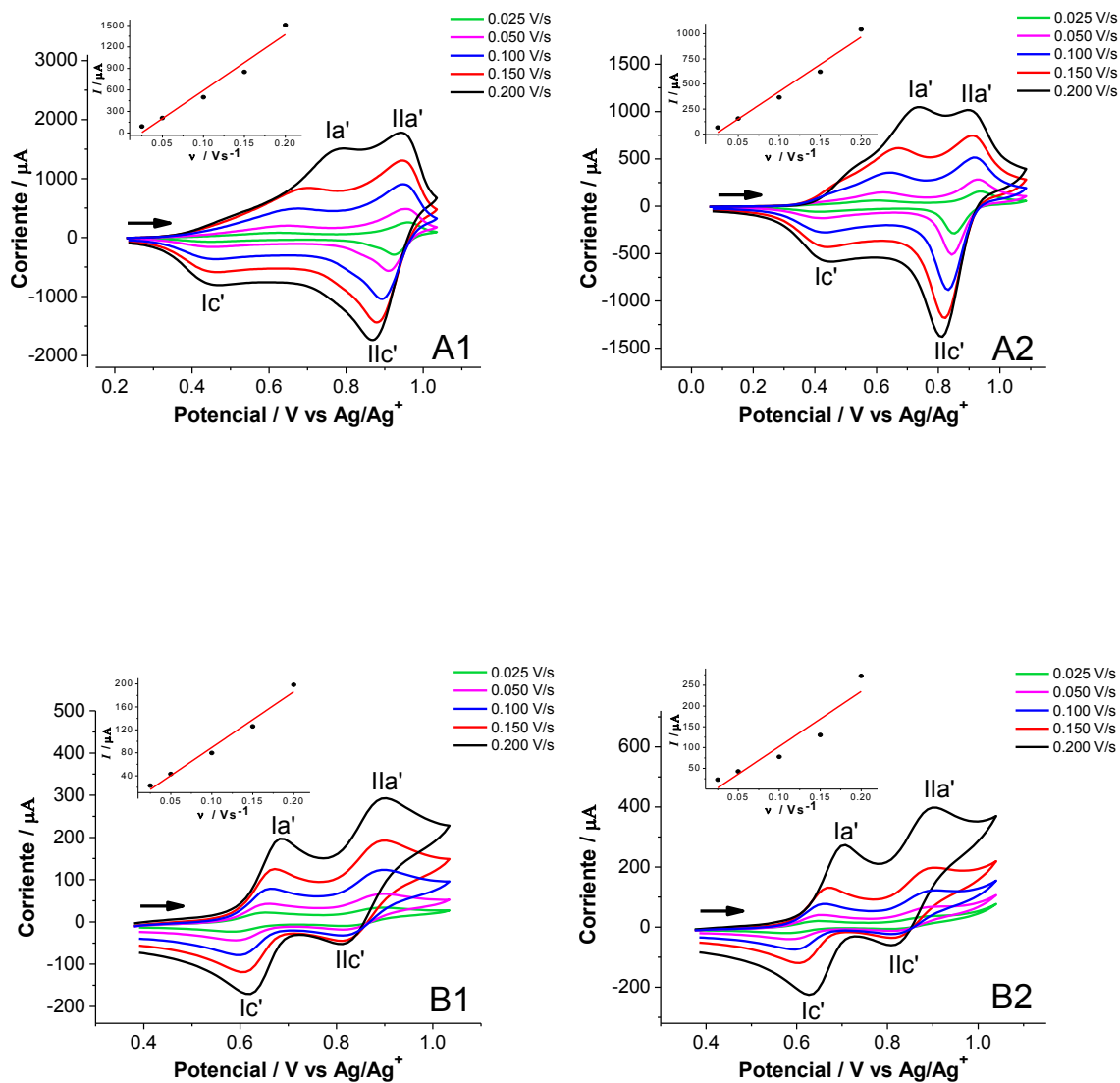


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PFIIn** ($E_{\lambda} = 1.05$ V) depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt caracterizadas en medios de: A) H_2SO_4 1 M y B) H_2SO_4 concentrado. Insertos: Gráficos de I vs v .

Tabla 7. Potenciales de pico anódico (E_{pa}) y pico catódico (E_{pc}) con su correspondiente diferencia de potencial (ΔE_p) para las películas de **PfIn** en medios de H_2SO_4 1 M y concentrado

Medio electrolítico	Electrodo de trabajo	$E_p(Ia')$ /V	$E_p(Ic')$ /V	$\Delta E_p(I')$ /V	$E_p(IIa')$ /V	$E_p(IIc')$ /V	$\Delta E_p(II')$ /V
H_2SO_4 1 M	C vítreo	0.78	0.45	0.23	0.94	0.87	0.07
	Pt	0.74	0.43	0.31	0.90	0.81	0.09
H_2SO_4 concentrado	C vítreo	0.68	0.62	0.06	0.90	0.81	0.09
	Pt	0.70	0.62	0.05	0.90	0.81	0.09

VI.2.3.B. Evaluación de la estabilidad de películas de PfIn ante ciclos de carga y descarga

La Figura 28 exhibe los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la caracterización de las películas de **PfIn** ($E_\lambda = 1.05$ V en C vítreo) en barridos continuos de potencial; como ejemplos representativos se muestran voltamperogramas para los barridos 1, 25 y 50 en cada uno de los medios estudiados. Las Figuras A y B, ponen en evidencia que en los medios de acetonitrilo y H_2SO_4 1 M, las películas son estables a ciclos de carga-descarga, como se confirma después de 50 ciclos continuos de potencial, donde no hay modificaciones importantes en la intensidad de corriente de los procesos redox de la película. En tanto que en los medios de H_2SO_4 concentrado y buffer pH = 7, las películas pierden una cantidad considerable de intensidad de corriente a medida que el número de ciclos de potencial incrementa (Figuras 28 C y D).

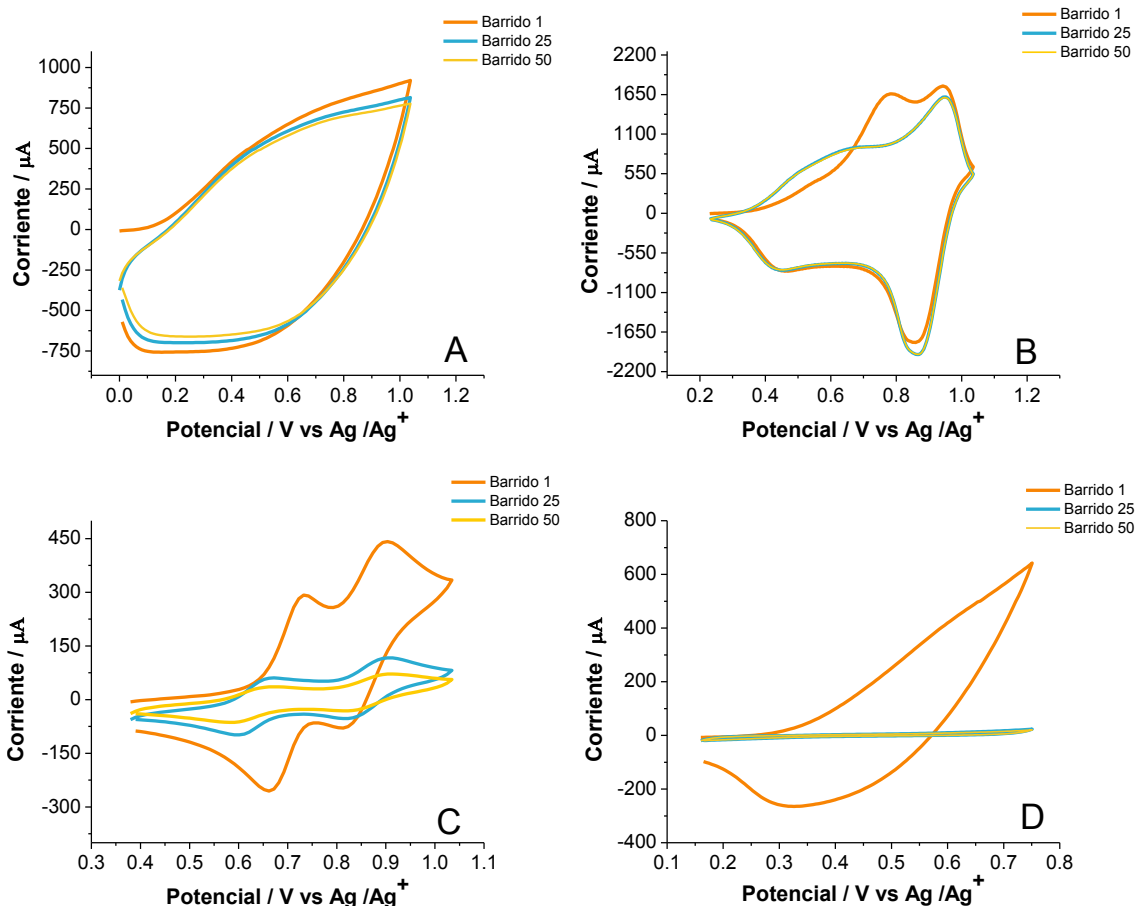


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFIIn** depositadas sobre C vítreo con $E_{\lambda} = 1.05$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 1 M, C) H_2SO_4 concentrado, D) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

En la Figura 29 A se representa el comportamiento del %Q en relación al número de ciclos para las películas de **PFIIn** ($E_{\lambda} = 1.05$, 1.15 y 1.30 V), sintetizada sobre C vítreo y caracterizadas en H_2SO_4 1 M. El comportamiento esperado para estos gráficos es la disminución gradual de %Q con el aumento del número de ciclos; lo que cual es verdad para la película sintetizada con $E_{\lambda} = 1.05$ V. Sin embargo, las películas sintetizadas con $E_{\lambda} = 1.15$ V y 1.30 V, muestran una importante disminución en el %Q del primer al segundo barrido, seguido de un aumento de %Q en ciclos posteriores. Cuando se aplican potenciales de inversión a mayores valores, se produce también una mayor cantidad de especies radical

cación, por lo que las reacciones de acoplamiento ocurren más rápido, esto provoca que gran cantidad de aniones dopantes queden atrapados en la cadena del polímero, más de los requeridos para compensar la carga positiva del polímero. Se ha propuesto que el aumento en el %Q con el progresivo número de ciclos está relacionado a que en el medio ácido, la conductividad iónica del polímero incrementa, ya que los H^+ ayudan a compensar el exceso carga de negativa de los aniones dopantes ClO_4^- que quedan atrapados en la red polimérica durante el proceso de polimerización.⁵⁸ En los estudios, donde, las películas de **PFI**n fueron sintetizadas sobre Pt a $E_\lambda = 1.05$ V y 1.15 V (Figura 29 B), se aprecia un aumento de %Q después del segundo ciclo, no obstante, a partir de barrido 15 se aprecia una pérdida paulatina de Q. La película del polímero sintetizada sobre Pt con $E_\lambda = 1.3$ V, a diferencia de la obtenida con C vítreo, muestra un ligero aumento en la Q durante los dos primeros barridos, también es posible apreciar que a partir de ahí, la pérdida de Q es más pronunciada que para las películas obtenidas a menor E_λ , dando a entender que en este caso probablemente no se tiene mayor cantidad de iones dopantes atrapado en la cadena polimérica.

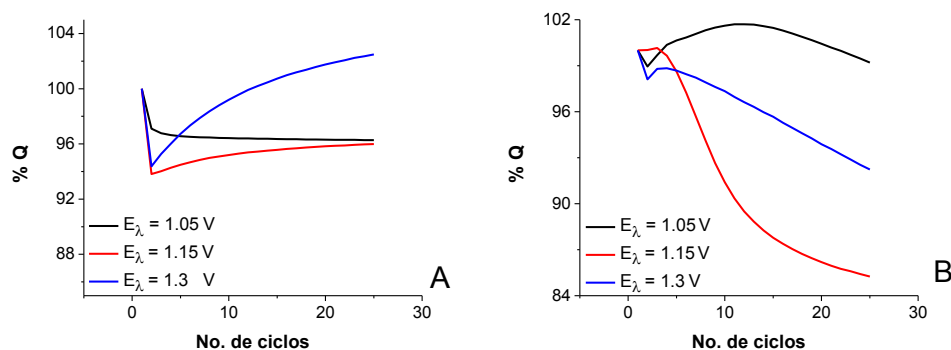


Figura 29. Gráfico de %Q en función del número de barrido, para películas de **PFI**n depositadas sobre electrodo de: A) C vítreo y B) Pt. Películas preparadas en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y caracterizadas en H_2SO_4 1 M.

Los gráficos de %Q vs número de barrido para los otros tres medios estudiados se presentan en el Anexo B., Figuras B 19 y B 20; y en la Tabla 9 se resumen los resultados de estos experimentos, donde se reporta el %Q

correspondiente a los barridos 25 y 50. Los resultados muestran que en general el %Q disminuye al aumentar el número de barridos y que al utilizar C vítreo como electrodo de trabajo, se obtiene menor pérdida de carga en comparación con el electrodo de Pt. Los porcentajes de carga obtenidos al final de los 50 barridos indican que la estabilidad de las películas en los diferentes medios disminuye en el orden: H_2SO_4 1 M > Bu_4NClO_4 0.1M/ CH_3CN > H_2SO_4 concentrado > buffer de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

En los medios de acetonitrilo y H_2SO_4 1 M, las películas sintetizadas a un menor potencial de inversión ($E_\lambda = 1.05$ V) muestran mayor estabilidad que las obtenidas con E_λ de 1.15 y 1.30 V; sin embargo, esta tendencia no se mantiene para los otros dos medios: H_2SO_4 concentrado y buffer pH = 7. En el medio de H_2SO_4 concentrado las películas más estables fueron las que se prepararon con $E_\lambda = 1.30$ V. Estos resultados muestran que no es posible establecer generalizaciones en cuanto al potencial de oxidación alcanzado durante la polimerización y la estabilidad de las películas. Para las películas depositadas sobre Pt y caracterizadas en el medio buffer pH 7, no se reportan datos de %Q, ya que como se mostró en las Figuras 26 y 28, bajo estas condiciones la película no muestra un proceso de oxidación.

Tabla 8. Porcentajes de carga (%Q) correspondientes a los barridos 25 y 50 de las películas de **PFIn** en los distintos medios electrolíticos empleados para la caracterización.

Medio Electrolítico	Potencial de Inversión E_{λ} / V	C vítreo		Pt	
		%Q	%Q	%Q	%Q
		25 Ciclos	50 Ciclos	25 Ciclos	50 Ciclos
Bu₄NClO₄ 0.1 M/ CH₃CN,	1.05 V	93.3	88.6	82.4	68.4
	1.15 V	93.0	88.3	63.7	47.9
	1.30 V	75.7	74.3	56.8	48.2
H₂SO₄ 1 M	1.05 V	96.3	96.5	99.2	93.5
	1.15 V	95.6	96.4	85.2	80.4
	1.30 V	102.5	104.3	92.2	85.8
H₂SO₄ concentrado	1.05 V	33.8	21.4	32.4	19.9
	1.15 V	43.2	30.5	45.6	34.3
	1.30 V	49.3	35.0	-	-
Buffer pH = 7 H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻	1.05 V	3.2	3.0	-	-
	1.15 V	2.2	1.4	-	-
	1.30 V	0.9	0.8	-	-

VI.2.4. Propiedades electrocrómicas de PFI_n en CH₃CN

En la Figura 30 se presenta el crecimiento sobre un electrodo ITO de la película polimérica de PFI_n se utilizó para el análisis por espectroscopia de absorción. En este caso se requirieron únicamente 4 barridos en el intervalo de potencial de -0.5 a 1.6 V. El número adecuado de barridos se determinó experimentalmente mediante la preparación de películas de diferente grosor, seleccionando aquella que exhibía espectros de absorción definidos, con bandas de intensidad dentro del intervalo medible por el instrumento.

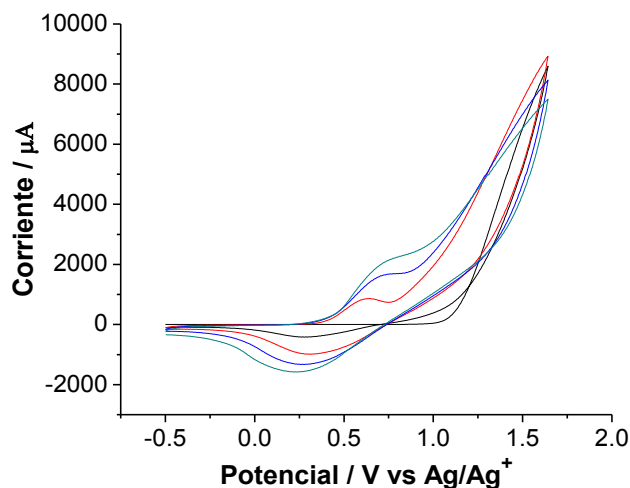


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la polimerización de PFI_n sobre electrodo ITO en medio de Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN a 0.1 V/s.

El análisis de electroquímica se llevó a cabo empleando una película de PFI_n se representa en la Figura 31, donde se observa que el polímero en estado reducido (-0.4 V), posee una banda de absorción en 416 nm, que corresponde a la absorción en la región del azul, atribuible a la transición electrónica π-π* de la moléculas del PFI_n.^{56,59} A medida que se incrementa el potencial para oxidar al PFI_n, específicamente a partir de 0.4 V, es posible observar la aparición de una nueva banda de absorción en 715 nm, la cual crece ligeramente cuando el potencial de oxidación incrementa; paralelamente, la banda en 416 nm disminuye

ligeramente, desplazándose batocrómicamente. El espectro UV-vis del inserto muestra que estas dos bandas no pertenecen al monómero **FIn**.

En la Figura 32 A, se observa que durante el proceso de oxidación la película cambia de color amarillo, en estado reducido, a verde en estado oxidado. La habilidad de la película de **PFin** para cambiar de color por un cambio en el potencial, permite clasificarlo como un polímero electrocromico. Este efecto puede atribuirse a la estructura del monómero, donde por un lado posee un grupo formilo capaz de aceptar electrones, y por el otro un anillo pirrólico donador de electrones. Este tipo de sistemas, denominados push-pull, han sido ampliamente investigados para la creación de nuevos materiales electrocromicos. Se cree que el fenómeno electrocromico se debe a que las unidades deficientes en electrones bajan la energía de orbital LUMO, lo que provoca la disminución en el band gap (brecha energética) del polímero, dando como resultado el desplazamiento de las bandas de absorción a valores de longitud de onda de menor energía (rojo).⁶⁰ Adicionalmente, en la Figura 32 B se muestra que bajo la absorción de luz UV, la película de **PFin** emite luminiscencia.

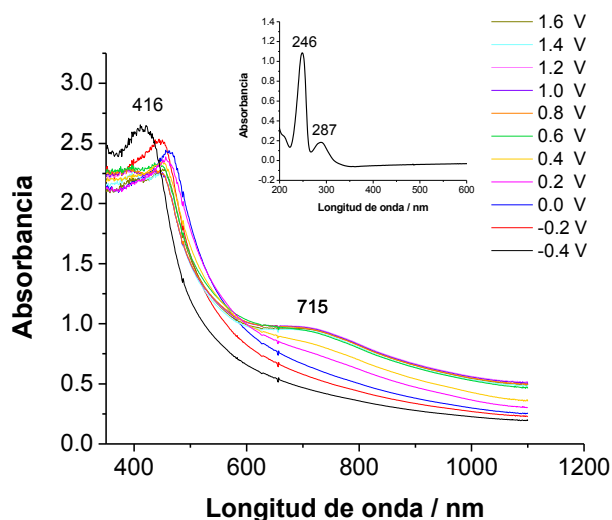


Figura 31. Espectros de absorción de **PFin** depositado sobre ITO, con la aplicación de diferentes pulsos de potencial en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a T. ambiente. Inserto: espectro de absorción de **FIn**.

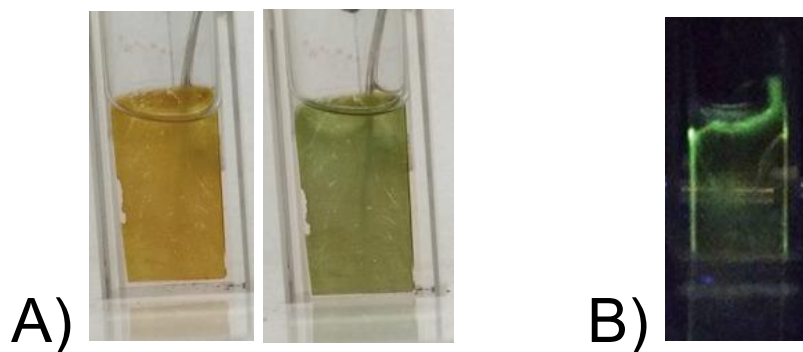
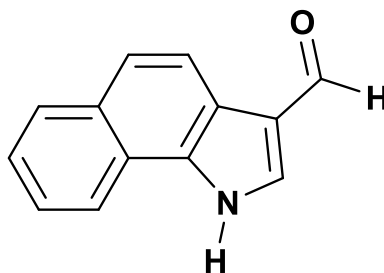


Figura 32. A) Película de **PFI**n sobre ITO: izquierda con $E = -0.4$ V y derecha con $E = 0.6$ V. B) Película de **PFI**n sobre ITO en CH_3CN bajo absorción de luz UV.

VI.3. Síntesis de poli(3-formilbenzoindol) (**PFBIn**)

VI.3.1. Comportamiento voltamperométrico del 3-formilbenzoindol (**FBI**n)



El comportamiento voltamperométrico de **FBI**n 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN muestra durante el primer barrido en dirección anódica, la presencia de dos procesos de oxidación irreversibles. El primero alrededor de 1.0 V (**Ia**), que corresponde a la formación del radical catión, reacción (10); el segundo proceso (**Ila**), es aproximadamente 0.3 V más positivo que **Ia**, es más ancho y de mayor intensidad que el primero, principalmente sobre el electrodo de C vítreo, lo que sugiere que está relacionado a procesos de oxidación que involucran la transferencia de más de un electrón (Figura 33). Al invertir la dirección del barrido después del pico **Ia**, se observa un pico catódico aproximadamente en 0.83 V (**IIlc**),

asociado a la reducción de dímeros u oligómeros provenientes de las reacciones de acoplamiento del radical catión, reacción (110). Los valores de potencial de cada pico de oxidación y reducción se muestran en la Tabla 10.

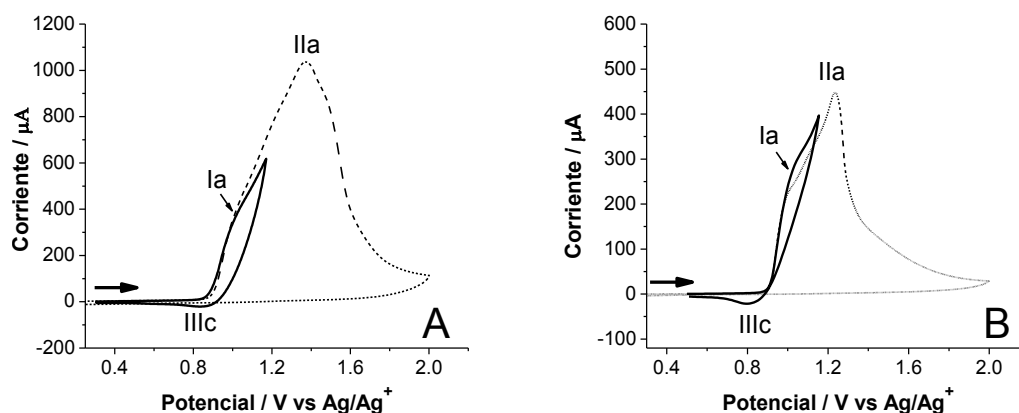


Figura 33. Voltamperogramas cíclicos en dirección anódica de **FBIn** 20 mM en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 25°C , utilizando como electrodo de trabajo: A) C vítreo B) Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Cuando se inicia el barrido de 0.0 ó -0.1 V hacia dirección catódica los voltamperogramas muestran, al igual que con los dos monómeros anteriores, la presencia de un pico de reducción (**Vc**) que corresponde a la reducción del formilo en la posición 3 del benzoindol (Figura 34). Con Pt como electrodo de trabajo, el pico **Vc** aparece a potenciales menos negativos que con C vítreo (Tabla 9), apareciendo a su vez un pico anódico (**Va**) al invertir la dirección del barrido (Figura 34 B). La irreversibilidad del proceso de reducción se ha atribuido a reacciones de dimerización irreversible del radical anión del grupo formilo.⁶¹ Sin embargo, la naturaleza de estos mecanismos se encuentran más allá de los objetivos de este proyecto.

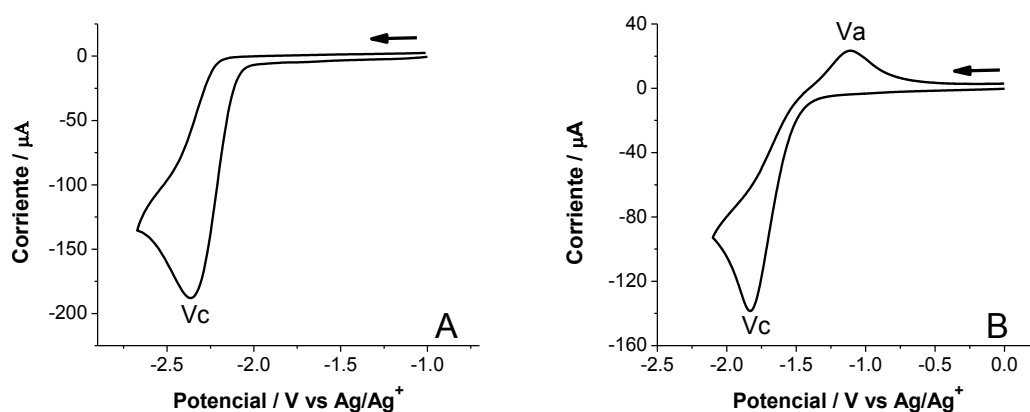


Figura 34. Voltamperogramas cíclicos en dirección catódica de **FBIn** 20 mM en medio Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 25° C, utilizando como electrodo de trabajo: A) C vítreo B) Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Tabla 9. Potenciales de pico, obtenidos a partir de los voltamperogramas cíclicos experimentales de **FBIn** 20 mM en medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . Potenciales en V vs Ag/AgNO_3

Electrodo de trabajo	E_p (Ia) / V	E_p (IIa) / V	E_p (IIIc) / V	E_p (Vc) / V	E_p (VIa) / V
C vítreo	1.02	1.38	0.81	-2.36	-
Pt	1.02	1.25	0.80	-1.83	-1.11

VI.3.2. Electropolimerización de FBIn

A partir del potencial correspondiente al primer proceso de oxidación de **FBIn**, se establecieron los potenciales de inversión para la polimerización, que correspondieron a: 0.97, 1.01 y 1.12 V. El proceso de polimerización de **PFBIn** se llevó a cabo a partir de disoluciones 20 mM en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , realizando 15 ciclos continuos de potencial para las películas sintetizadas con $E_\lambda = 0.97$ y 1.01 V; y 5 para la película con $E_\lambda = 1.12$ V. En la Figura 35 se presentan los voltamperogramas correspondientes a la polimerización, en los cuales se observa un nuevo pico de oxidación (**la'**) que aparece a un potencial menor al proceso de oxidación del monómero y aumenta progresivamente la intensidad de corriente conforme se incrementa el número de barridos. Sin embargo, no se observa un pico de reducción acoplado al pico **la'**, como se había observado para los polímeros de **PFCbz** y **PFin**. Otro aspecto interesante en el proceso de polimerización de este monómero, es el cruce de líneas que tiene lugar durante el barrido inverso del primer ciclo de potencial (inserto $E_\lambda = 0.97$ V, C vítreo y Pt), que es característico de nucleación que surge en la superficie de los electrodos de trabajo cuando inicia un proceso de polimerización.^{62,63} En el caso de la película sintetizada con $E_\lambda = 1.12$ V se observó que después del barrido 6 la corriente del pico de oxidación **la'** comenzaba a disminuir.

Comparando los voltamperogramas registrados con ambos electrodos de trabajo, se puede notar que los valores de corriente obtenidos para los depósitos sobre C vítreo son más pequeñas que sobre Pt; esto sugiere que sobre C vítreo la película de polímero se deposita más escasamente (Figura 35 A). También se observa que al avanzar en el proceso de polimerización, el pico anódico se desplaza a mayor potencial, esto se atribuye a que a medida que el espesor de la película incrementa, el proceso de transferencia de carga se dificulta.^{48,49}

Al final de los barridos de potencial, sobre la superficie de los electrodos de trabajo se observó una ligera capa de polímero color amarillo anaranjado.

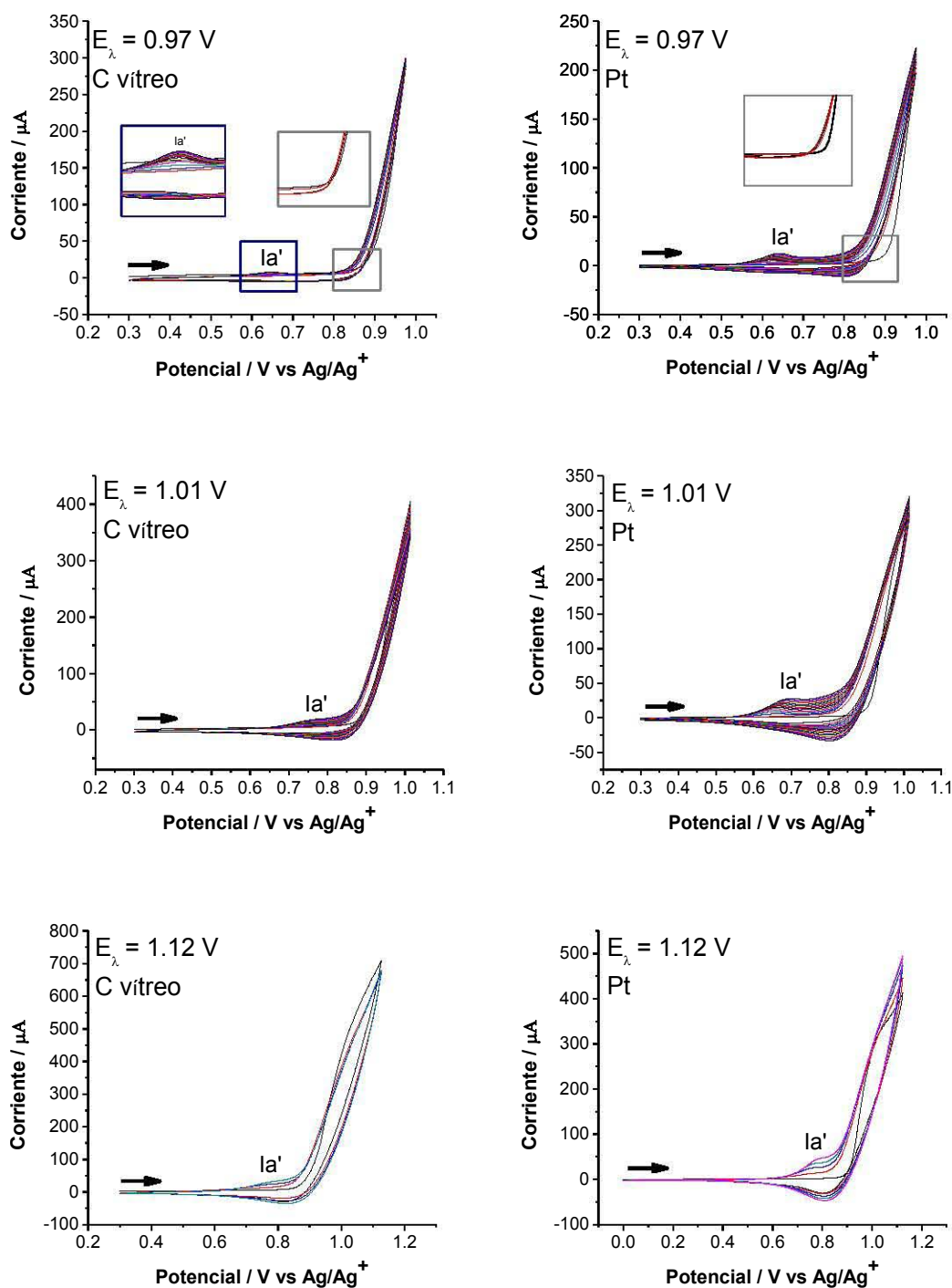


Figura 35. Voltamperogramas cíclicos de la polimerización electroquímica de **FBIn** 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 25 °C; con diferentes potenciales de inversión sobre electrodos de trabajo de C vítreo y Pt. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

La Figura 36 muestra que el radical catión del **FBI**n se deslocaliza en diferentes posiciones de la molécula, lo que indica que durante la polimerización pueden ocurrir diferentes modos de acoplamiento. En trabajos previos, se ha sugerido que el acoplamiento de los radicales catión del benzoindol ocurre principalmente en las posiciones 2, 3 y 5.⁶⁴ Las demás posiciones se descartan debido a que la densidad de electrones en el anillo de benceno, perteneciente al grupo indol, es comparativamente más baja, siendo poco electroactiva ya que al generar ahí un radical catión, se perdería la aromaticidad, provocando que la molécula pierda estabilidad.⁴⁹

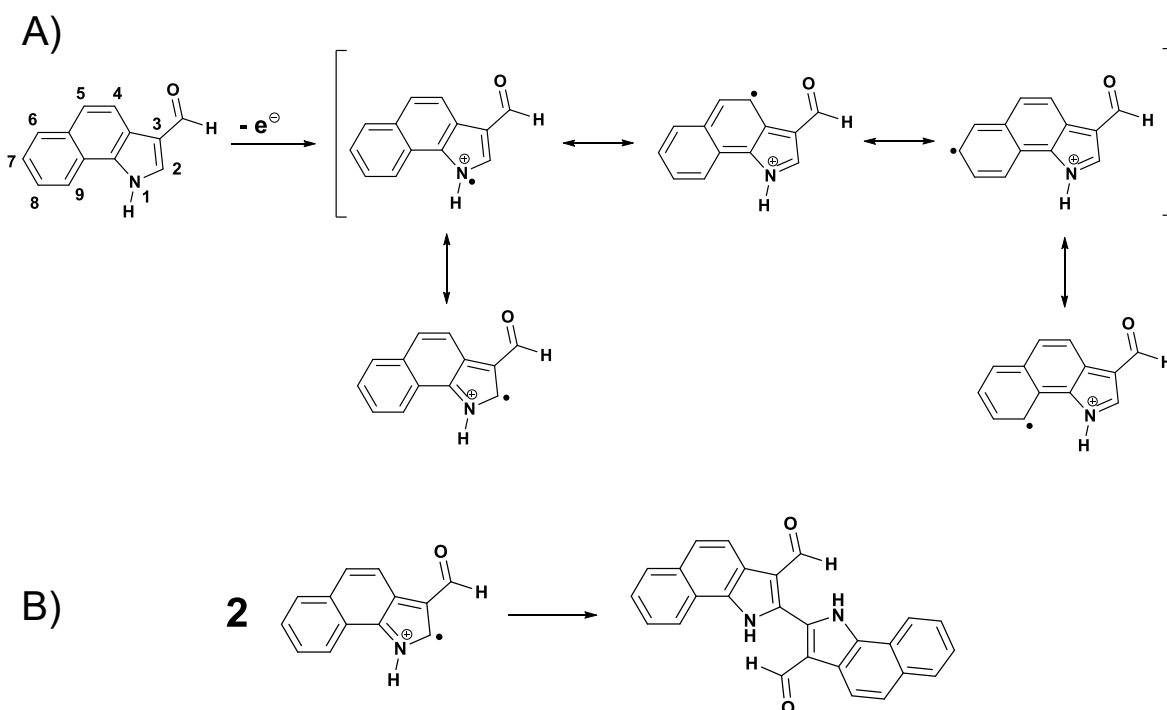


Figura 36. A) Estructuras resonantes de la especie radical catión de **FBI**n y B) posible reacción de acoplamiento entre las especies radical catión.

VI.3.3. Caracterización voltamperométrica de poli 5-formilindol (PFI_n)

VI.3.3.A. Estudio voltamperométrico por velocidad de barrido

Las películas de **PFBI_n** se caracterizaron en los cuatro medios electrolíticos antes mencionados. Como ejemplos representativos, en las Figuras 37 y 38 se muestran los resultados correspondientes a las películas obtenidas con $E_{\lambda} = 0.97$ V. En los medios de acetonitrilo y buffer pH = 7, particularmente sobre el electrodo de C vítreo, no se observaron picos bien definidos. Sobre electrodo de Pt, si se logra distinguir un proceso de oxidación, el cual es bastante ancho, pero no presenta un pico de reducción acoplado (Figura 37). Sin embargo, cuando se realizó la respectiva caracterización en los medios de H₂SO₄ 1 M y H₂SO₄ concentrado, el proceso de oxidación se define mejor, y presenta un comportamiento reversible en el H₂SO₄ concentrado, particularmente sobre electrodo de C vítreo, donde el pico de reducción de la película, E_p (**Ic'**) aparece en 0.72 V. En el H₂SO₄ 1 M se distingue la presencia de un pico de reducción acoplado a la oxidación de **Ia'**, pero es demasiado ancho y no bien definido a bajas velocidades de barrido (Figura 38). Los potenciales correspondientes a los picos de oxidación de la película (E_{pa}) en los diferentes medios se reportan en la Tabla 10.

Llama la atención, por un lado, la ausencia de un proceso rédox reversible bien definido, y por otro, que la intensidad de corriente de los procesos rédox de las películas de **PFBI_n** es mucho menor comparada con la que se obtiene en las películas de **PFI_n**, esto podría atribuirse a un escaso crecimiento de la cadena polimérica, posiblemente por la presencia del grupo formilo de la posición 3, que impide el acoplamiento con otras moléculas de monómero en esta posición. En los insertos de las Figuras 37 y 38 se presentan los gráficos de I vs v . Para las películas que no presentan picos de oxidación bien definidos, la intensidad de corriente se

determinó a un valor fijo de potencial a todas las velocidades de barrido. En la mayoría de los casos la relación de corriente en función de la velocidad de barrido es directamente proporcional, lo que indica que las reacciones rédox observadas en los voltamperogramas corresponden a especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo de trabajo y no a procesos difusionales.

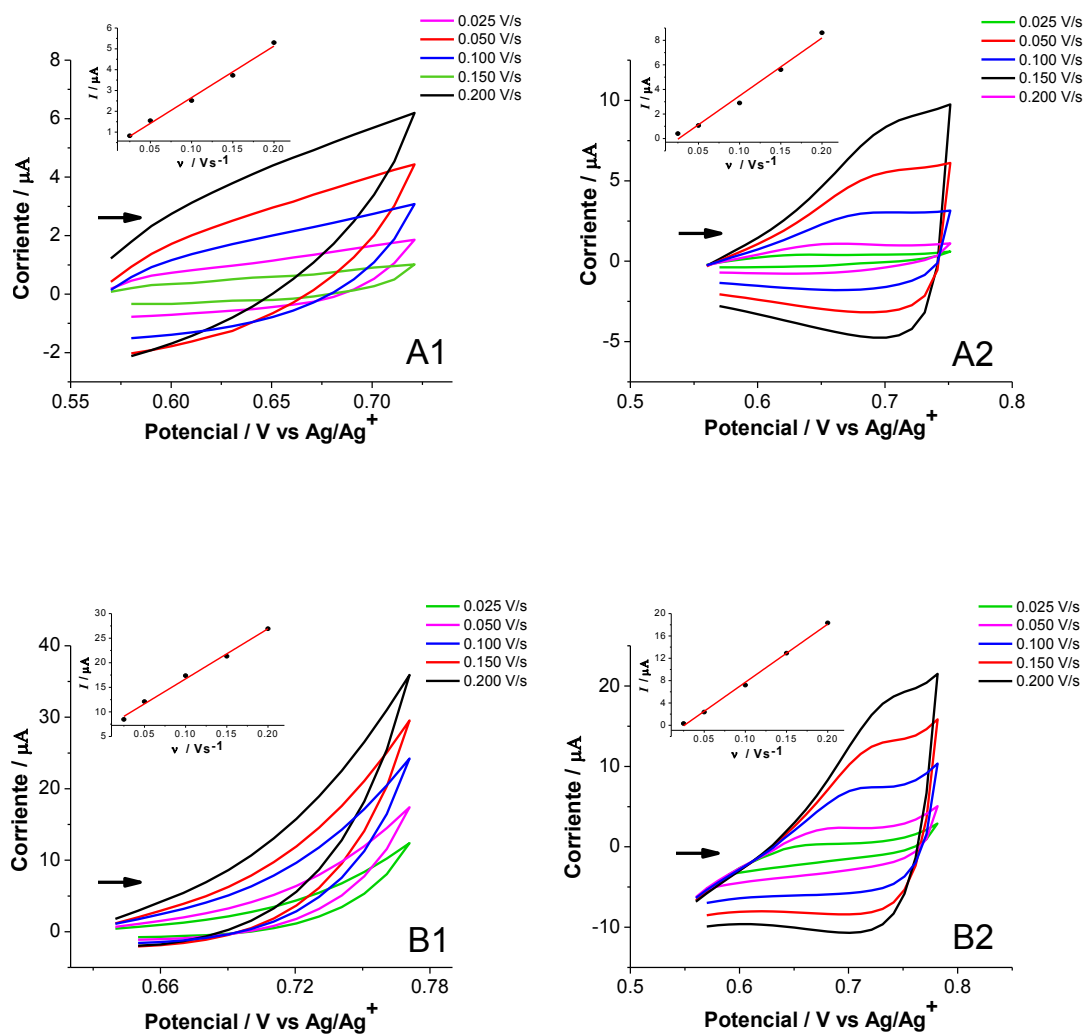


Figura 37. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PFBI**n ($E_{\lambda} = 0.97$ V) depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt; caracterizadas en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y B) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.5 M pH = 7. Insertos: Gráficos de I vs v .

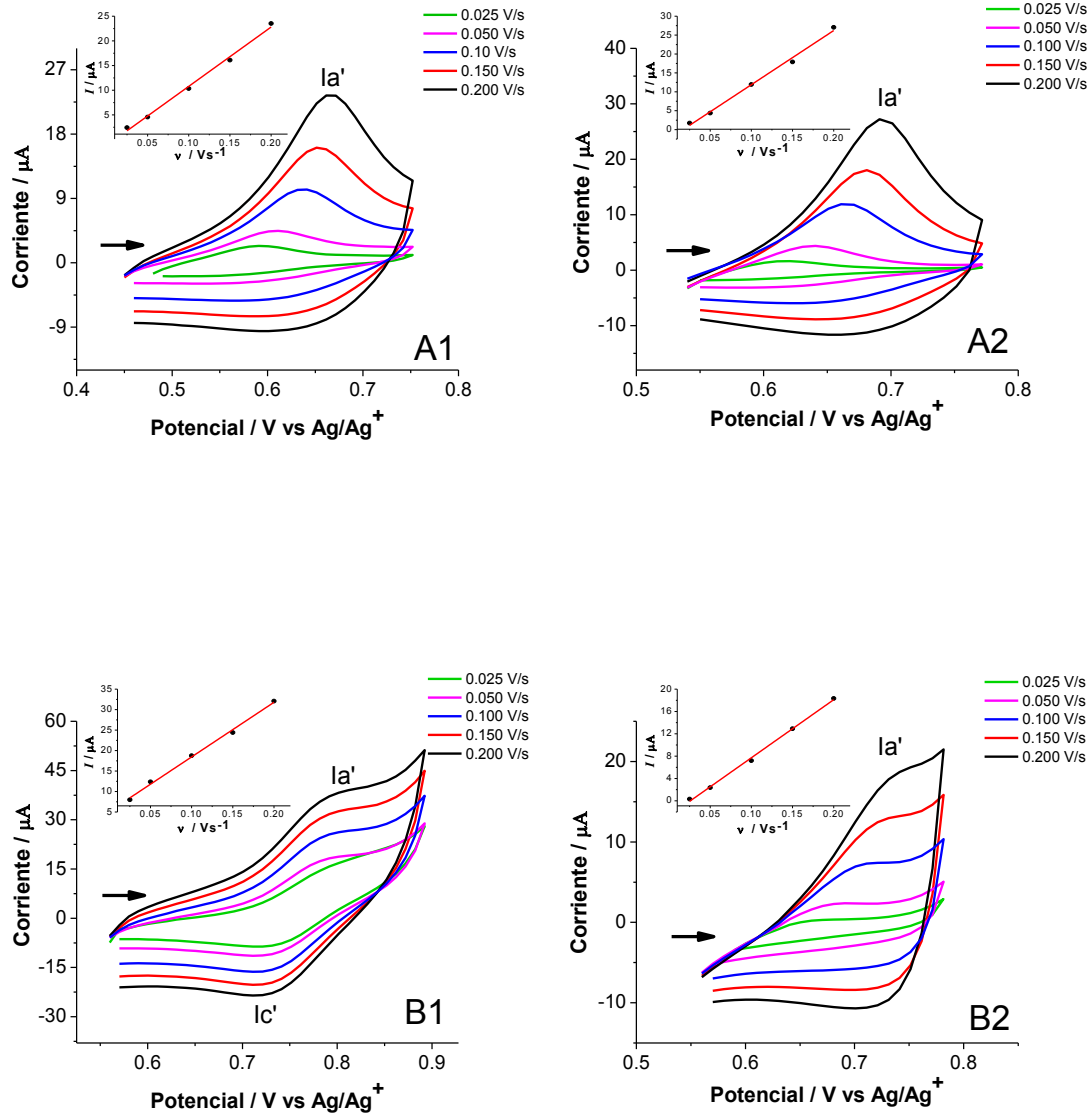


Figura 38. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PFBIIn** ($E_{\lambda} = 0.97 \text{ V}$) depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt; caracterizadas en medios de: A) H_2SO_4 1 M y B) H_2SO_4 concentrado. Insertos: Gráficos de I vs v .

Tabla 10. Potencial de pico anódico (E_{pa}), para la película de **PFBI**n en los diferentes medios.

Medio electrolítico	Electrodo de trabajo	$E_p (I_{a'}) / V$	$E_p (I_{c'}) / V$
Bu₄NClO₄ 0.1 M/ CH₃CN	C vítreo	-	-
	Pt	0.70	-
H₂SO₄ 1 M	C vítreo	0.66	0.72
	Pt	0.69	-
H₂SO₄ concentrado	C vítreo	0.79	-
	Pt	0.79	-
Buffer H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻	C vítreo	-	-
	Pt	0.73	-

VI.3.3.B. Evaluación de la estabilidad de películas de **PFBI**n ante ciclos de carga y descarga

Debido a que la única película que presentó un sistema rédox reversible fue la sintetizada sobre C vítreo y caracterizada en H₂SO₄, ésta fue la única que se caracterizó ante ciclos de carga/descarga. Al igual que con las películas de los otros monómeros, la estabilidad electroquímica se analizó mediante 50 barridos sucesivos de potencial en dirección anódica a 0.2 V/s. En la Figura 39 A se presentan el comportamiento de **PFBI**n para los barridos: 1, 25 y 50, el correspondiente valor de %Q para estos ciclos se presentan en la Tabla 11.

El comportamiento de la película de **PFBI**n se puede apreciar con mayor claridad en los gráficos de %Q en función del número de barridos (Figura 39 B),

donde es evidente que las películas obtenidas a los tres diferentes potenciales de inversión ($E_{\lambda} = 0.97, 1.01$ y 1.12 V) muestran un decaimiento progresivo del porcentaje de carga con cada ciclo de potencial. Sin embargo, cabe resaltar que ninguna de ellas presenta una pérdida sustancial en la carga, en todas ellas, el %Q se mantiene por arriba del 83% al final de los 25 barridos. Los resultados de la Tabla 11 muestran que del barrido 25 al 50 la pérdida de carga es menos importante.

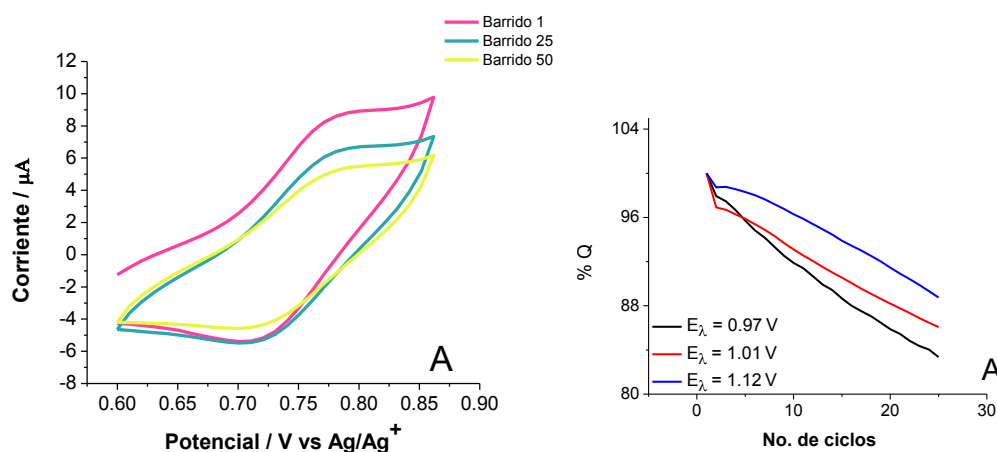


Figura 39. A) Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFIn** depositadas sobre C vítreo con $E_{\lambda} = 0.97$ V, y caracterizados en medio de H_2SO_4 concentrado. Velocidad de barrido: 0.2 V/s. B) Gráfico de %Q en función del número de barrido para las películas obtenidas con diferentes E_{λ} .

De los resultados de la Tabla 11, es posible afirmar que, las películas que presentaron mayor estabilidad a los ciclos de carga-descarga fueron las sintetizadas al mayor potencial de inversión ($E_{\lambda} = 1.12$ V)

Tabla 11. Porcentajes de carga (%Q) correspondientes a los barridos 25 y 50 de las películas de **PFBI**n en H_2SO_4 como medio electrolítico.

Medio Electrolítico	Potencial de Inversión E_λ / V	C Vítreo	
		%Q 25 Ciclos	%Q 50 Ciclos
H₂SO₄ concentrado	0.97	83.4	72.6
	1.01	86.1	72.8
	1.12	88.7	74.1

VI.3.4. Propiedades electrocrómicas de **PFBI**n en CH_3CN

Para la caracterización espectroscópica, el **PFBI**n se depositó sobre un electrodo ITO como electrodo de trabajo mediante 10 barridos de potencial, en el intervalo de 0.00 a 1.25 V, a velocidad de 0.1 V/s a partir de disoluciones conteniendo **FBI**n 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN (Figura 40).

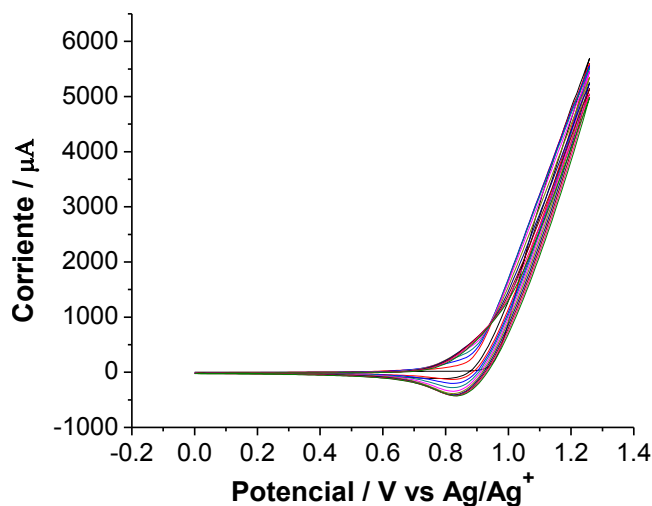


Figura 40 Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la polimerización de **PFBI** sobre electrodo ITO en medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 0.1 V/s.

El espectro de absorción UV-vis del monómero **FBI** presenta dos bandas de absorción en 254 nm y 270 nm (Inserto Figura 41), que difieren de las observadas para la película de **PFBI** en estado reducido 470 y 500 nm, que pueden estar asociadas a la transición electrónica π - π^{*64} y que indican que el polímero absorbe en longitudes de onda de mayor energía (azul). Al llevar al polímero a su estado oxidado, surge una banda en 574 nm que corresponde a la absorción en longitudes de onda de menor energía (color verde). Las longitudes de onda de absorción concuerdan con los colores de la película de **PFBI**, donde en estado reducido es anaranjada, y oxidada cambia a rojizo (Figura 42 A). Es importante resaltar, que la aparición de la nueva banda de absorción en 574 nm ocurre a partir de 1.0 V. Además, al incrementar el valor de potencial, las bandas relacionadas al **PFBI** en estado reducido también se aumentan, lo cual se atribuye a la conjugación del polímero.^{64,41}El depósito de **PFBI** emite fluorescencia azul bajo la absorción de luz UV. (Figura 42 B).

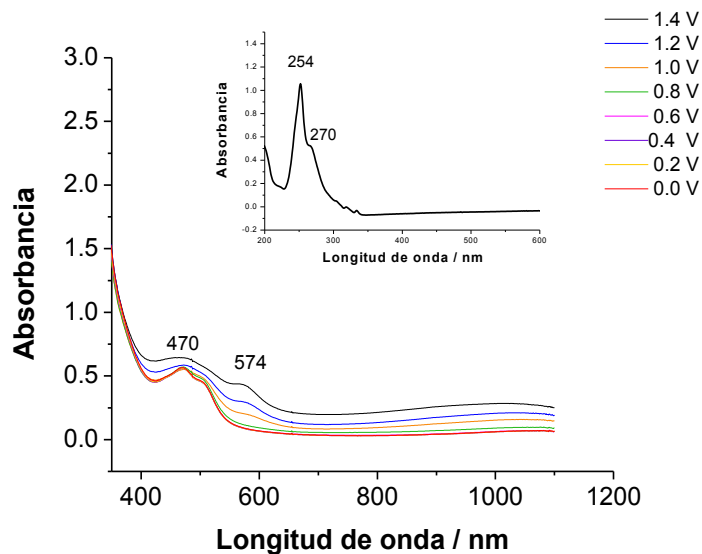


Figura 41. Espectros de absorción de **PFBI** depositado sobre ITO, con la aplicación de diferentes pulsos de potencial en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a T ambiente. Inserto: espectro de absorción de **FBl**.

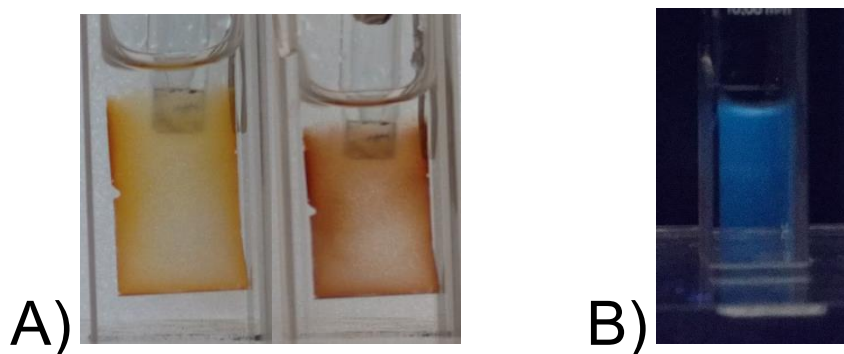


Figura 42. A) Película de **PFBI** sobre ITO: izquierda con $E = -0.4$ V y derecha con $E = 1.6$ V. B) Película de **PFBI** sobre ITO en CH_3CN bajo la absorción de luz UV

VII. Conclusiones

Los resultados de esta investigación permitieron establecer las siguientes conclusiones:

Los tres monómeros estudiados (**FCbz**, **FIn** y **FBIIn**) presentan un primer proceso de oxidación irreversible, que se relaciona a la formación de un radical catión reactivo que participa en reacciones de acoplamiento, que dan lugar a la formación de dímeros u oligómeros.

Aplicando la técnica de barrido de potencial, se observó que los tres monómeros forman películas poliméricas uniformes sobre el electrodo de trabajo. Las películas de **PFBIIn** manifestaron menor crecimiento en la corriente del sistema rédox del polímero durante el proceso de polimerización que las películas de **PFCbz** y **PFIn**; esto sugiere que la conductividad del **PFBIIn** es menor que la de las otras dos películas, posiblemente debido a que el crecimiento de la cadena polimérica se ve impedido por la presencia del grupo formilo.

Se observó que en medios libres de monómero, el comportamiento rédox de las películas, se modifica dependiendo del medio electrolítico empleado para la caracterización. En medio de ácido sulfúrico, las películas de **PFCbz** y **PFIn** mostraron dos procesos rédox reversibles bien definidos; mientras que en acetonitrilo y medio acuoso buffer pH 7, se observó un solo proceso, siendo más definido en el medio de acetonitrilo que en el medio acuoso. Las películas de **PFBIIn** presentaron un comportamiento rédox menos definido, especialmente en acetonitrilo y buffer pH 7; en medio ácido, los picos de la película se definen mucho mejor, notándose mayor reversibilidad en el H₂SO₄ concentrado que en el diluido (1.0 M).

Se demostró que el potencial al cual se invierte el barrido es un factor determinante en la estabilidad de las películas; esto se puede afirmar ya que en general, las películas obtenidas con potenciales de inversión inferiores al potencial del primer pico de oxidación (E_{pa}), resultaron más estables a ciclos de carga-

descarga, que cuando el potencial se invirtió en potenciales de oxidación más altos que el potencial del pico anódico.

Dos de los polímeros estudiados presentaron propiedades electrocromáticas: **PFin** cambia de color amarillo, en estado reducido, a verde en estado oxidado, en tanto que, **PFBIn** en estado reducido presenta coloración anaranjada, y roja en estado oxidado. La película de **PFCbz**, no manifestó cambios de color entre los estados oxidado a reducido; el polímero es verde oscuro en ambos estados. Una característica interesante del **PFBIn** es el cambio de coloración que se produce por la presencia del grupo formilo, ya que previos trabajos de la literatura muestran que películas de polímeros de benzoindol presentan cambios de coloración de amarillo a verde,⁴¹ similar al comportamiento de la película de **PFin**.

Comparando la absorbancia de películas de policarbazol (**PCbz**) en estado reducido⁶⁵ con las de **PFCbz** (Figura 31), se observa que esta última presenta una banda de absorción ancha a una longitud de onda de menor energía, sugiriendo una posible disminución del band-gap.

Estos resultados muestran que a través de cambios estructurales en el monómero se pueden lograr importantes modificaciones en las propiedades electrocromáticas de los polímeros.

Los tres polímeros presentaron propiedades fluorescentes: bajo luz UV, **PFCbz** emite luz color verde azulado, **PFin** amarillo verdoso y **PFBIn** azul.

VIII. Perspectivas

Complementar la caracterización de las películas de **PFCbz**, **PFIIn** y **PFBIn** midiendo: su conductividad, por el método de 4 puntas o impedancia electroquímica, su morfología, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), longitudes de onda de emisión, mediante espectroscopia de fluorescencia y peso molecular promedio.

Por último, para determinar las posiciones atómicas por donde se efectúan los acoplamientos radicalarios para la formación de los polímeros, es importante llevar a cabo análisis de espectroscopia IR o RMN de sólidos, o bien cálculos teóricos.

Para optimizar las propiedades electroquímicas y fotofísicas de los polímeros, es posible estudiar ciertas variaciones en el proceso de síntesis, como cambiar el método de polimerización, o la composición de medio el medio electrolítico, lo que permitiría obtener diferentes tipos de morfología de la película, ya sea en su grosor o arreglo de enlaces entre monómeros.

IX. Referencias

- (1) Thornton Morrison, Robert , Robert, B. *Organic Chemistry*, 6th ed.; Pearson Education: New York University, 1998.
- (2) Nic, Miloslav; Jiri, Jirat; Kosata, B. *Compendium of Chemical Terminology. Gold Book.*, XML.; Pure and Applied Chemistry: Praga, 2014.
- (3) Cota, A.; Lakarda, S.; Dejeub, J.; Rougeotb, P.; Magneneta, C.; Lakarda, B.; Gauthier, M. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 2370–2378.
- (4) Letheby, H. *J. Chem. Soc.* **1862**, *15* (161), 161–163.
- (5) Harun, M. H.; Saion, E.; Kassim, A.; Yahya, N.; Mahmud, E. *Sensors Peterbrgh. NH* **2007**, *2* (2016), 63–68.
- (6) Scott, J. C. *Nanostructured Conduct. Polym.* **2010**, 1–17.
- (7) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2581–2590.
- (8) György Inzelt. *Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry*, Edition, S.; Fritz Scholz, University of Greifswald, G., Ed.; Germany, 2012.
- (9) Salzner, U. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4* (6), 601–622.
- (10) Schaur, S. Electrochemical doping of organic field-effect transistors to improve contact resistances, Johannes Kepler Universität, 2010.
- (11) Li, Y. In *Organic Optoelectric Materials*; Li, Y., Ed.; Springer, 2015; Vol. 91, pp 24–49.
- (12) Dai, L. In *Intelligent Macromolecules for Smart Device*; Springer-Verlag London, 2004; Vol. 19, pp 42–79.
- (13) Banerji, A.; Tausch, M. W.; Scherf, U. *Educ. Química* **2013**, *24* (1), 17–22.
- (14) Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (9), 1875–1893.
- (15) Li, X.; Wang, Y.; Yang, X.; Chen, J.; Fu, H.; Cheng, T.; Wang, Y. *Trends Anal. Chem.* **2012**, *39*, 163–179.
- (16) Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (8–9), 876–921.

- (17) Simonet, Jaques; Berthelot, J. R. *Prog. Solid St. Chem.* **1991**, *21*, 1–48.
- (18) Heinze, J. *Synth. Met.* **1991**, *43*, 2805–2823.
- (19) Gvozdenovic, M.; Jugovic, B.; Stevanovic, J.; Grgur, B. *Hem. Ind.* **2014**, *68* (6), 673–684.
- (20) Baeza Reyes, Alejandro; Garcia, A. *Principios Electroquim. Anal.* **2011**, 1–77.
- (21) Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4724–4771.
- (22) Utley, J. H. P.; Gruber, J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (6), 1613–1624.
- (23) Wallace, G. G.; Spinks, G. M.; Leon, A. P.; Teasdale, P. R. *Conductive Electroactive Polymers Intelligent Materials Systems*, second Edi.; Boca Raton London New Torh Washinton, D.C., 2003.
- (24) Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. .; Amalnerkar, D. . *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61* (3), 173–191.
- (25) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*; John Wiley & sons, INC: New York, USA, 1980.
- (26) Mabbott, G. A. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 697–702.
- (27) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; VCH: New York, 1995.
- (28) Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R.; Monk, P. M. S. *Electrochromic Mater. Devices* **2015**, *77*, 1–638.
- (29) Mortimer, R. J. *Annu. Rev. Mater. Res* **2011**, *41*, 241–268.
- (30) Das, T. K.; Prusty, S. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51* (14), 1487–1500.
- (31) Sadek, A. Z.; Wlodarski, W.; Shin, K.; Kaner, R.B.; Kalantar-zadeh, K. *Nanotechnology* **2006**, *17* (1), 4488–4492.
- (32) Aussawasathien, D.; Dong, J. H.; Dai, L. *Synth. Met.* **2005**, *154* (1–3), 37–40.
- (33) Xiong, S.; Wang, Q.; Xia, H. *Synth. Met.* **2004**, *146* (1), 37–42.
- (34) Huang, Haiping; Feng, Xiaomiao; Zhu, J.-J. *Nanotechnology* **2008**, *19* (14), 1–

- 7.
- (35) Belgherbi, O.; Chouder, D.; Lakhdari, D.; Manesri, A. In *Research World International Conference*; Istanbul, Turkey, 2016; pp 58–60.
- (36) Scopus <https://www.scopus.com/home.uri> (accessed May 15, 2017).
- (37) Billaud, D.; Maarouf, E. B.; Hannecart, E. *Polymer (Guildf)*. **1994**, 35 (9), 2010–2011.
- (38) Grazulevicius, J. V.; Strohriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1297–1353.
- (39) Saraji, M.; Bagheri, A. *Synth. Met.* **1998**, 57–63.
- (40) Gribble, G. W. *Compr. Heterocycl. Chem.* **2009**, 4–7, 313–376.
- (41) Nie, G.; Wang, L.; Liu, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 11318–11325.
- (42) Mark G. Kuzyk;NLO Source. The Nonlinear Optics Web Site <http://nlosource.com/CleanSubstrates.html> (accessed Mar 14, 2017).
- (43) Dudem, B.; Ko, Y. H.; Leem, J. W.; Lim, J. H.; Yu, J. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (44), 30165–30175.
- (44) Karon, K.; Lapkowski, M. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 19 (9), 2601–2610.
- (45) Diamant, Y.; Furmanovich, E.; Landau, A.; Lellouche, J. P.; Zaban, A. *Electrochim. Acta* **2003**, 48 (5), 507–512.
- (46) Speiser, B. *Encyclopedia of electrochemistry*; 2004; pp 1–62.
- (47) Darmanin, T.; Guittard, F. *Langmuir* **2009**, 25 (10), 5463–5466.
- (48) Sezgin, S.; Ates, M.; Parlak, E. a; Sarac, a S. **2012**, 7, 1093–1106.
- (49) Wal, R. J. ;tma. J. B. A. *J. Chem. Educ.* **1986**, 64, 76–95.
- (50) Sabouraud, G.; Sadki, S.; Brodie, N. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29 (5), 283–293.
- (51) Frau, A. F.; Park, Y.; Pernites, R. B.; Advincula, R. C. *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297 (9), 875–886.
- (52) Macías Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (15), 5805–5811.

- (53) Kocaeren, A. A. *Org. Electron.* **2015**, *24*, 219–226.
- (54) Söyleyici, H. C.; Ak, M.; Şahin, Y.; Demikol, D. O.; Timur, S. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *142* (1), 303–310.
- (55) Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. *The handbook of Graphene Electrochemistry*; 2014.
- (56) Nie, G.; Zhou, L.; Yang, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (36), 13873–13880.
- (57) Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1742–1748.
- (58) Akieh, M. N.; Price, W. E.; Bobacka, J.; Ivaska, A.; Ralph, S. F. *Synth. Met.* **2009**, *159* (23–24), 2590–2598.
- (59) Nie, G.; Zhou, L.; Guo, Q.; Zhang, S. *Electrochem. commun.* **2010**, *12* (1), 160–163.
- (60) Sonmez, G.; Shen, C. K. F.; Rubin, Y.; Wudl, F. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (12), 1498–1502.
- (61) Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *585* (1), 150–155.
- (62) Romero, M.; Del Valle, M. A.; del Río, R.; Díaz, F. R.; Armijo, F. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7* (10), 10132–10141.
- (63) Diderot, P. D.; Brosse, D.; Sini, G.; Van, F. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4553–4560.
- (64) Wang, L.; Zhao, D.; Liu, C.; Nie, G. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (23), 2730–2738.
- (65) Verghese, M.; Ram, M.; Vardhan, H. *Polymer (Guildf)*. **1997**, *38* (7), 1625–1629.
- (66) Wang, J. *Analytical Electrochemistry, Third Edition*, 3rd ed.; John Wiley & sons, INC: New Jersey, 2006.

Anexo

Anexo A. Fundamentos de técnicas empleadas

A.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que permite el estudio de mecanismos de reacción rédox, y la identificación de reacciones químicas acopladas mediante transferencias electrónicas en compuestos ya sean orgánicos o inorgánicos. El pulso de excitación empleado para esta técnica es triangular a α ciclos, donde se pasa de un potencial inicial (E_0) hasta un valor de potencial denominado potencial de inversión (E_λ) para regresar nuevamente al valor de E_0 , en función del tiempo, el resultado es una señal triangular (Figura A 1).⁶⁶

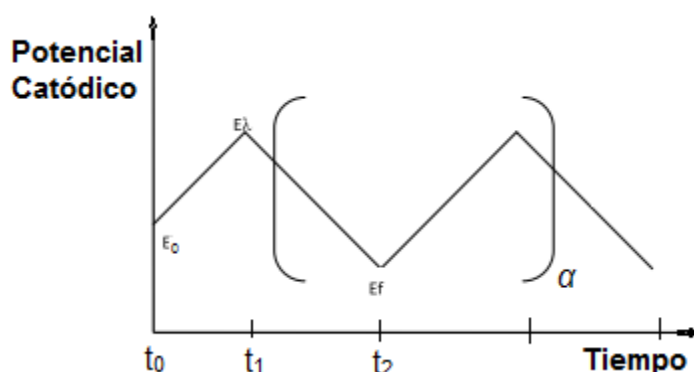


Figura A 1. Forma de onda usada en voltamperometría cíclica a α ciclo

Para efectuar la técnica, se emplea una celda con un arreglo de tres electrodos (Figura A 2). El electrodo de trabajo (ET) permite monitorear la reacción electroquímica ya que es donde ocurre la reacción de interés, sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial, por lo que es necesario emplear materiales con baja resistencia eléctrica, inerte en diferentes medios y estables en un amplio intervalo de potencia. El electrodo de referencia (ER) permite fijar el potencial del electrodo de trabajo y debe detener una composición constante durante el experimento, los electrodos de referencia más empleados para esta técnica son el de (Ag/Ag^+) y el electrodo de Calomel, Por último, el electrodo auxiliar (EA); permite cerrar el circuito eléctrico de la celda y es donde

ocurre la reacción contraria a la que se genera en el electrodo de trabajo.^{25,20} Una diferencia importante que deben tener los electrodos de trabajo y auxiliar es su dimensión. El electrodo auxiliar debe contar con mayor área superficial que el de trabajo, para asegurar que la reacción que se desea estudiar no se vea limitada por el proceso que ocurre en el contra electrodo.

La disolución de trabajo requiere la adición de un electrolito soporte, que regularmente consiste en un compuesto iónico inerte ante las condiciones de trabajo y soluble en el medio para disminuir la resistencia eléctrica del medio, favoreciendo una mayor conductividad. Se utiliza en concentraciones mayores a las del analito para asegurar que el transporte de masa en las inmediaciones del electrodo se encuentre limitado por difusión.

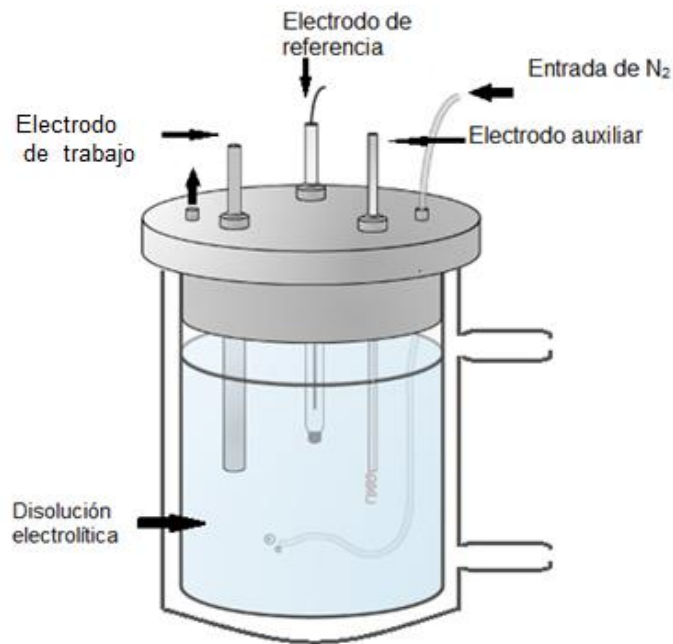


Figura A 2. Esquema típico de celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos.

Del resultado de realizar un experimento de voltamperometría cíclica se obtiene un gráfico de relación de corriente a cierto potencial, durante cierto tiempo. En la Figura A 3 se ejemplifica un voltamperograma cíclico donde se

muestran los parámetros más importantes en un proceso de oxidación reversible; donde:

- E_{pc} = potencial de pico catódico
- E_{pa} = potencial de pico anódico
- $E_{1/2}$ = potencial de medio pico
- I_{pc} = Intensidad de corriente del pico catódico
- I_{pa} = Intensidad de corriente del pico anódico

Al realizar el barrido de potencial desde un valor donde no ocurre electrólisis del analito (punto a) y llega a un punto donde inicia el proceso de electrólisis por su oxidación (punto b) (Reacción i), la corriente anódica empieza a aumentar de forma exponencial (punto c) y en este punto se dice que se forma el par rédox $(E_{pa} + E_{pc})/2$ ($E_{1/2}$). Al continuar con el barrido de potencial se alcanza un valor máximo de corriente (I_{pa}) (punto d), posteriormente la concentración del analito cercana al electrodo de trabajo disminuye ya que el transporte de masa no mantiene la concentración constante en la superficie del ET, provocando que se agote y que la corriente disminuya, en este punto el valor de la corriente es dependiente del tiempo (punto e). Al término de este punto es posible afirmar que se obtiene el producto en la cercanía del electrodo, o bien dependiendo de las condiciones experimentales se puede obtener producto adherido en la superficie del electrodo. Al imponer el potencial de inversión (E_{λ}) (punto f), la corriente sigue siendo de oxidación, hasta llegar a un punto en donde el compuesto empieza a reducirse, generando una corriente de reducción que va en aumento (punto g)(Reacción ii), hasta llegar a un punto máximo (punto h) la corriente catódica disminuirá (punto i).²⁰



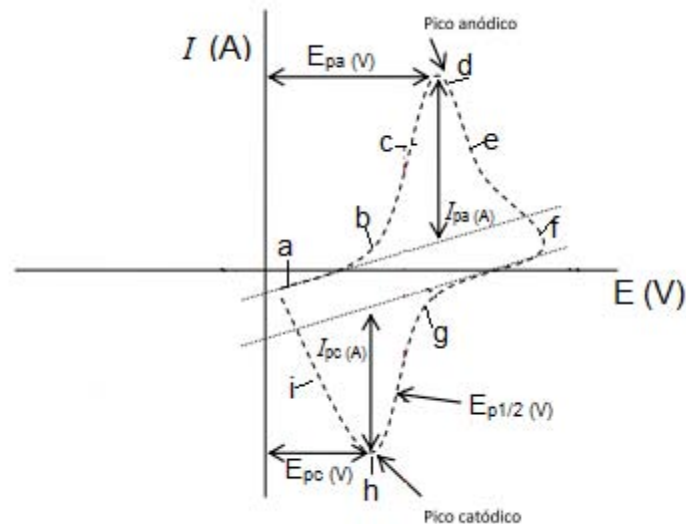


Figura A 3. Voltamperograma cíclico para un proceso de oxidación reversible.

Como criterios de reversibilidad de un sistema rédox se debe cumplir que la separación de los potenciales de pico ($E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p$), en donde se intercambia un electrón el valor del ΔE_p debe ser muy cercano a 0.059 V, mientras que para transferencias con cinética lenta o irreversible se puede observar mayor diferencia de potencial. Otro aspecto que puede determinar si una reacción es reversible es que la relación de intensidad de corriente (I_{pa} / I_{pc}), debe tener un valor cercano o igual a 1.²⁶

La ecuación de Randles – Sevcik describe una proporcionalidad entre la intensidad de corriente obtenida en un barrido, la concentración y la velocidad de barrido, para un sistema reversible. Donde n corresponde al número de electrones intercambiados en el proceso rédox, A es el área superficial del electrodo de trabajo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C corresponde a la concentración del analito (mol/cm^3), y v a la velocidad de barrido (V/s).

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Cuando en un proceso rédox ocurre una reacción química acoplada a la reacción electroquímica, los parámetros de reversibilidad se modifican. Por ejemplo, la relación (I_{pa} / I_{pc}), es menor que 1.

A.2. Espectroelectroquímica

La espectroelectroquímica UV-vis es una técnica que combina el monitoreo electroquímico y espectroscópico. Generalmente el procedimiento se desarrolla en una disolución con el analito que se desea estudiar, y para desarrollar la técnica es necesario llevar a cabo cierta técnica electroquímica, mientras simultáneamente se realiza un registro de absorción mediante espectroscopía UV- vis. Con esto es posible identificar cambios estructurales o electrónicos de especies electroactivas o productos de reacciones rédox, además de delimitar parámetros cinéticos y termodinámicos.⁶⁶

El sistema de trabajo en esta técnica por medio de electrolisis a potencial controlado, consta de un arreglo de tres electrodos (electrodo de referencia, de trabajo y auxiliar), dentro de una celda de cuarzo. Para permitir el paso del haz de luz del equipo a través del medio de caracterización, generalmente se emplea un electrodo de trabajo ópticamente transparente. En muchos estudios de espectroelectroquímica, reportados para el análisis de polímeros electrocromáticos, se realiza la polimerización sobre la superficie de una placa de vidrio, recubierta con ITO, que es transparente y además permite formar películas delgadas.

Anexo B. Caracterización electroquímica

B.1. Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido para las películas de PFCbz

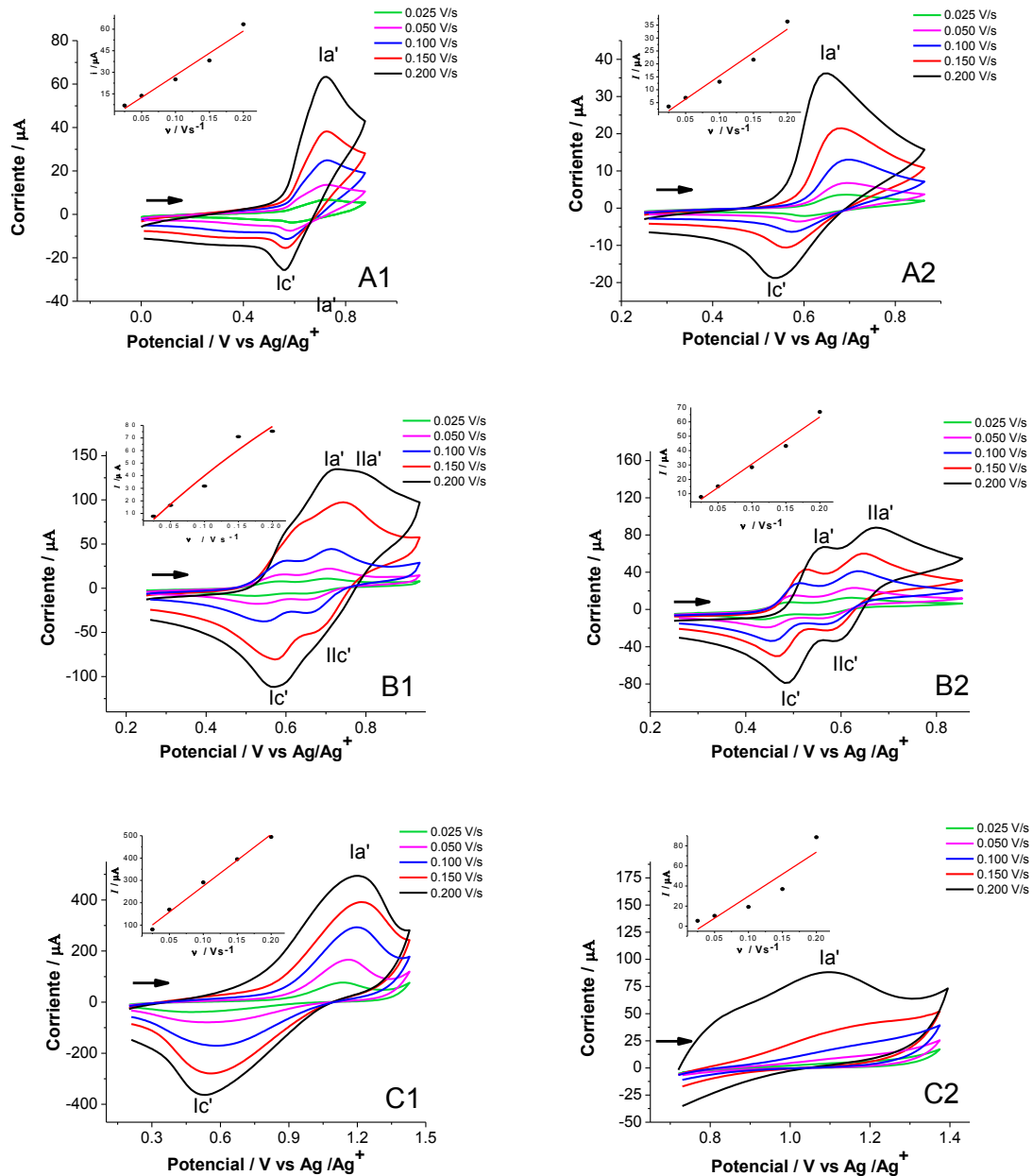


Figura B 1. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado y C) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ para las películas de **PFCbz**, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.16$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v .

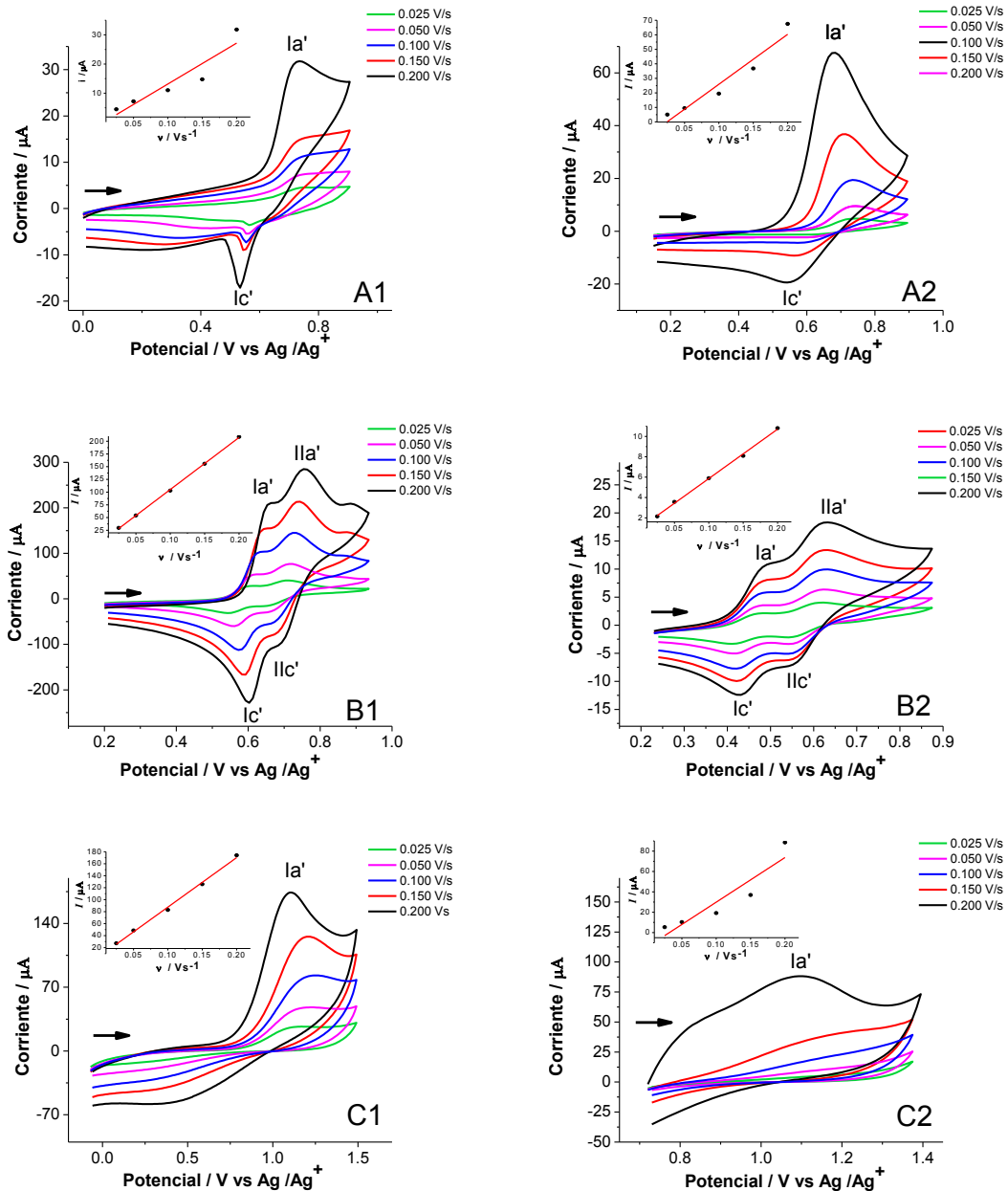


Figura B 2. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado y C) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ para las películas de **PFCbz**, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.2$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v .

B.1.1. Estabilidad de las películas de PFCbz ante ciclos de carga

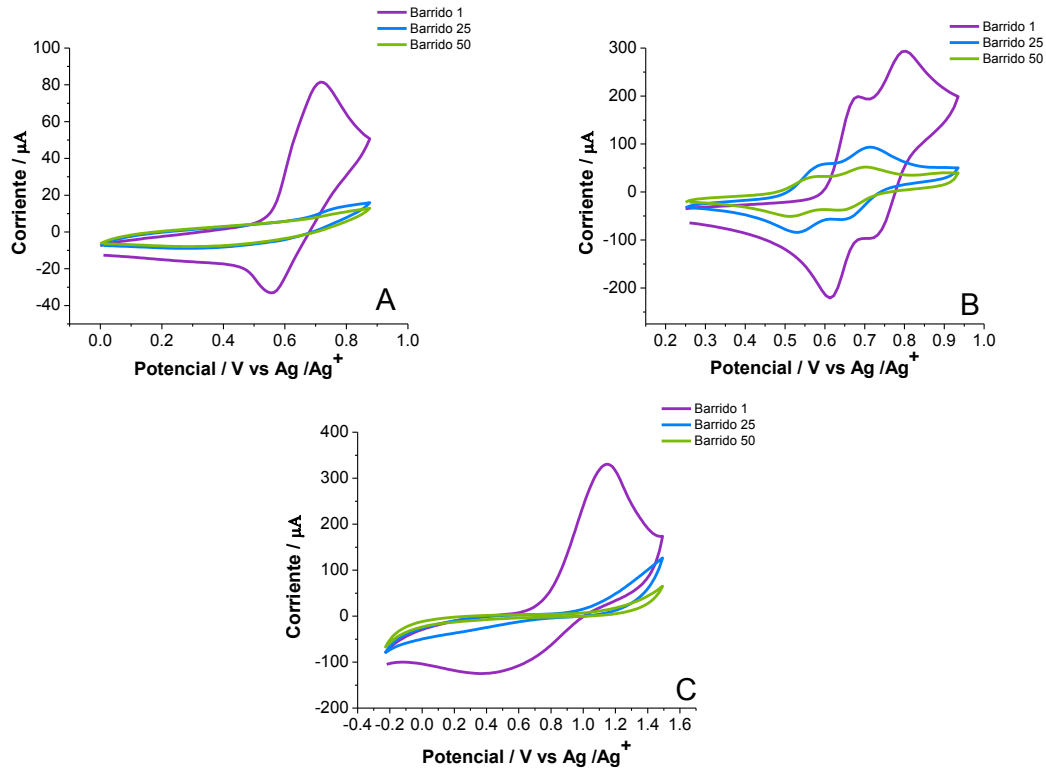


Figura B 3. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFCbz** depositadas sobre C vítreo con $E_{\lambda} = 1.16$ V, y caracterizados en: A) Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN, B) H₂SO₄ concentrado, C) Buffer pH = 7 Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

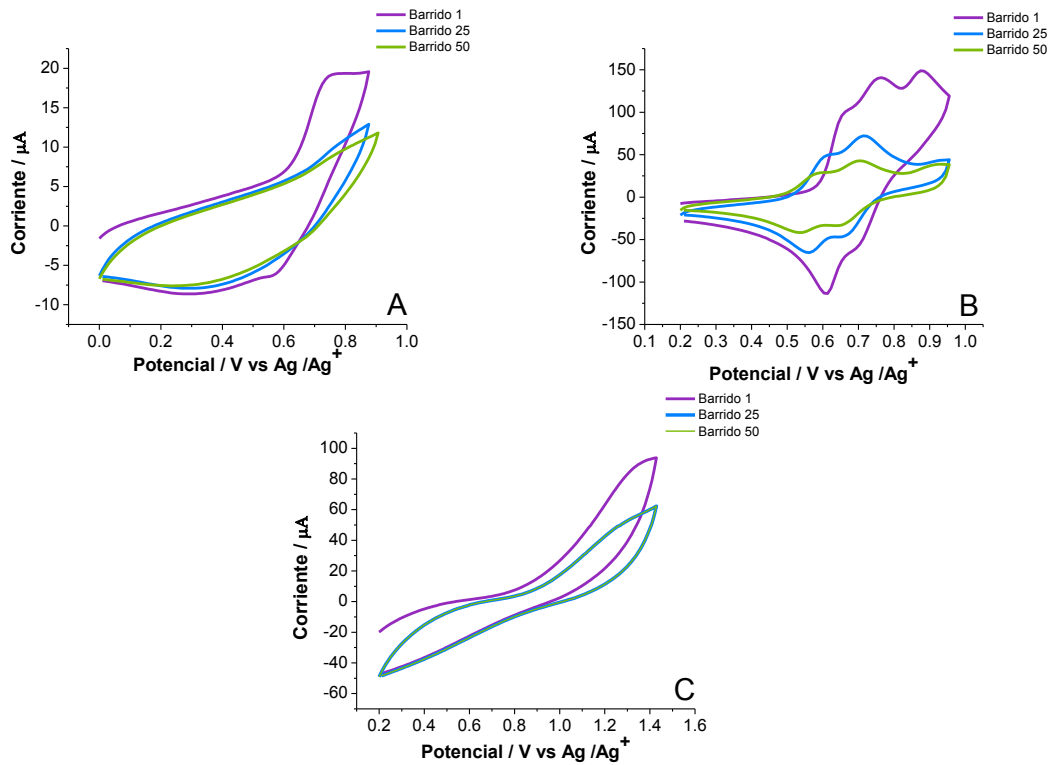


Figura B 4. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFCbz** depositadas sobre C vítreo con $E_{\lambda} = 1.2$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado, C) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

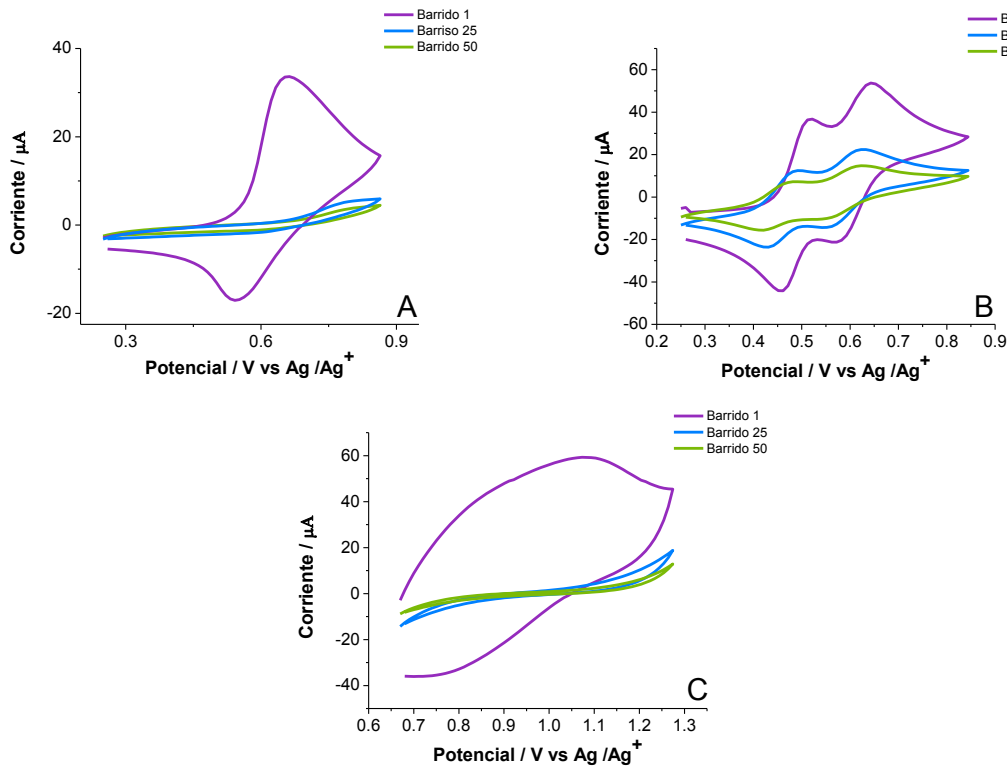


Figura B 5. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFCbz** depositadas sobre Pt con $E_{\lambda} = 1.1$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado, C) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

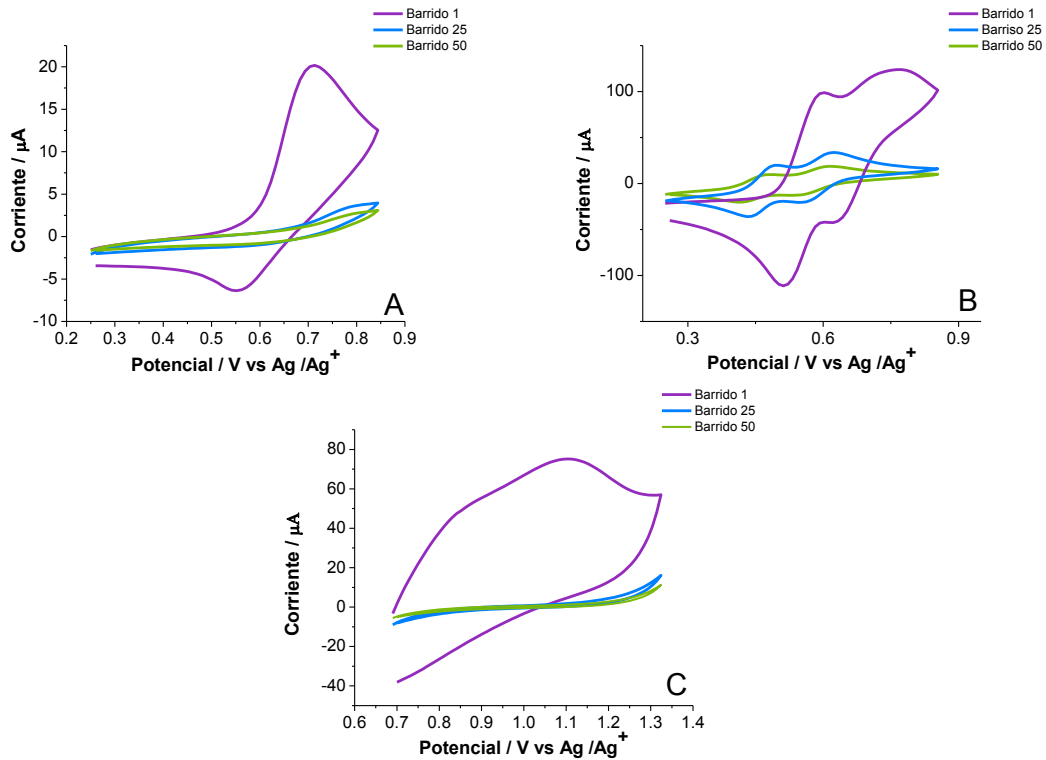


Figura B 6. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFCbz** depositadas sobre Pt con $E_{\lambda} = 1.16$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado, C) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

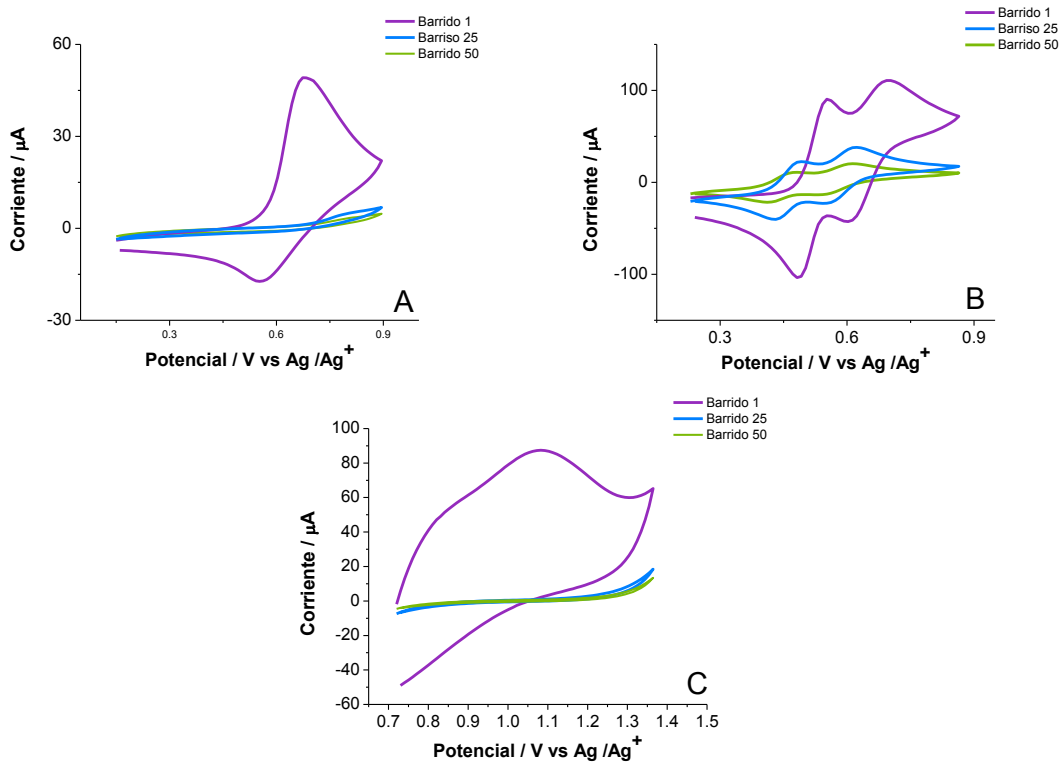


Figura B 7. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFCbz** depositadas sobre Pt con $E_{\lambda} = 1.2$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 concentrado, C) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

B.1.3. Estabilidad de las películas de PFCbz

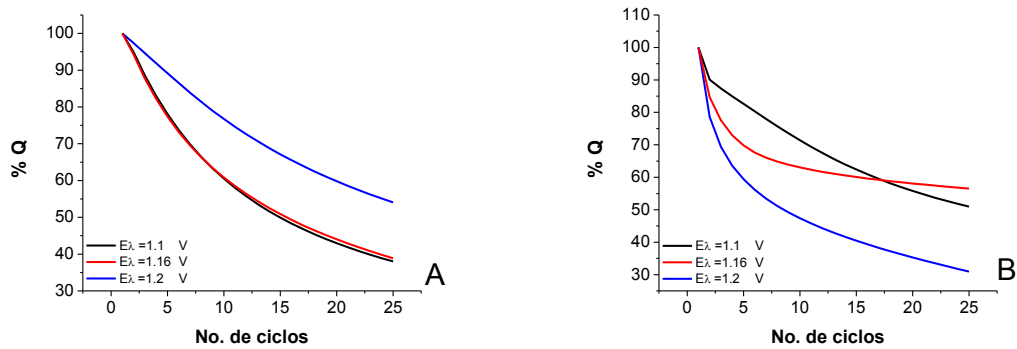


Figura B 8. Gráfico de %Q en función del número de barrido, para películas de PFCbz depositadas sobre electrodo de C vítreo. Películas preparadas en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y caracterizadas en: A) H_2SO_4 concentrado, B) Buffer pH = 7.

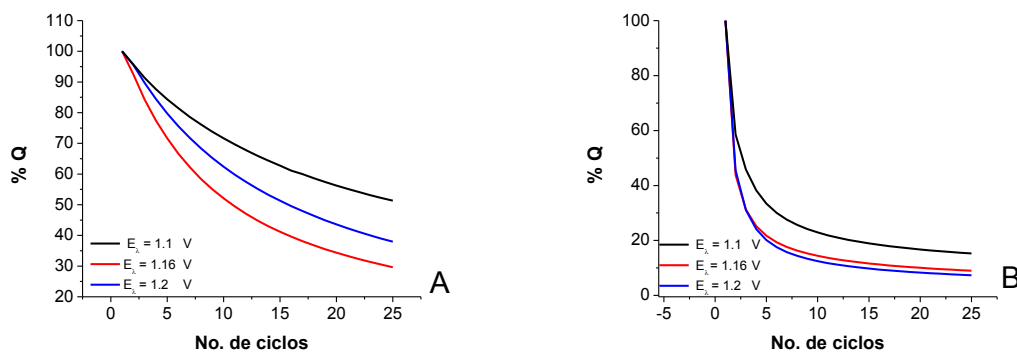


Figura B 9. Gráfico de %Q en función del número de barrido, para películas de PFCbz depositadas sobre electrodo de Pt. Películas preparadas en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y caracterizadas en: A) H_2SO_4 concentrado, B) Buffer pH = 7.

B.2. Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido para las películas de PFI_n

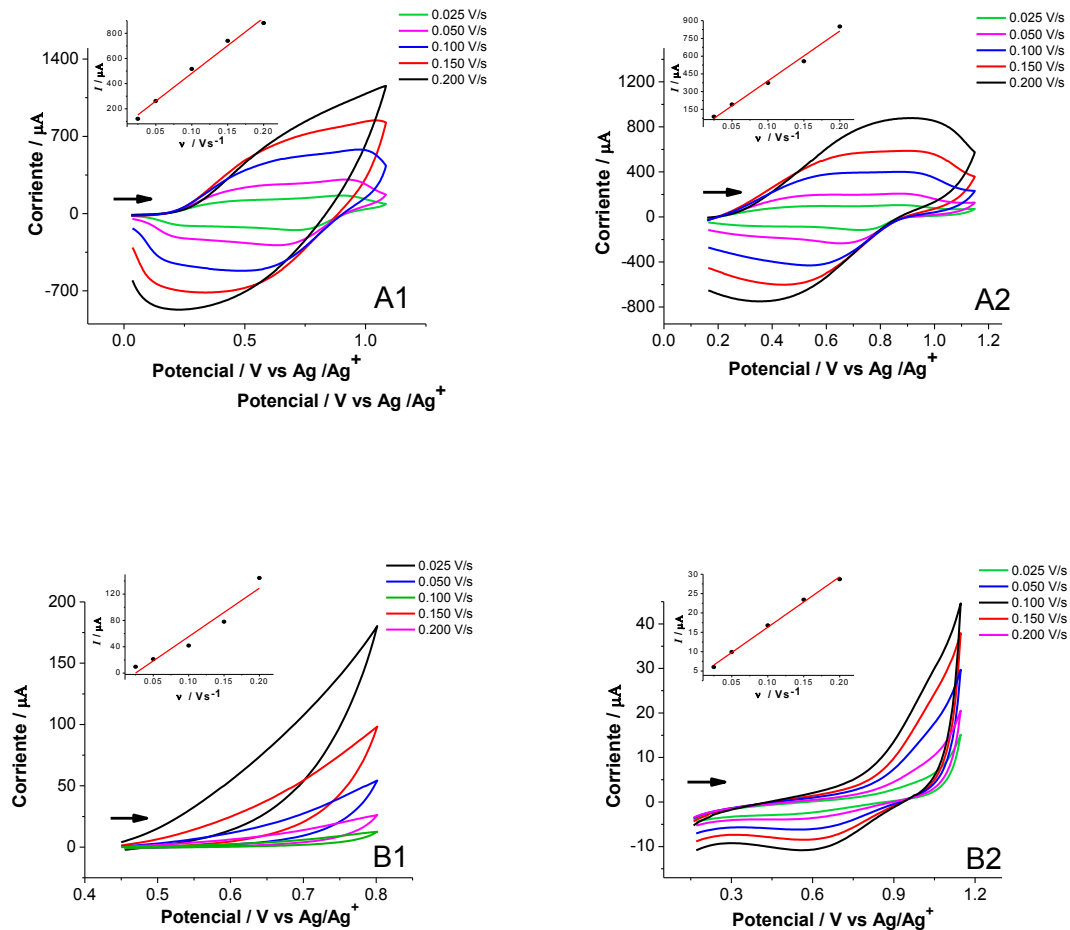


Figura B 10. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y B) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ para las películas de **PFI_n**, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.15$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v .

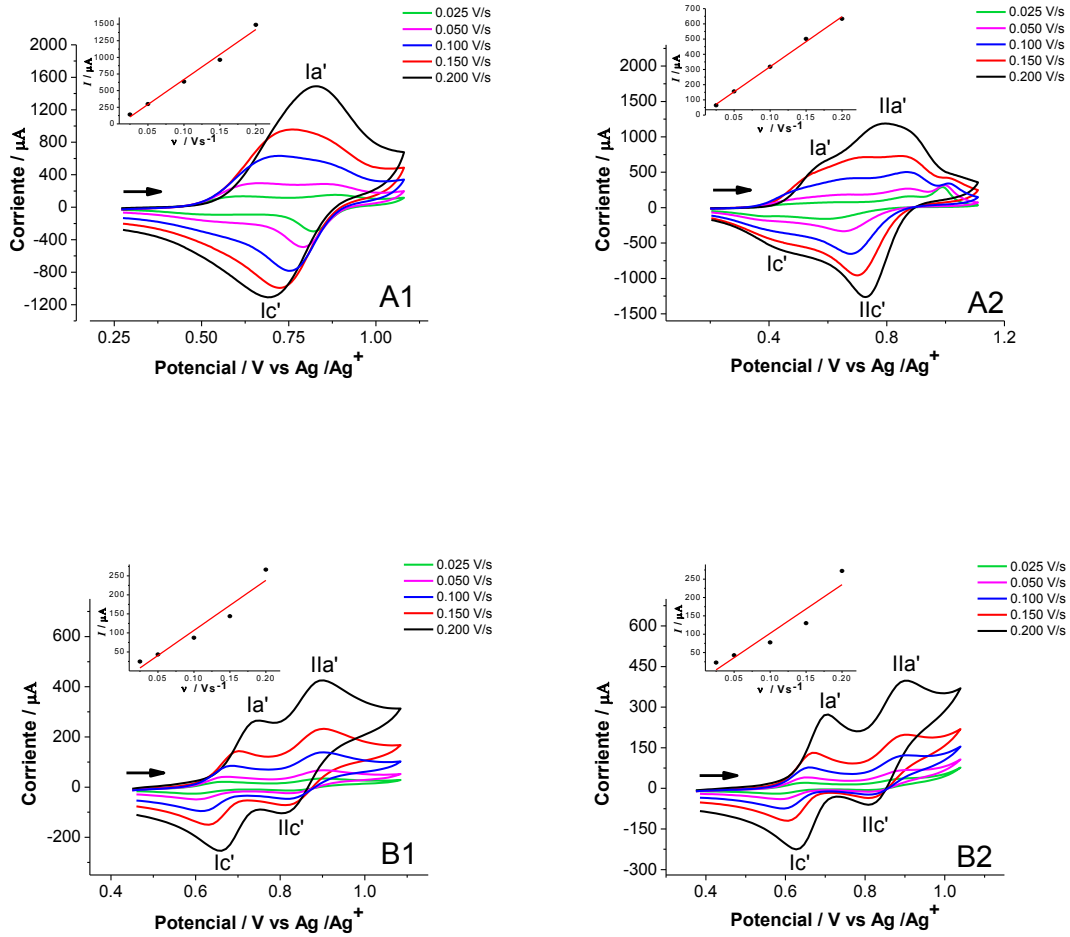


Figura B 11. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) H_2SO_4 1M y B) H_2SO_4 concentrado para las películas de **PFIIn**, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.15$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v

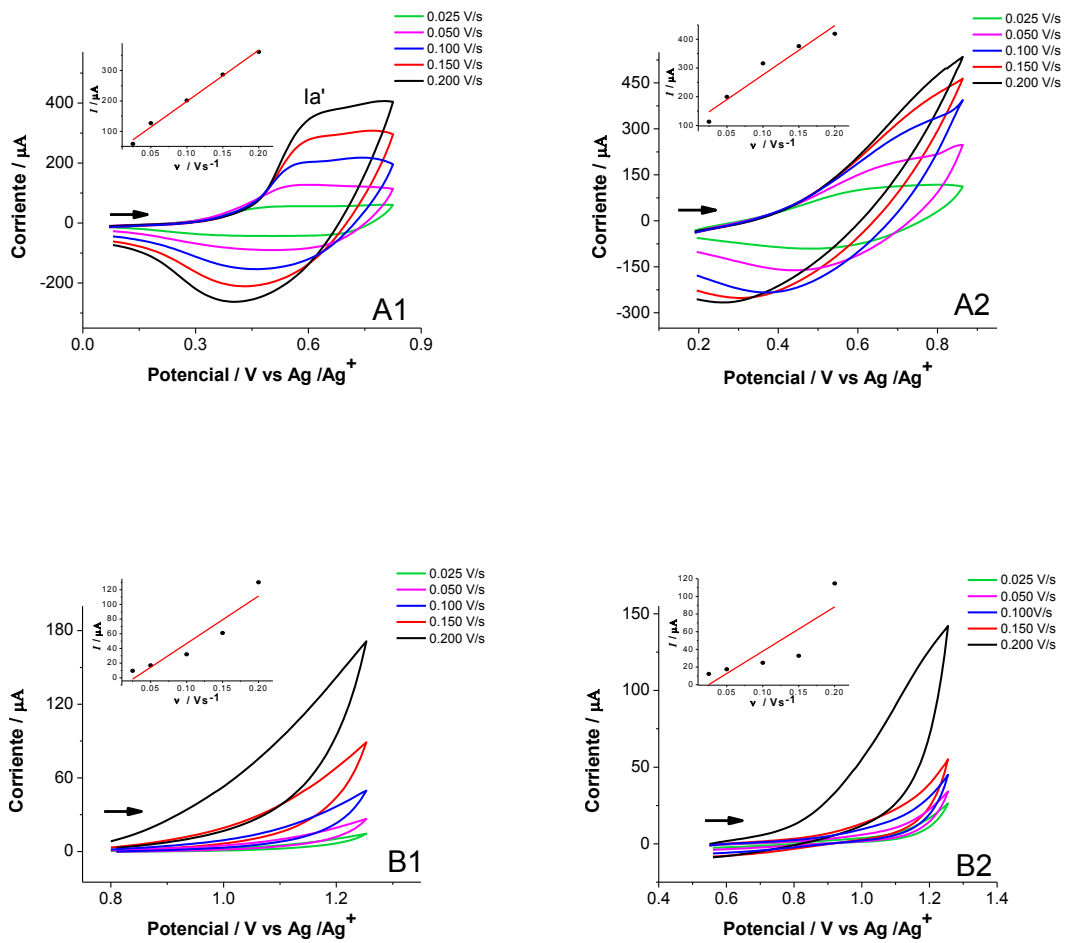


Figura B 12. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y B) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ para las películas de **PFI**n, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.3$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v .

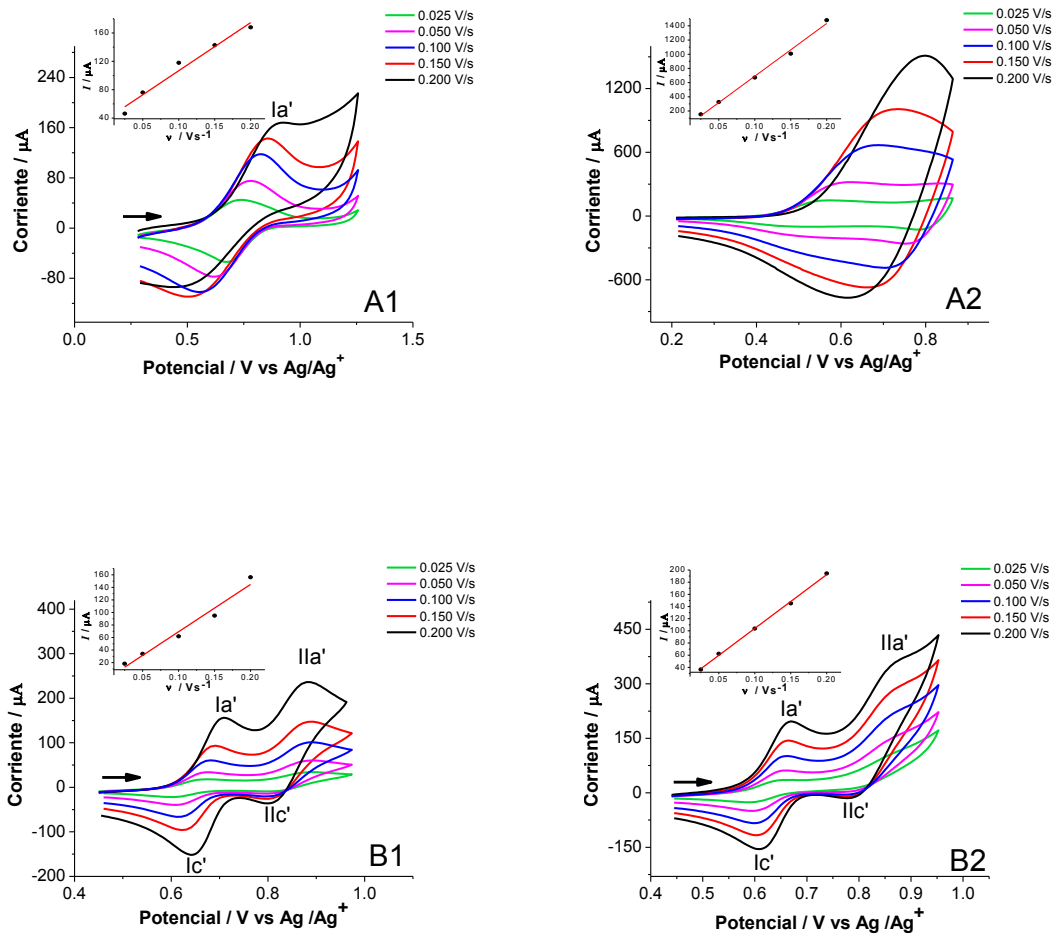


Figura B 13. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) H_2SO_4 1M, B) H_2SO_4 concentrado para las películas de **PFIIn**, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.3$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v .

B.2.1. Estabilidad de las películas de PFin ante ciclos de carga y descarga

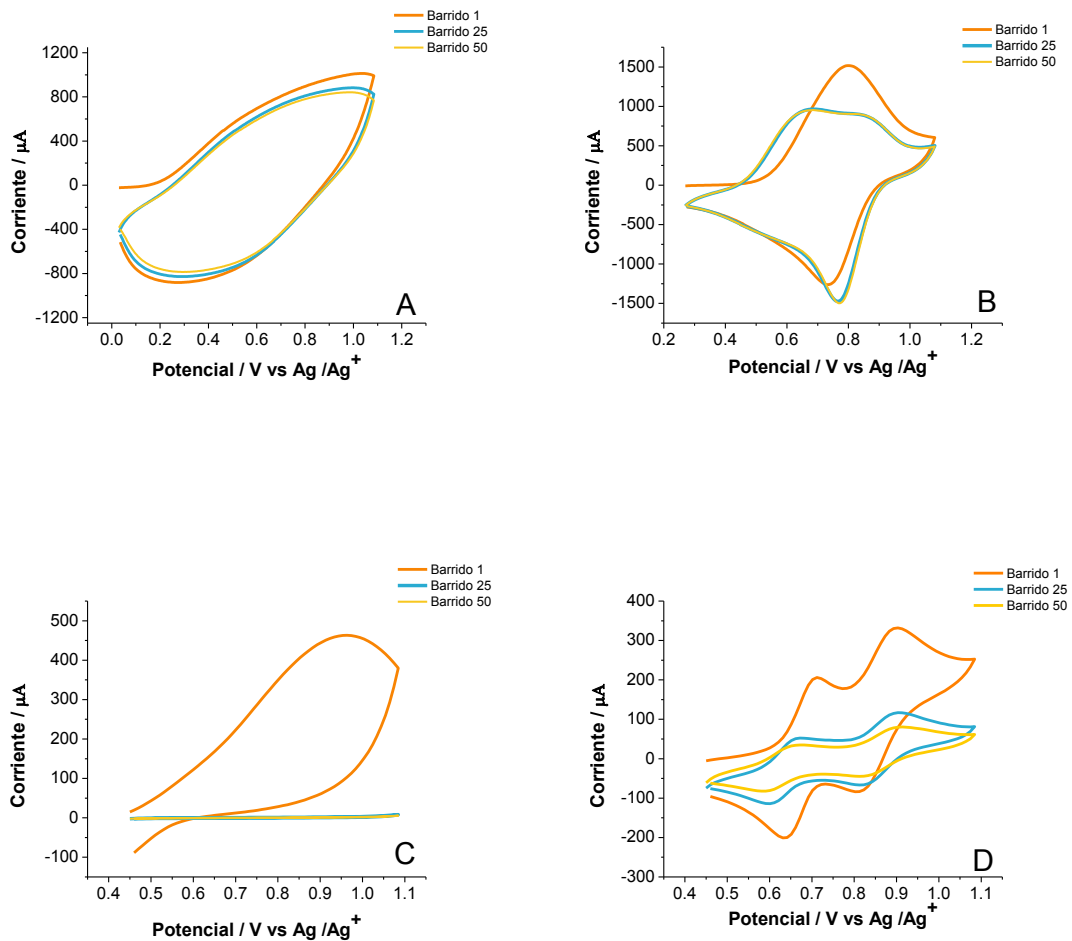


Figura B 14. Voltamperogramas cíclicos de películas de PFin depositadas sobre C vítreo con $E_{\lambda} = 1.15$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 1 M, C) H_2SO_4 concentrado, D) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

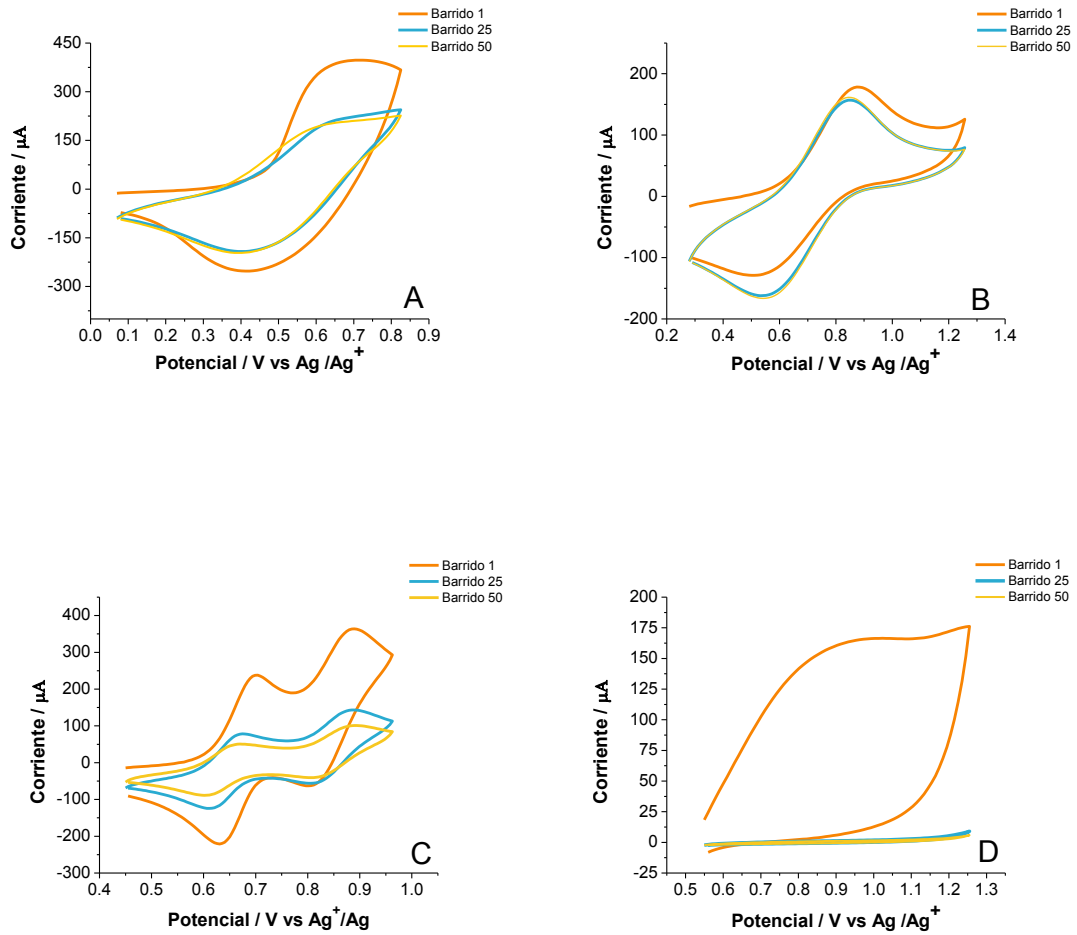


Figura B 15. Voltamperogramas cíclicos de películas de PFIIn depositadas sobre C vítreo con $E_\lambda = 1.3$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 1 M, C) H_2SO_4 concentrado, D) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

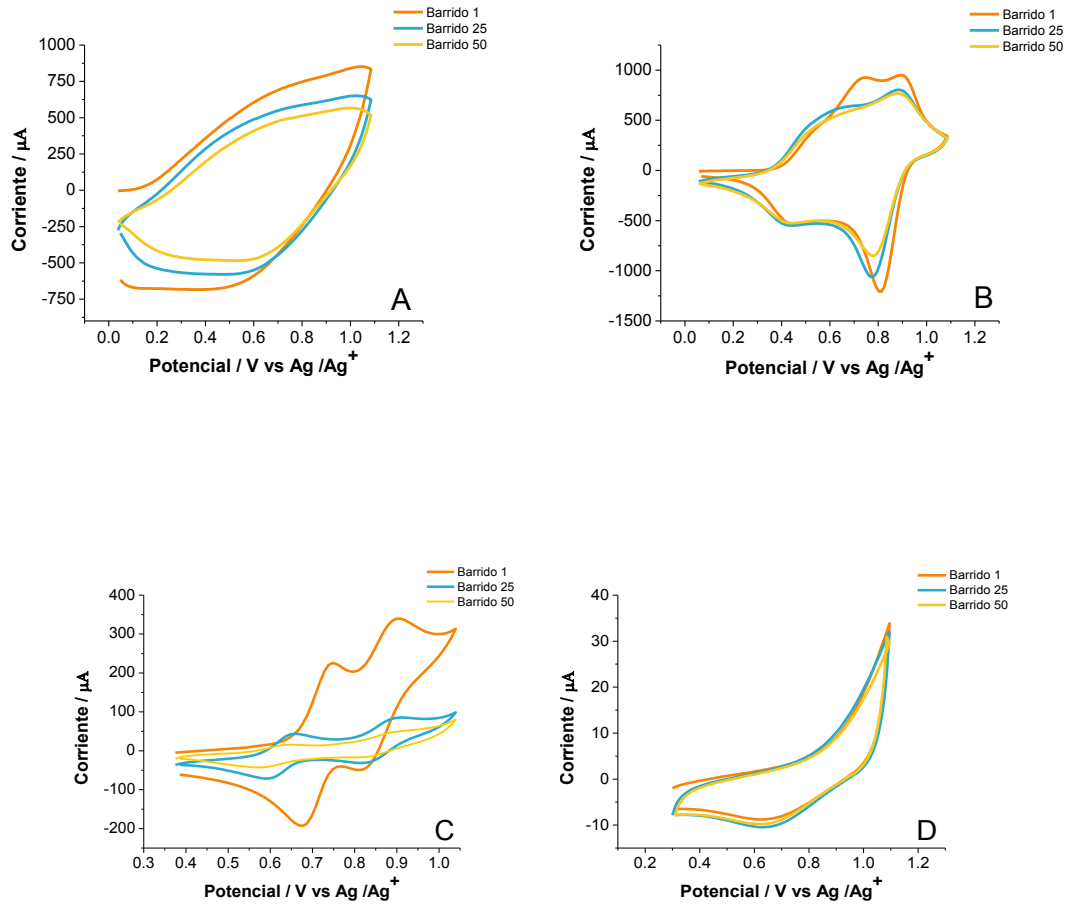


Figura B 16. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFIIn** depositadas sobre Pt con $E_{\lambda} = 1.05$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 1 M, C) H_2SO_4 concentrado, D) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

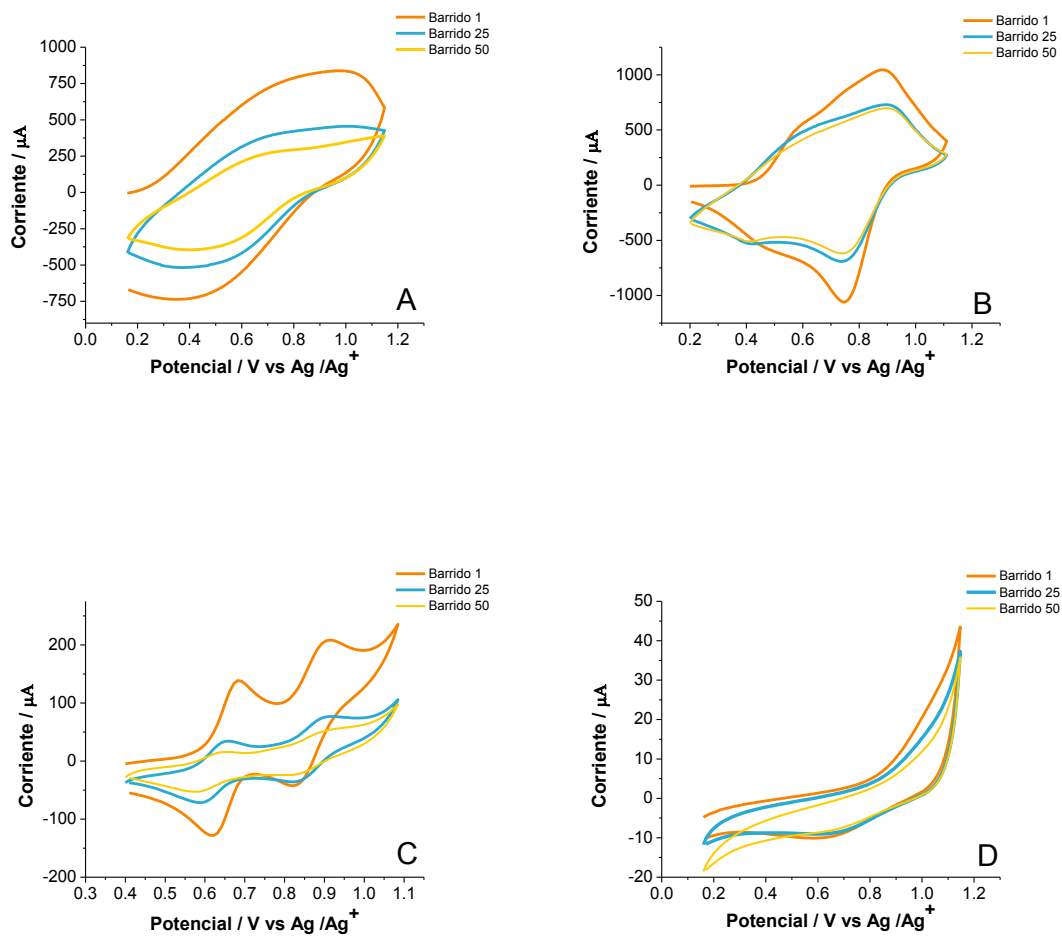


Figura B 17. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFIIn** depositadas sobre Pt con $E_\lambda = 1.15$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 1 M, C) H_2SO_4 concentrado, D) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

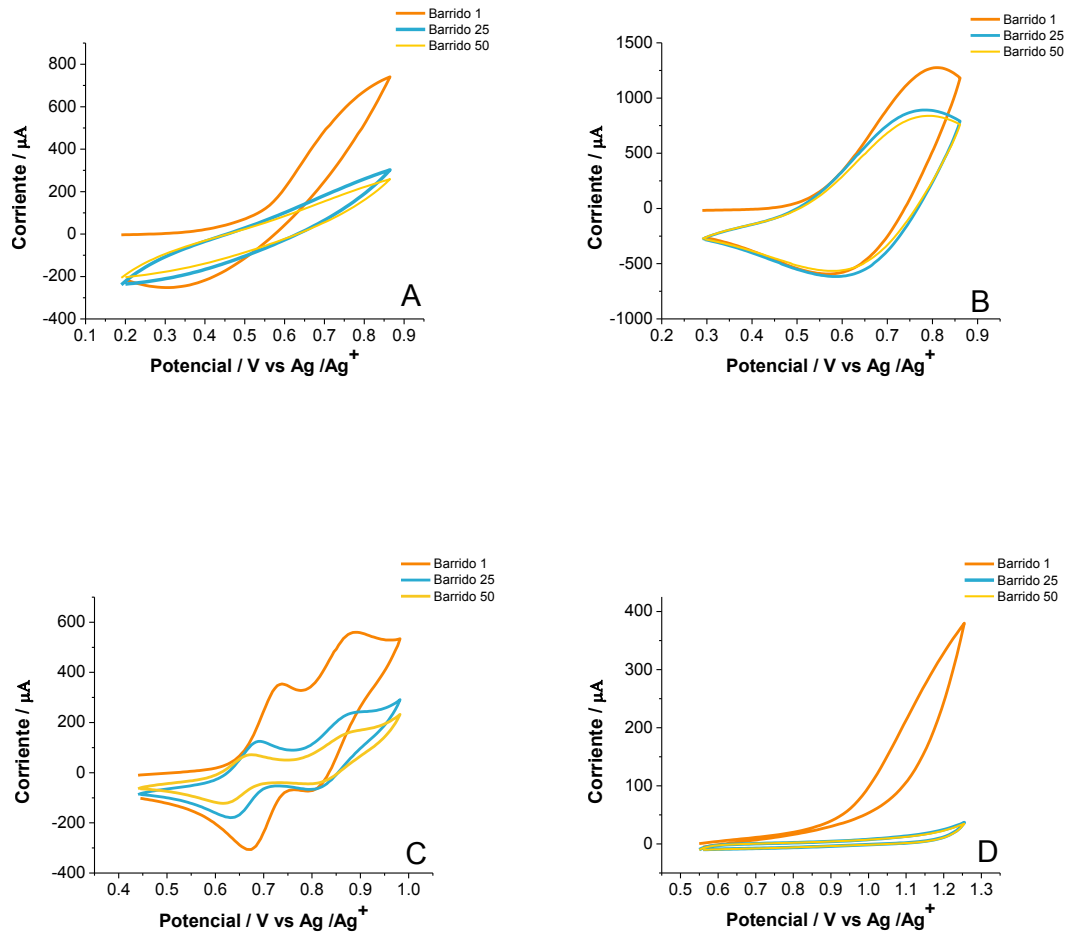


Figura B 18. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFIIn** depositadas sobre Pt con $E_\lambda = 1.3$ V, y caracterizados en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , B) H_2SO_4 1 M, C) H_2SO_4 concentrado, D) Buffer pH = 7. Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

B.2.3 Estabilidad de las películas de PFI_n

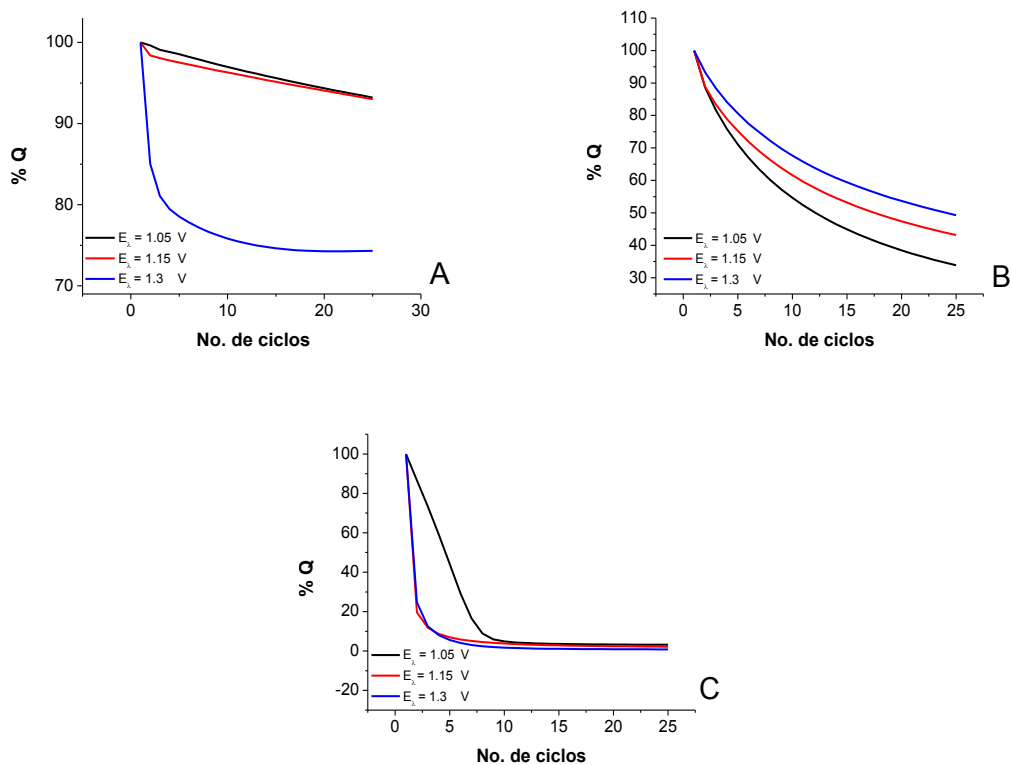


Figura B 19. Gráfico de %Q en función del número de barrido, para películas de PFI_n depositadas sobre electrodo de C vítreo. Películas preparadas en Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN y caracterizadas en: A) Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN, B) H₂SO₄ concentrado, C) Buffer pH = 7.

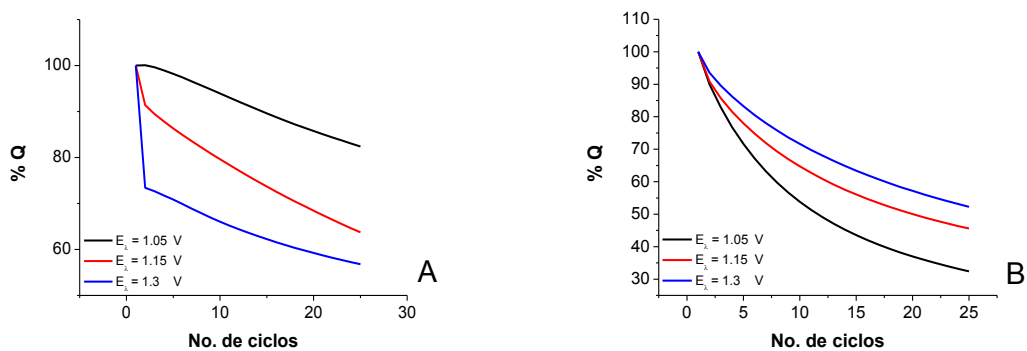


Figura B 20. Gráfico de %Q en función del número de barrido, para películas de PFI_n depositadas sobre electrodo de Pt. Películas preparadas en Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN y caracterizadas en: A) Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN y B) H₂SO₄ concentrado.

B.3. Estudio voltamperométrico por velocidades de barrido para las películas de PFBI_n

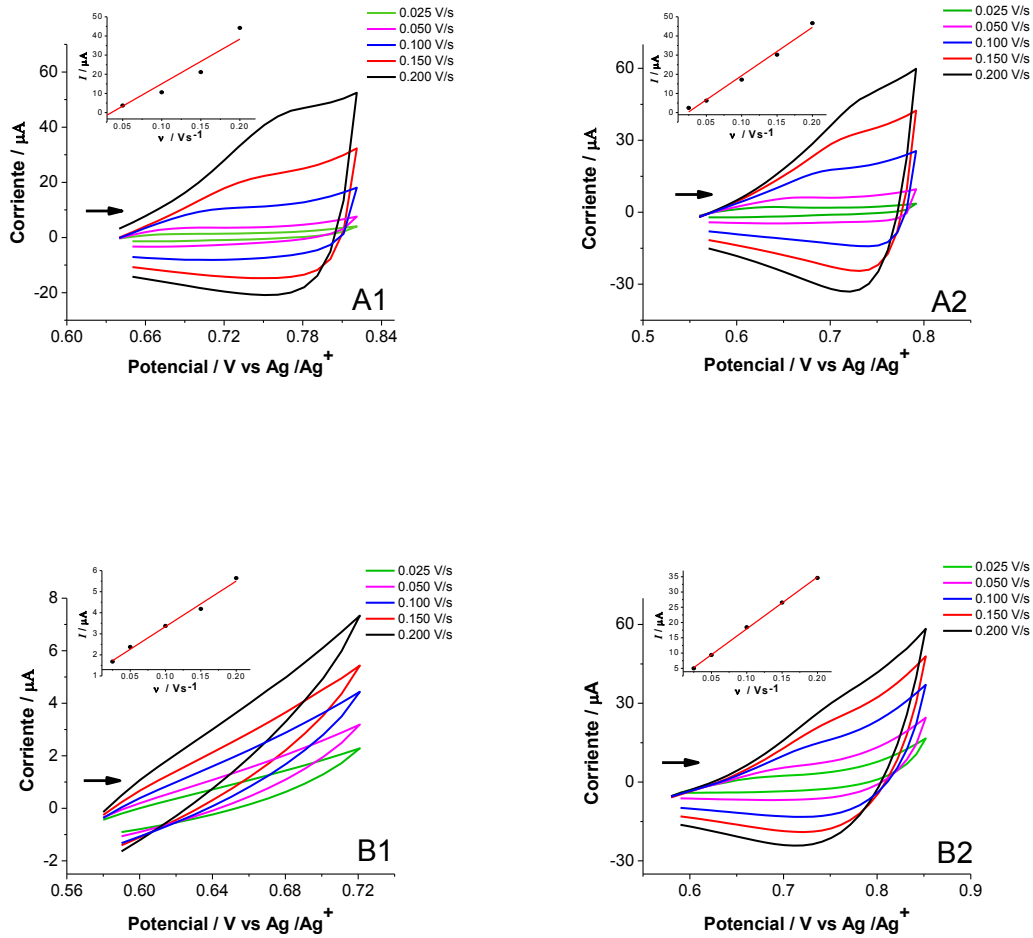


Figura B 21. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN y B) Buffer pH = 7 de H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ para las películas de PFBI_n, previamente sintetizadas a E_λ = 1.01 V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v.

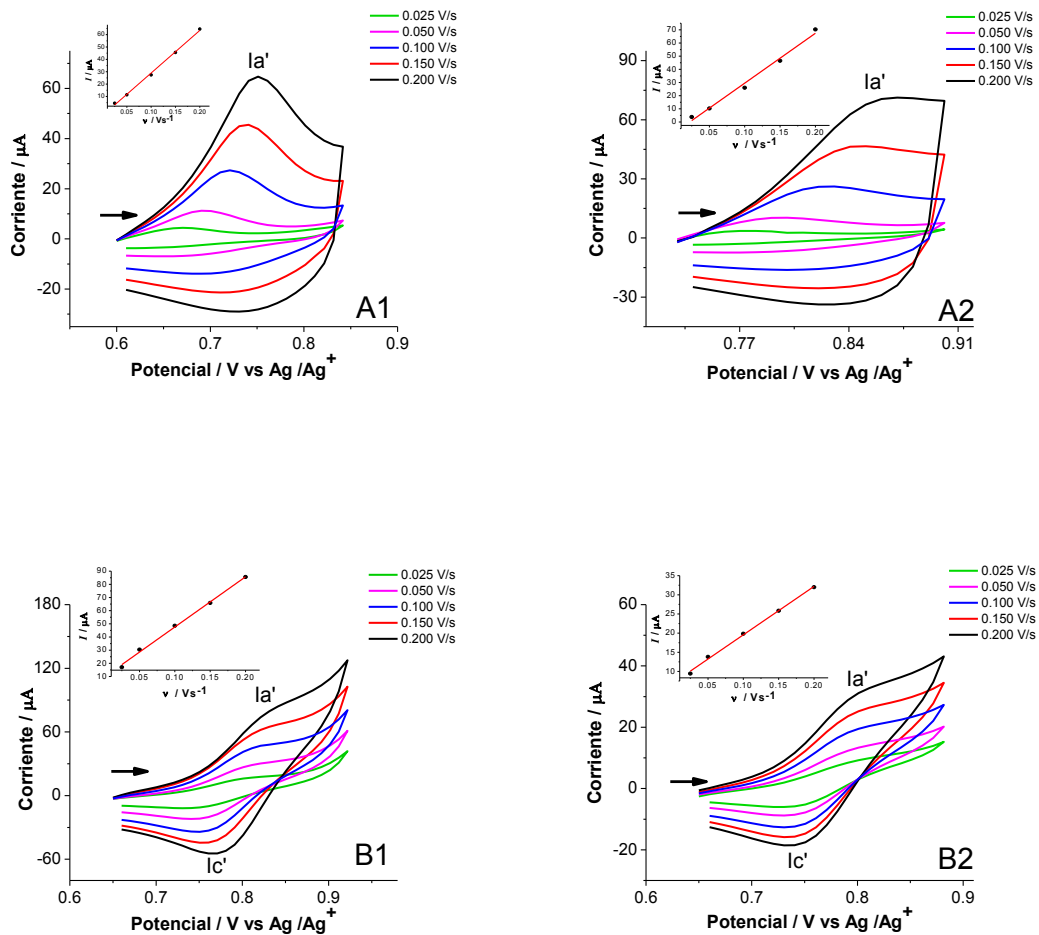


Figura B 22. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) H₂SO₄ 1 M y B) H₂SO₄ concentrado para las películas de **PFBI**n, previamente sintetizadas a $E_{\lambda} = 1.01$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs V .

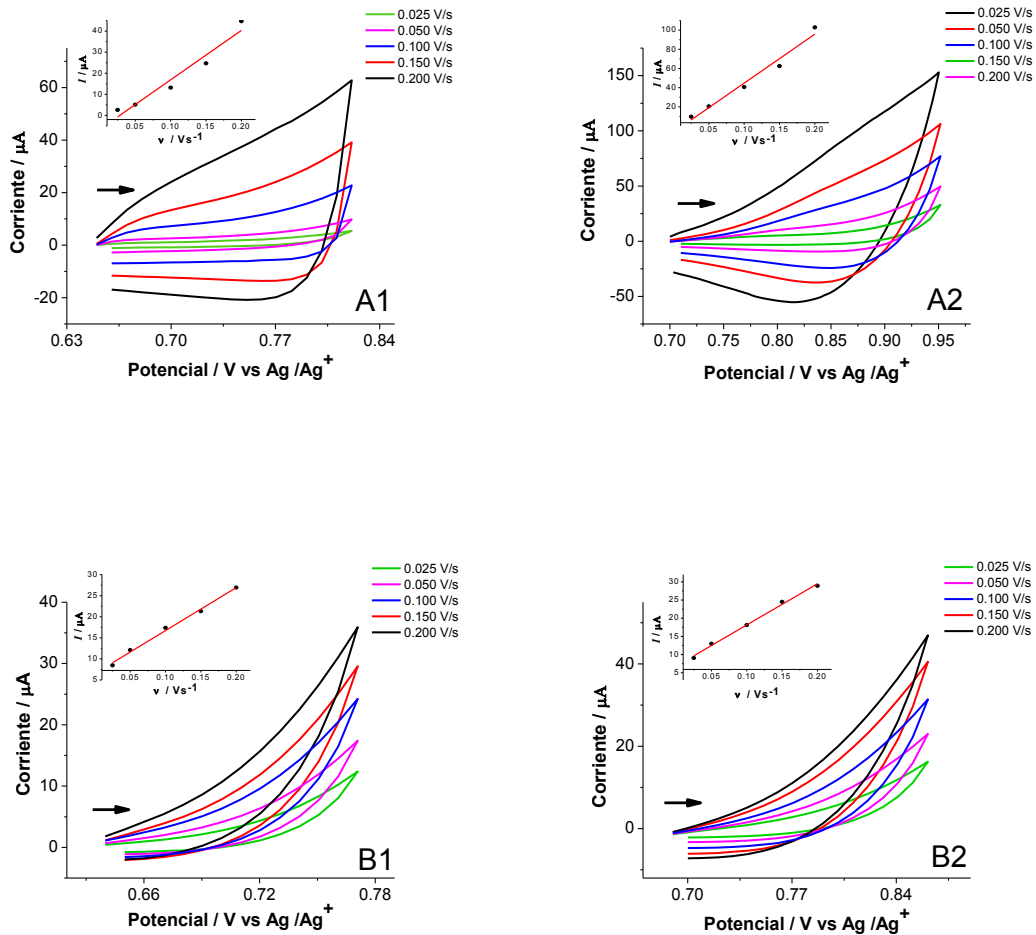


Figura B 23. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN y B) Buffer pH = 7 de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ para las películas de **PFBI**n, previamente sintetizadas a $E_\lambda = 1.12$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de I vs v .

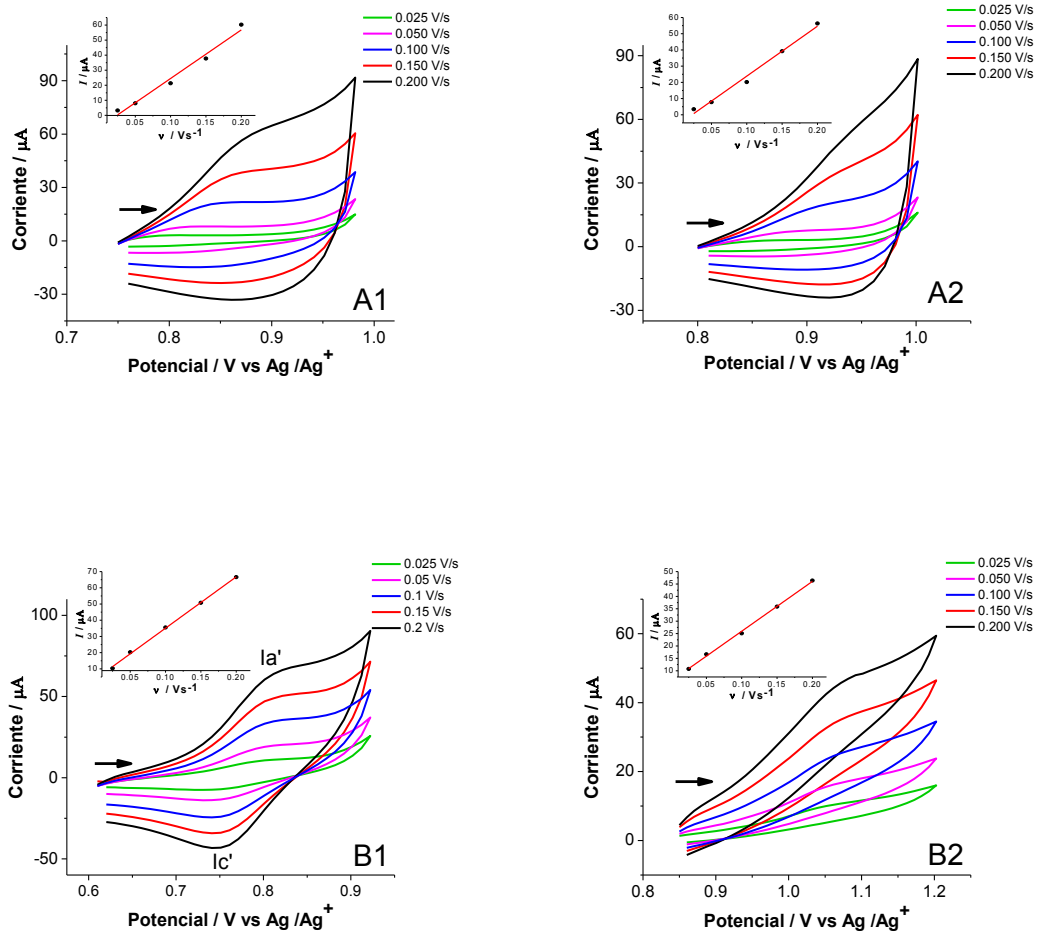


Figura B 24. Voltamperogramas cíclicos de caracterización en medios de: A) H₂SO₄ 1 M y B) H₂SO₄ concentrado para las películas de **PFBI_n**, previamente sintetizadas a $E_{\lambda} = 1.12$ V y depositadas sobre electrodos de: 1) C vítreo y 2) Pt. Insertos: Gráficos de *I* vs *V*.

B.3.1. Estabilidad de las películas de PFBI_n ante ciclos de carga y descarga

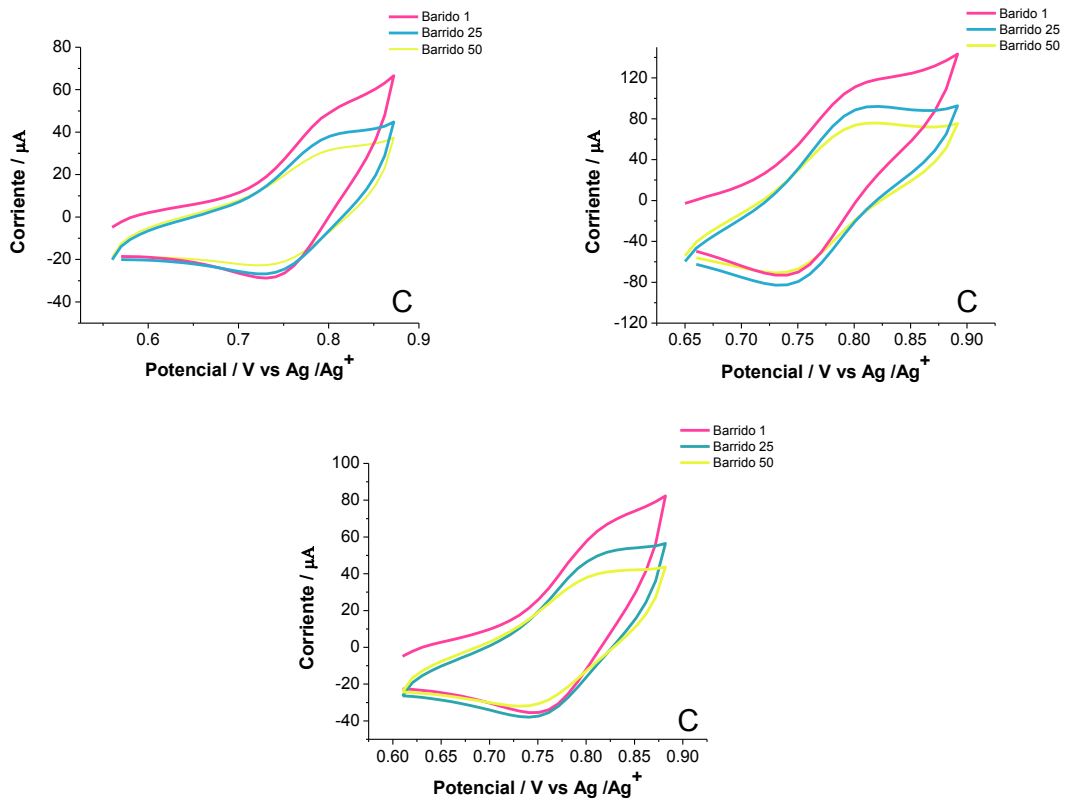


Figura B 25. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PFBI_n** sintetizado sobre C vítreo con A) $E_{\lambda} = 0.97$ V, B) 1.01 V y C) 1.12 V sobre C vítreo; y empleando como medio electrolítico H_2SO_4 concentrado