

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“PELÍCULAS CONDUCTORAS DE POLIPIRROL  
MODIFICADAS CON COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE  
RODIO PARA SU APLICACIÓN A LA ELECTRO-  
REGENERACIÓN DEL COFACTOR ENZIMÁTICO NAD(P)H”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ALEJANDRO ROJANO MORAL



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.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Bernardo A. Frontana Uribe.

Este trabajo se presentó en:

**“Simposio Interno del Instituto de Química 2004”**  
(Instituto de Química, UNAM, 08-11 de marzo de 2004)

**“XIX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica”**  
(UASLP, San Luis Potosí, S. L. P., 24-28 de mayo de 2004)

**“IV Simposio Interinstitucional de Electroquímica Molecular”**  
(Instituto de Química, UNAM, 15-16 de julio de 2004)

#### AGRADECIMIENTOS:

A la UNAM por la formación que me ha dado en todos estos años de estancia en sus instalaciones.

Al CONACYT y a la DGEP por haberme otorgado beca durante mis estudios de maestría.

# Índice

	Pag.
<b>Índice</b>	1
<b>Abreviaturas</b>	4
<b>Resumen</b>	7
<b>Abstract</b>	8
<b>Introducción</b>	9
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	10
1.1. Síntesis rédox enzimáticas	11
1.2. NADH y su regeneración	12
1.3. Reducción catódica directa de NAD <sup>+</sup>	13
1.4. Acuo(2,2'-bipiridina)(pentametilciclopentadienil)rodio, [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	14
1.4.1. Propiedades del [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	16
1.4.2. Mecanismo de reducción de NAD(P) <sup>+</sup> con [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	16
1.4.3. Actividad de [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> en función del pH	18
1.4.4. Actividad de [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> en función de las especies nucleofílicas en disolución	19
1.4.5. Influencia del oxígeno molecular en la regeneración de la coenzima.	20
1.4.6. Ventajas del [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	20
1.4.7. Desventajas del [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	20
1.5. Electrodo de polipirrol modificados con [Rh <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(Bpy)H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	21
1.6. Películas de polipirrol	22
1.6.1. Propiedades del polipirrol	22
1.6.2. Conductividad en polipirrol	24
1.6.3. Mecanismo de electropolimerización	25

---

1.6.4. Técnicas de electropolimerización de pirrol	28
1.6.5. Efecto de las condiciones experimentales sobre el polipirrol	31
1.6.6. Efecto del sustituyente sobre el polipirrol	34
1.6.7. Ventajas del polipirrol	35
1.7. Copolimerización del pirrol	35
1.8. Referencias del capítulo	37
<b>Hipótesis</b>	41
<b>Objetivos</b>	42
<b>Análisis de resultados</b>	44
<b>Capítulo 2. Estudios electroquímicos</b>	45
2.1. Estudio de los ligantes	47
2.1.1. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridina ( <b>4Bpy</b> )	47
2.1.2. 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridina ( <b>5Bpy</b> )	47
2.1.3. 4-(4-pirrol-1-il-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina ( <b>4Bpy-4-Py</b> )	48
2.1.4. 4-(5-pirrol-1-il-pentil)-4'-metil-2,2'-bipiridina ( <b>4Bpy-5-Py</b> )	49
2.1.5. 5-(5-pirrol-1-il-pentil)-5'-metil-2,2'-bipiridina ( <b>5Bpy-5-Py</b> )	50
2.2. Estudio de los complejos de rodio	52
2.2.1. Complejo $[Rh(4Bpy)(C_5Me_5)Cl]Cl$ ( <b>6</b> )	53
2.2.2. Complejo $[Rh(5Bpy)(C_5Me_5)Cl]Cl$ ( <b>7</b> )	55
2.2.3. Complejo $[Rh(4Bpy-4-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$ ( <b>8</b> )	57
2.2.4. Complejo $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$ ( <b>9</b> )	60
2.2.5. Complejo $[Rh(5Bpy-5-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$ ( <b>10</b> )	62
2.3. Conclusiones	66
2.4. Referencias del capítulo	66
<b>Capítulo 3. Electropolimerizaciones</b>	68
3.1. Electropolimerizaciones en acetonitrilo	68
3.1.1. 4-(5-pirrol-1-il-pentil)-4'-metil-2,2'-bipiridina ( <b>4Bpy-5-Py</b> )	68
3.1.2. Complejo $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$ ( <b>9</b> )	69
3.2. Electropolimerizaciones en agua	71
3.2.1. Complejo $[Rh(4Bpy-4-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ ( <b>8-H<sub>2</sub>O</b> )	71
3.2.2. Complejo $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ ( <b>9-H<sub>2</sub>O</b> )	74
3.2.3. Complejo $[Rh(5Bpy-5-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ ( <b>10-H<sub>2</sub>O</b> )	77
3.3. Conclusiones	79
3.4. Referencias del capítulo	79

---

<b>Capítulo 4. Electro-reducciones</b>	81
4.1. Reducciones con los complejos en disolución acuosa	82
4.1.1. Complejo $[Rh(4Bpy)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ ( <b>6-H<sub>2</sub>O</b> )	82
4.1.1.1. Reducción de nicotinamida (NA)	82
4.1.1.2. Reducción de NADP <sup>+</sup>	84
4.1.2. Complejo $[Rh(5Bpy)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ ( <b>7-H<sub>2</sub>O</b> )	85
4.1.2.1. Reducción de nicotinamida (NA)	85
4.1.2.2. Reducción de NADP <sup>+</sup>	86
4.2. Reducciones sobre electrodos modificados	87
4.2.1. Reducción de NADP <sup>+</sup> sobre <i>poli-[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy-4-Py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup></i> ( <b>poli-8-H<sub>2</sub>O</b> )	88
4.3. Conclusiones	90
4.4. Referencias del capítulo	90
<b>Capítulo 5. Electrocopolimerizaciones en acetonitrilo</b>	91
5.1. Copolimerizaciones variando la proporción de 4Bpy-5-Py y pirrol	91
5.2. Conclusiones	100
5.3. Referencias del capítulo	101
Conclusiones generales	102
Perspectivas	103
<b>Capítulo 6. Parte experimental</b>	105
6.1. Reactivos	106
6.2. Técnicas utilizadas	106
6.2.1. Técnicas espectroscópicas y de análisis	106
6.2.2. Técnicas electroquímicas	107
6.3. Síntesis y caracterización de productos	107
6.3.1. 1-(3-bromopropan-1-il)pirrol ( <b>1</b> ) y 1-(4-bromobutan-1-il)pirrol ( <b>2</b> )	107
6.3.2. 4-(4-pirrol-1-il-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (4Bpy-4-Py) ( <b>3</b> ), 4-(5-pirrol-1-il-pentil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (4Bpy-5-Py) ( <b>4</b> ) y 5-(5-pirrol-1-il-pentil)-5'-metil-2,2'-bipiridina (5Bpy-5-Py) ( <b>5</b> ).	108
6.3.3. $[Rh(C_5Me_5)(4Bpy)Cl]Cl$ ( <b>6</b> ) y $[Rh(C_5Me_5)(5Bpy)Cl]Cl$ ( <b>7</b> ) $[Rh(C_5Me_5)(4Bpy-4-Py)Cl]Cl$ ( <b>8</b> ), $[Rh(C_5Me_5)(4Bpy-5-Py)Cl]Cl$ ( <b>9</b> ) y $[Rh(C_5Me_5)(5Bpy-5-Py)Cl]Cl$ ( <b>10</b> )	109
6.4. Referencias del capítulo	111

## Abreviaturas

<i>A</i>	Área
Å	Angstrom ( $10^{-10}$ metros)
<i>ac</i>	Especie en disolución acuosa
Bpy	Bipiridina
Bu	Butilo
C	Coulombios
<i>C</i>	Concentración
°C	Grados Celsius
$C_{x=0}$	Concentración al electrodo
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CE	Contraelectrodo
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	Ciclopentadienilo
cm	Centímetro
<i>D</i>	Coefficiente de difusión
d	Doblete
dd	Doble de doble
D-LDH	Enzima D-lactato deshidrogenasa
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
<i>E</i>	Potencial
e <sup>-</sup>	Electrón
E(CE) <sub>n</sub>	Mecanismo electroquímico-(químico-electroquímico)...n veces,
ECS	Electrodo de calomel saturado
<i>E<sub>f</sub></i>	Potencial final
EI	Electrodo indicador
<i>E<sub>i</sub></i>	Potencial inicial
EM	Espectrometría de masas
<i>E<sub>ox</sub></i>	Potencial de oxidación
<i>E<sub>pa</sub></i>	Potencial de pico anódico
<i>E<sub>pc</sub></i>	Potencial de pico catódico
EQCM	Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (electrochemical quartz crystal microbalance)
ER	Electrodo de referencia
Et	Etilo
Et <sub>2</sub> O	Éter
<i>E<sub>λ</sub></i>	Potencial de inversión de barrido
<i>E<sub>1/2</sub></i>	Potencial de media onda
<i>F</i>	Faraday

---

FAB <sup>+</sup>	Bombardeo rápido de átomos (fast atom bombardment) con detección de iones positivos
FAD	Cofactor enzimático flavina adenina dinucleótido
FDH	Enzima formiato deshidrogenasa
FMN	Cofactor enzimático flavina mononucleótido
g	Gramo
HMPA	Hexametilfosforamida
Hz	Hertzios
I	Corriente (eléctrica)
IE <sup>+</sup>	Impacto electrónico con detección de iones positivos
I <sub>p</sub>	Corriente de pico
I <sub>pa</sub>	Corriente de pico anódico
I <sub>pc</sub>	Corriente de pico catódico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento magnético
K <sub>M</sub>	Constante de Michaelis
<i>k</i>	Constante de velocidad de reacción
LDA	Diisopropilamiduro de litio
M	Molar
m	Multiplete
MeCN	Acetonitrilo
mA	Miliamperio
MHz	Megahertzios
mL	Mililitro
mM	Milimolar
mmol	Milimoles
mV	Milivoltio
<i>m/z</i>	Relación masa carga
NA	Nicotinamida
NAD(P) <sup>+</sup>	Cofactor enzimático nicotinamida adenina dinucleótido (fosfato) forma oxidada
NAD(P)H	Cofactor enzimático nicotinamida adenina dinucleótido (fosfato) forma reducida
ppm	Partes por millón
Py	Pirrol
Py*	Pirrol N-sustituido
PPy	Polipirrol
q	Quinteto
Q <sub>ox</sub>	Carga de oxidación
Q <sub>red</sub>	Carga de reducción
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protones
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
<i>s</i>	Especie depositada sobre la superficie del electrodo
s	(1) Singulete, (2) Segundo
T	Temperatura
t	Triplete
<i>t</i>	Tiempo
<i>t</i> <sub>1/2</sub>	Tiempo de vida media
TBAP	Perclorato de tetrabutilamonio
Terpy	Terpiridina

---

---

THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
V	Voltios
v	Velocidad de barrido de potencial
VC	Voltamperometría cíclica
x	Distancia
$\alpha$	Coefficiente de transferencia
$\Gamma_0$	Concentración superficial
$\Delta E_p$	Diferencia de potencial de picos anódico y catódico
$\delta$	Desplazamiento químico
$\mu$	Capa de reacción
$\mu A$	Microamperios
$\mu C$	Microcoulombios
$\Omega$	Ohms

## Resumen

Los complejos de rodio del tipo acu(2,2'-bipiridina)(pentametilciclopentadienil)rodio(III),  $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , son catalizadores redox altamente selectivos para la regeneración electroquímica indirecta de 1,4-NAD(P)H. Sin embargo, su recuperación en disolución es un problema aún no resuelto, por lo que en este trabajo se prepararon películas de polipirrol con el complejo unido directamente a ellas. Para ello, se llevó a cabo la modificación de unidades de pirrol con el ligante bipiridina unido covalentemente a él mediante cadenas alifáticas. En estos pirroles modificados se varió el tamaño de la cadena y la geometría de la bipiridina y posteriormente se formaron los complejos de rodio(III). Se hicieron estudios electroquímicos de cada uno de los ligantes y de los complejos y, con base en éstos, se llevaron a cabo las electropolimerizaciones en disolución acuosa. Se estudió la influencia que tienen el tamaño de la cadena alifática y la geometría de la bipiridina en las electropolimerizaciones y en el desempeño electroquímico de las películas de polipirrol. La película con las mejores características se utilizó para hacer ensayos de electro-reducción de  $\text{NADP}^+$ . Finalmente se llevó a cabo la copolimerización electroquímica en acetonitrilo de pirrol N-sustituido y pirrol en diferentes concentraciones y se estudiaron algunos de los factores que la afectan.

## Abstract

The rhodium complexes of the type aquo(2,2'-bipyridine)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III),  $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , are highly selective redox catalysts for the indirect electrochemical regeneration of 1,4-NAD(P)H. However, its recovery from the solution is a problem not solved yet. For that reason, in this work polypyrrole films with the complex directly united to them were prepared. In order to get it, modification of pyrrole units with the ligand bipyridine united covalently to it throughout aliphatic chains was carried out. In these modified pyrroles, the size of the chain and the geometry of the bipyridine were varied and the rhodium(III) complexes were obtained. Electrochemical studies of each one of the ligands and of their respective complexes were made. With these basis, the electropolymerizations in aqueous solution were carried out. The size of the aliphatic chain and the bipyridine geometry influence on the electropolymerizations and on the electrochemical performance of the polypyrrole films were studied. The film with the best characteristics was used to carry out  $\text{NADP}^+$  electroreduction tests. Finally, the electrochemical copolymerization in acetonitrile of N-substituted pyrrole and pyrrole in several concentrations was carried out and some of the factors that affect this process were studied.

# Introducción

La necesidad en química orgánica de utilizar nuevas rutas de síntesis más eficientes y poco contaminantes, ha hecho que la electroquímica orgánica sea una buena opción para dicho problema.

Otro de los problemas a resolver en síntesis orgánica es el control de los centros quirales que surgen durante una ruta sintética y que sólo las enzimas pueden catalizar. Sin embargo, éstas tienen la necesidad de regenerar continuamente las coenzimas que las mantienen activas. Las síntesis electroenzimáticas surgen como una solución alternativa a la necesidad de regenerar estas coenzimas, mediante una transferencia electrónica del electrodo.

La regeneración del NAD(P)H o el FAD(P)H no es posible hacerla directamente sobre el electrodo debido a que el alto potencial eléctrico que requieren, provoca la aparición de isómeros y dímeros de la coenzima. El uso del mediador electroquímico (2,2'-bipirina)(pentametilciclopentadienil)rodio ha probado ser una manera eficiente de regenerar a éste último, por no necesitar un sistema enzimático de regeneración del cofactor, lo que facilita el proceso empleando solo un sistema enzimático para transformar la molécula de interés a un compuesto con actividad óptica con una gran eficiencia y selectividad.

Para lograr que sea rentable esta metodología en síntesis orgánica, los principales problemas por resolver son la recuperación y optimización de estos costosos mediadores. Una alternativa para resolver la recuperación del catalizador consiste en fabricar un electrodo con el catalizador directamente unido a él, con lo que se evitaría la pérdida del catalizador. En este sentido las películas de polipirrol, por su facilidad de obtención, estabilidad, reproducibilidad y por su característica conductora, son una opción muy atractiva para obtener electrodos modificados con dicho mediador y que puedan aplicarse para el fin mencionado.

---

# Antecedentes

---

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Síntesis rédox enzimáticas

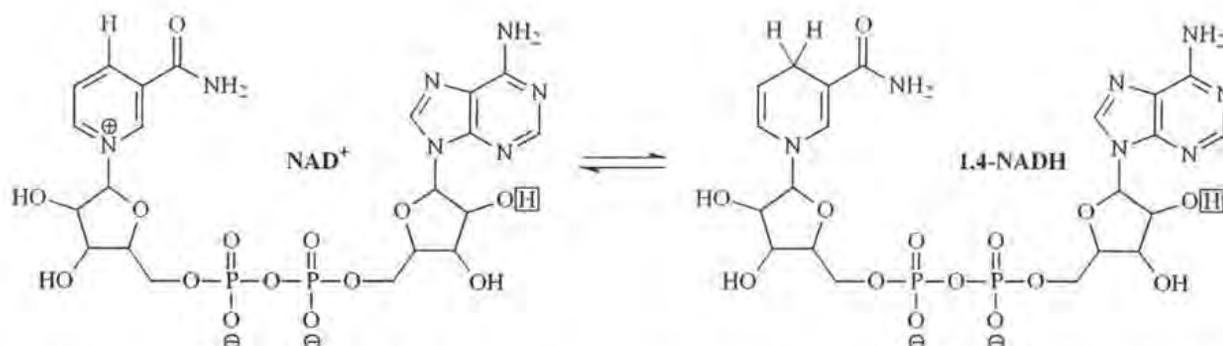
El uso de metodologías ecológicas para la transformación de moléculas es hoy en día una necesidad que la industria química tiene que tomar en cuenta al proponer nuevas rutas de síntesis, más eficientes y menos contaminantes. La electroquímica orgánica se muestra como una de las posibles soluciones a este problema, ya que una amplia variedad de reacciones de todas las áreas de la química orgánica pueden llevarse a cabo mediante métodos electroquímicos. Un aspecto importante de las metodologías electroquímicas, es el hecho de que es una técnica amiga del ambiente, pues satisface su protección preventiva debido a que usa al electrón como reactivo.<sup>(1)</sup>

Otro problema importante por resolver, y al que se enfrenta la industria química fina y farmacéutica, es el control de los centros asimétricos que se crean durante una ruta de síntesis. Grande ha sido el esfuerzo en síntesis orgánica por modelar y simular procesos enzimáticos naturales con catalizadores quirales. Sin embargo, hay procesos donde las enzimas aún siguen teniendo la ventaja sobre los procesos artificiales, por lo que no es raro encontrarlas en la química orgánica sintética.<sup>(2)</sup>

Las aplicaciones *in vitro* de oxidorreductasas requieren la regeneración conveniente y eficiente de coenzimas tales como NAD(P)<sup>+</sup>, FAD o FMN para mantener la actividad enzimática durante las transformaciones. Pero su aplicación estequiométrica es económicamente no viable o químicamente imposible ya que, por ejemplo, las flavinas están comercialmente disponibles únicamente en su forma oxidada. Además, altas concentraciones de una u otra forma de la coenzima puede llevar a la inhibición de la enzima, la cual necesita sólo cantidades catalíticas de coenzima y la constante regeneración del estado de oxidación deseado.<sup>(3)</sup>

Las formas reducidas de los cofactores tales como nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) (**Figura 1-1**) o nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH), son donadores de

hidruro en reducciones enzimáticas. La aplicación de enzimas como biocatalizadores altamente efectivos en síntesis orgánica está aumentando, ya que las reacciones catalizadas, por ejemplo, por las deshidrogenasas son de valor especial en síntesis orgánica, debido a que poseen alta quimio, regio y estereoselectividad.<sup>(4)</sup>



**Figura 1-1.** Formas oxidada y reducida del cofactor nicotinamida adenina dinucleótido. En  $\text{NADP}^+$  y  $\text{NADPH}$  los átomos de hidrógeno marcados con los cuadros están sustituidos por un grupo  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ .

Así, las síntesis electroenzimáticas surgen como una solución alternativa a la necesidad de regenerar efectivamente estos cofactores,  $\text{NADH}$  y  $\text{NADPH}$ , mediante una transferencia de electrones al electrodo.<sup>(2)</sup>

## 1.2. $\text{NADH}$ y su regeneración

Se han desarrollado varios sistemas enzimáticos, químicos, fotoquímicos y electroquímicos para la regeneración de  $\text{NAD(P)H}$ .<sup>(4)</sup> Sin embargo, en el trabajo preparativo es necesaria la regeneración continua de  $\text{NAD(P)H}$  si la reacción está acoplada a una enzima que la consume. Las enzimas son altamente selectivas de  $1,4\text{-NAD(P)H}$ ,<sup>(5)</sup> así que la reacción de regeneración debe ser específica a la posición 4 del piridinio de la  $\text{NAD(P)}^+$ . La reducción en cualquier otra posición implica la pérdida del cofactor, debido a que la enzima no lo puede utilizar.

El procedimiento más frecuentemente utilizado en la regeneración de  $\text{NADH}$  y  $\text{NADPH}$  es el catalizado por la enzima formiato deshidrogenasa (FDH). Pero este sistema incluye dos

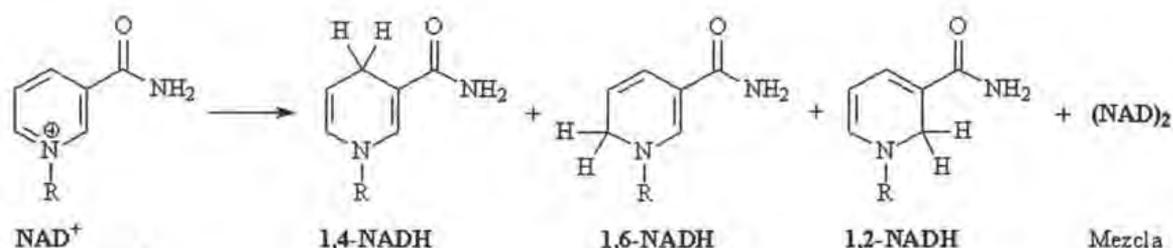
enzimas, dos productos y dos sustratos,<sup>(4)</sup> resultando muy complicados su separación y su recuperación.

Bajo catálisis de enzimas y microorganismos rédox especiales, se ha demostrado que también es posible la regeneración electroquímica indirecta de NAD(P)H a partir de NAD(P)<sup>+</sup> utilizando viológenos<sup>(a)</sup> como mediadores. Estas enzimas aceptan electrones de uno en uno del viológeno reducido y los transfiere en pares al NAD(P)<sup>+</sup>. Pero de nuevo, los sistemas son muy complicados ya que también requieren de dos enzimas.<sup>(7)</sup>

El único agente de reducción química que reduce selectivamente al NAD(P)<sup>+</sup> a 1,4-NAD(P)H es el ditionito,<sup>(b)(8)</sup> pero desafortunadamente afecta también a las enzimas y no es posible usarlo en presencia de ellas.

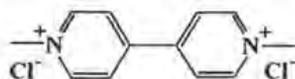
### 1.3. Reducción catódica directa de NAD<sup>+</sup>

La reducción catódica directa de NAD<sup>+</sup> no es apropiada para la regeneración de NADH, pues produce una mezcla de isómeros de NADH y de dímeros (NAD)<sub>2</sub>, que son especies bioquímicamente no activas (**Figura 1-2**).<sup>(10,11)</sup>

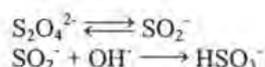


**Figura 1-2.** Productos de la reducción catódica directa de NAD<sup>+</sup>.<sup>(10)</sup>

<sup>a</sup> El más utilizado es el metil viológeno (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio), comercialmente conocido como paraquat, un herbicida ampliamente usado en muchas áreas del ambiente. Y es una de las más potentes toxinas pulmonares.<sup>(6)</sup>



<sup>b</sup> El ditionito, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, presenta dos reacciones durante la reducción:<sup>(9)</sup>

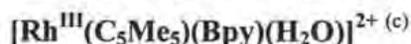


Aunque las técnicas se han mejorado bastante y se han creado procesos para recuperar  $\text{NAD}^+$  a partir de 1,6-NADH y los dímeros  $(\text{NAD})_2$  por oxidación anódica, las pérdidas son todavía muy altas. Por tanto, la regeneración electroquímica de  $\text{NAD(P)H}$  ha sido preferentemente llevada a cabo por rutas indirectas utilizando catalizadores rédox. Sin embargo, éstos deben cumplir las siguientes condiciones:<sup>(2)</sup>

- Deben transferir dos electrones en un sólo paso o un ion hidruro.
- La activación electroquímica del catalizador debe ser posible en potenciales menos negativos a  $-0.9 \text{ V vs. ECS}$  ya que a potenciales más negativos la reducción electroquímica directa de  $\text{NAD(P)}^+$  llevará a la formación de dímeros.
- La forma activa del catalizador debe transferir los electrones o los iones hidruro al  $\text{NAD(P)}^+$ , pero no directamente al sustrato de la reacción enzimática acoplada. Por otro lado, esta reducción no enzimática llevará a una baja quimioselectividad y/o baja enantioselectividad.
- Sólo se debe formar la coenzima activa 1,4-NAD(P)H.

Los sistemas que cumplen con estas condiciones son los complejos del tipo tris(2,2'-bipiridina)rodio<sup>(11,12)</sup> y más eficientemente, los complejos de tipo (2,2'-bipiridina)(pentametilciclopentadienil)rodio.<sup>(4)</sup>

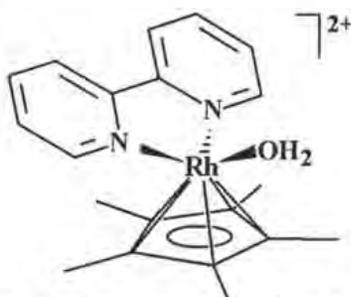
#### 1.4. Acuo(2,2'-bipiridina)(pentametilciclopentadienil)rodio(III),



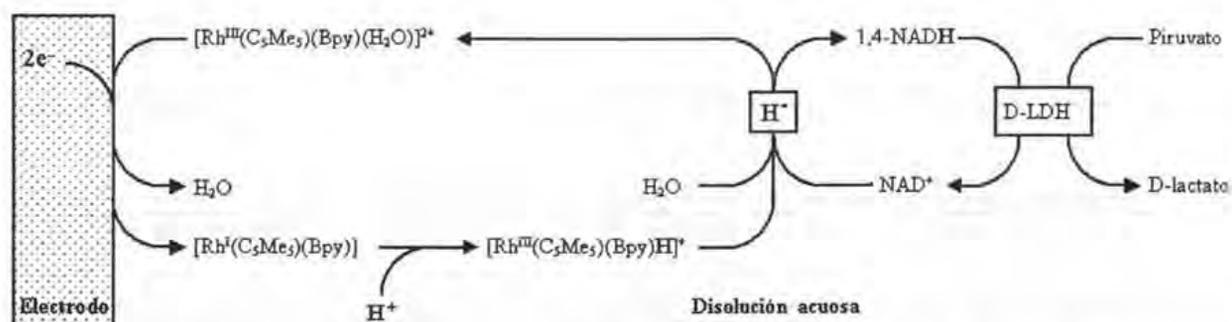
Se ha demostrado que los complejos de rodio del tipo acuo(2,2'-bipiridina)(pentametilciclopentadienil)rodio(III),  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**Figura 1-3**), son catalizadores rédox altamente efectivos para la regeneración electroquímica indirecta continua de 1,4-NADH (**Figura 1-4**) sin obtener isómeros no activos ni dímeros. Este complejo también permite la regeneración química homogénea de 1,4-NAD(P)H, en la cual los equivalentes

<sup>c</sup> Debido al precursor de este complejo, el bis-dicloro(pentametilciclopentadienil)rodio(III), el complejo que se obtiene es  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ , el cual, al disolverse en agua, rápidamente se hidroliza a  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$ . Para dar mayor claridad no se escribirán los iones cloruro salvo excepciones.

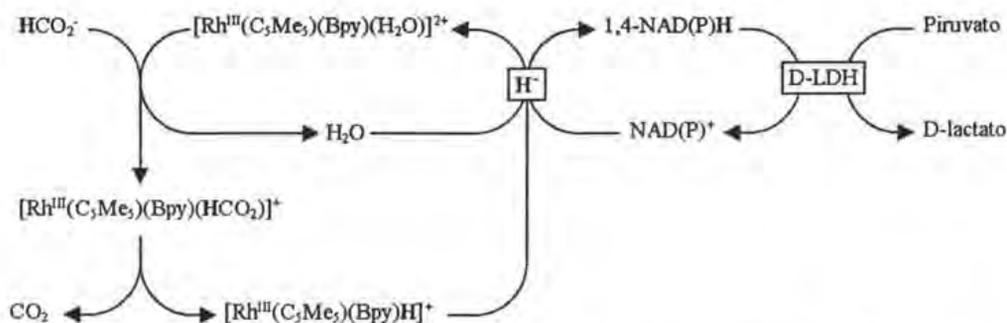
reductores (dos electrones y un protón) son proporcionados por el ion formiato (**Figura 1-5**). Ambos sistemas han sido acoplados para la reducción electroquímica indirecta de piruvato a D-lactato catalizada por la enzima D-lactatodeshidrogenasa.<sup>(13,14)</sup>



**Figura 1-3.** Los complejos del tipo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  reducen selectivamente el  $\text{NAD(P)}^+$  a 1,4-NAD(P)H, sin generar isómeros no activos ni dímeros.



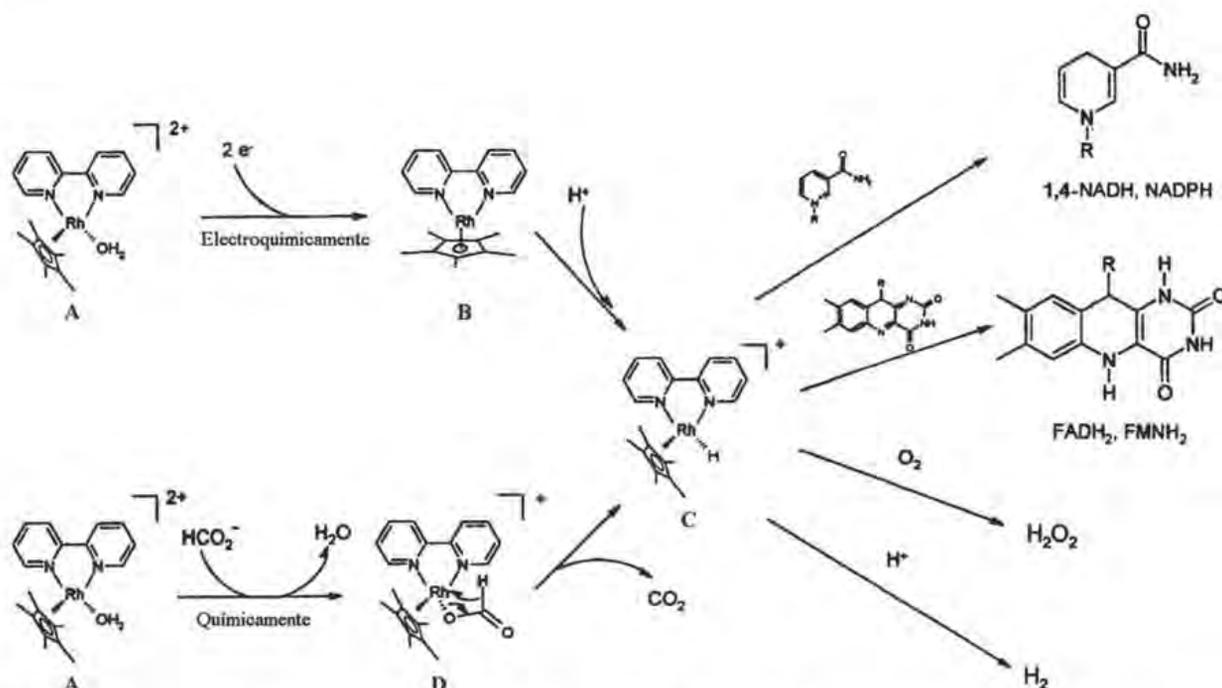
**Figura 1-4.** Reducción electroquímica indirecta de  $\text{NAD}^+$  con el mediador  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en disolución acuosa acoplada a D-LDH.<sup>(4,13)</sup>



**Figura 1-5.** Esquema de la reducción química homogénea de  $\text{NAD(P)}^+$  con el mediador  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  usando formiato como donador de hidruro.<sup>(4,14)</sup>

### 1.4.1. Propiedades del $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

La reducción electroquímica del complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en potenciales entre -680 y -840 mV vs. ECS lleva a la formación del complejo con hidruro (C en la **Figura 1-6**)<sup>(4)</sup> que transfiere no sólo al  $\text{NAD(P)}^+$  sino también a otras estructuras biológicamente activas como flavinas<sup>(d)</sup> y porfirinas y puede reducir protones a  $\text{H}_2$ <sup>(15)</sup> y  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**Figura 1-6**). Además, el complejo es muy estable en condiciones comunes de síntesis enzimática, es decir, a  $5 < \text{pH} < 10$  y a  $T < 80 \text{ C}$ .<sup>(3)</sup>



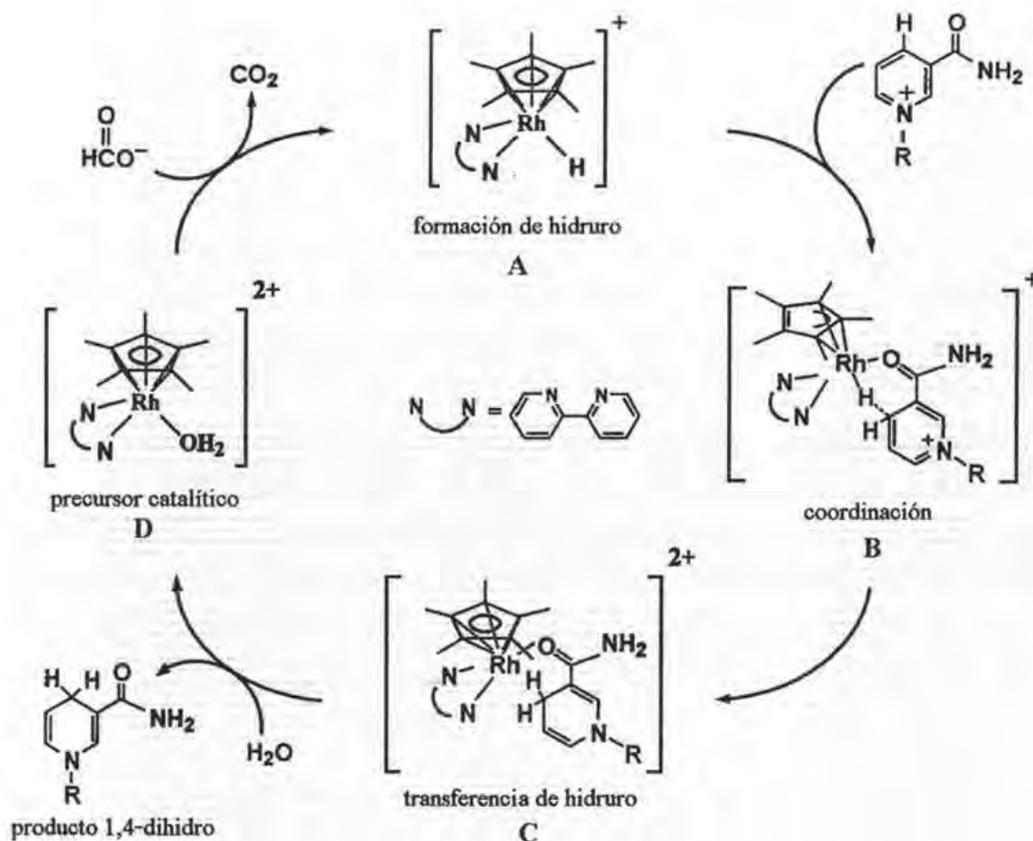
**Figura 1-6.** Regeneración del complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$  a partir del complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  y su aplicación a la reducción específica de 1,4-NAD(P)<sup>+</sup>, FAD y FMN. (Tomada y modificada de Hollmann, 2003).<sup>(3)</sup>

### 1.4.2. Mecanismo de reducción de $\text{NAD(P)}^+$ con $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Lo y cols.<sup>(16,17)</sup> han propuesto un mecanismo que explica la generación exclusiva de 1,4-NAD(P)H por  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$  (**Figura 1-7**), en el cual el papel de la amida es coordinar al centro metálico a través de un mecanismo de desplazamiento del anillo (*ring-slippage*) de

<sup>d</sup> FAD y FMN, que actúan como grupos prostéticos para muchas monooxigenasas

ciclopentadienilo por un cambio en el modo de coordinación de este ligante de  $\eta^5$  a  $\eta^3$ . Este mecanismo incluye el estado de transición de un anillo de seis miembros, cinéticamente favorable (B en la **Figura 1-7**), el cual más adelante provee la fuerza motriz para la transferencia selectiva de hidruro al C4 (C en la **Figura 1-7**) y la restauración de la coordinación  $\eta^3$  a  $\eta^5$  del ligante ciclopentadienilo. Durante este proceso de coordinación, el efecto electrónico inducido por el enlace del grupo carbonilo puede también causar que la posición C4 sea el sitio más electrofílico hacia la transferencia de hidruro.



**Figura 1-7.** Mecanismo propuesto para la regeneración catalítica regioselectiva de 1,4-NAD(P)H por el complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . (Tomada y modificada de Lo, 1999).<sup>(16)</sup>

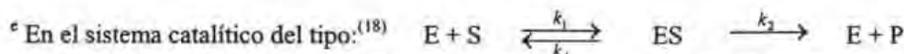
Con este mecanismo se puede explicar que  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$  presente idénticas actividades sobre  $\text{NAD}^+$  y  $\text{NADP}^+$  —ya que el residuo de adenosina no está envuelto en el paso de coordinación propuesto— y que exista una dependencia tipo Michaelis-Menten de la reacción de regeneración sobre la concentración de la coenzima oxidada. Los valores experimentales de

$K_M^{(e)}$  para  $\text{NAD}^+$  y  $\text{NADP}^+$  son  $8.6 \pm 1.2$  y  $9.6 \pm 1.1$  mM, respectivamente, valores estadísticamente idénticos.<sup>(3)</sup>

### 1.4.3. Actividad de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en función del pH

Entre pH 3.8 y 8.5 el  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  muestra al menos el 80% de su máximo de actividad siendo éste cercano a pH 7. En valores de pH muy bajos, el complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$  reduce los protones a  $\text{H}_2$  y, por tanto, no hay generación de 1,4-NADH, mientras que en valores de pH altos muy probablemente la especie predominante es  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{OH})]^+$ <sup>(f)</sup> y el intercambio de  $\text{OH}^-$  con formiato llega a ser el paso limitante de la velocidad.<sup>(3)</sup>

En pH 7.5, el potencial de pico de reducción es alrededor de 120 mV más positivo que en pH 9 y no se observa pico de oxidación, mientras que en pH 9 aparece un pico adsorptivo de oxidación (**Figura 1-8**). Esto llega a ser evidente cuando se considera la captación de protones en la esfera de coordinación del  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})]$ . En concentraciones suficientemente altas de



Donde E es el catalizador, S es el sustrato, ES es el intermediario catalizador-sustrato y P es el producto, la velocidad inicial de formación de P está dada por la ecuación:

$$\left(\frac{d[\text{P}]}{dt}\right)_{t=0} = v_0 = \frac{k_2[\text{E}]_T[\text{S}]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1[\text{S}]_0}$$

En la cual  $[\text{E}]_T$  es la concentración total del catalizador ( $[\text{E}]_T = [\text{E}] + [\text{ES}]$ ) y  $[\text{S}]_0$  es la concentración inicial del sustrato. Si se define  $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$  la ecuación anterior queda expresada como

$$v_0 = \frac{k_2[\text{E}]_T[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M}$$

$K_M$  se conoce como constante de Michaelis y la expresión de velocidad se llama ley de Michaelis-Menten. Aquí, conforme  $[\text{S}]_0$  se vuelve muy grande, la velocidad alcanza un valor límite

$$\lim_{[\text{S}]_0 \rightarrow \infty} v_0 = k_2[\text{E}]_T = v_{\text{máx}}$$

Utilizando esta notación la ecuación de velocidad inicial se convierte en

$$v_0 = \frac{v_{\text{máx}}[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M}$$

Cuando  $v_0 = v_{\text{máx}}/2$ ,  $K_M = [\text{S}]_0$ . Esto es,  $K_M$  es la concentración de sustrato con la cual la velocidad inicial de reacción es la mitad de la máxima, lo que significa que para un valor pequeño de  $K_M$  la máxima eficiencia se alcanza a concentraciones bajas de sustrato. Dicho de otra manera,  $K_M$  es una medida de la afinidad del catalizador hacia el sustrato.<sup>(19)</sup>

<sup>f</sup> Como explica Hollmann, el valor de  $\text{p}K_A$  para el par  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} / [\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{OH})]^+$  debe aproximarse a 8.2, valor estimado en complejos de rodio comparables.

protones, esta reacción ocurre rápidamente después de los pasos electroquímicos y el complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$  catalíticamente activo se forma inmediatamente. En medios básicos, esta reacción química después del paso redox llega a ser la limitante de la velocidad y la forma no cargada  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})]$  se deposita sobre el electrodo de donde se libera oxidativamente.<sup>(3)</sup>

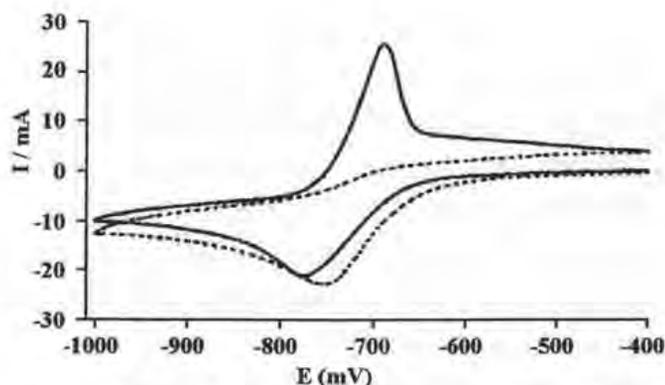


Figura 1-8. Dependencia de la reducción electroquímica de  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  con el pH:  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  0.5 mM en amortiguador de fosfatos desoxigenado (50 mM); pH 7.5 (---); pH 9 (—);  $\nu = 81 \text{ mV s}^{-1}$ . (Tomado y modificado de Hollmann, 2003).<sup>(3)</sup>

#### 1.4.4. Actividad de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en función de las especies nucleofílicas en disolución

Especialmente la regeneración con formiato está afectada fuertemente por el tipo y concentración de las especies nucleofílicas que pueden coordinar al metal y, por tanto, la velocidad de producción de NADH decrece notablemente, pero estos efectos influyen en mucho menor grado a la regeneración electroquímica, pues sigue un mecanismo algo diferente. En ésta última, previamente a tomar un protón, el centro metálico se reduce, forzando a la especie nucleofílica a salir de la esfera de coordinación. El efecto de electrodonación de estas especies nucleofílicas (ligantes) se refleja en el potencial de reducción ligeramente más catódico.<sup>(3)</sup>

#### 1.4.5. Influencia del oxígeno molecular en la regeneración de la coenzima.

Durante la reducción de  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  con formiato se observa una disminución en la concentración del oxígeno disuelto al mismo tiempo de detectarse la formación de peróxido de hidrógeno. Una oxigenación vigorosa permite la oxidación completa de  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$ , el cual puede seguirse por el cambio de color de azul a amarillo. Además, la formación de peróxido de hidrógeno ocurre después de una conversión cuantitativa de  $\text{NAD}^+$  a  $\text{NADH}$ . Esto es congruente con el valor tan pequeño de  $K_M$  para el  $\text{NAD(P)}^+$ .<sup>(3)</sup>

#### 1.4.6. Ventajas del $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

La regeneración redox con  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  tiene un gran potencial sintético, ya que es un método eficiente y fácilmente aplicable a la regeneración de coenzimas reducidas.<sup>(3)</sup>

Como ya se mencionó, el sistema de reducción de nicotinamida usada más comúnmente en aplicaciones preparativas se basan en FDH y formiato. El  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  puede competir con la FDH como catalizador en la regeneración de  $\text{NAD(P)H}$ . El complejo de rodio presenta una mayor estabilidad térmica, una variedad más amplia de sustratos (actividades idénticas sobre  $\text{NAD}^+$  y  $\text{NADP}^+$  y una actividad razonable sobre  $\text{FAD}$ ) y una completa independencia de un paso enzimático. Además, el complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})\text{H}]^+$  catalíticamente activo puede regenerarse química o electroquímicamente.<sup>(3)</sup>

#### 1.4.7. Desventajas del $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Aunque estos sistemas con complejos de rodio tienen ventajas, ya que no son complicados y son selectivos tanto para  $\text{NAD(P)}^+$  como para  $\text{FAD}$  y  $\text{FMN}$ , en una aplicación preparativa se tienen en disolución el mediador (complejo), el cofactor, la enzima, el reactivo y el producto, por lo que los principales problemas siguen siendo la separación y la recuperación tanto del mediador como

de las demás sustancias. Aunado a todo esto, se tiene el costo de estos catalizadores.<sup>(g)</sup> Por ello, sería conveniente que el complejo de rodio fuera modificado de tal manera que pueda recuperarse fácilmente para rentabilizar su uso. Sin embargo, hay que tener presente que la desventaja principal en catálisis homogénea, la cual es altamente eficiente y selectiva, es que se restringe a procesos tipo batch o en lotes. Por otro lado, la catálisis heterogénea que puede usarse en procesos continuos, frecuentemente presenta baja selectividad.<sup>(20)</sup>

Se ha publicado el uso de catalizadores de fase homogénea fijándolos a polímeros para hacerlo de fase heterogénea, pero presentan ciertas dificultades tales como carencia de uniformidad y estructuras desconocidas, difusión impedida debida al entrelazado extensivo de la matriz polimérica, baja actividad catalítica, pérdida del metal y autodestrucción de los centros activos.<sup>(20)</sup>

Experimentos previos han mostrado que el  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  se puede separar del medio de reacción mediante intercambiadores catiónicos y pueden reciclarse conservando su completa actividad, pero resulta muy costoso.<sup>(3)</sup>

En otro trabajo se ha fijado el complejo de rodio  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  a polietilenglicol y se ha obtenido un catalizador en fase homogénea de gran tamaño que puede ser retenido por una membrana de ultrafiltración.<sup>(20)</sup> Pero el problema de la separación persiste.

### 1.5. Electrodo de polipirrol modificado con $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Una alternativa para recuperar fácilmente el catalizador es la fabricación de electrodos con el complejo  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  unido a él. Esto se podría lograr mediante películas de polipirrol sustituidas con el complejo,<sup>(5)</sup> las cuales actúan como interfases moleculares que permiten las demandas mecanísticas de la reacción de interés mientras sufren la transferencia de electrones del electrodo. Algunas de las ventajas de esto, a parte de la fácil recuperación, son: puede diseñarse basándose en estudios en disolución, la cantidad de catalizador requerida es baja y el catalizador se confina a la interfase donde ocurre la reacción.<sup>(21)</sup>

<sup>g</sup> 332.50 dólares. 1g del dímero de dicloro(pentametilciclopentadienil)rodio, precursor de  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ . Catálogo Aldrich 2005-2006.

Aunque hay varios trabajos en los que se muestra la importancia de las películas de polipirrol sustituidas con varios sistemas metálicos, como el poli-Rh(Terpy-Py)<sub>2</sub><sup>3+</sup> <sup>(h)</sup> sobre electrodos de carbono<sup>(22)</sup>, se han dedicado pocos a las películas de polipirrol sustituidas con [Rh<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(Bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Por otro lado, se han desarrollado metodologías tanto de síntesis de los ligantes así como de los complejos y de las películas de polipirrol sustituidas.

## 1.6. Películas de polipirrol

La preparación electroquímica de los polímeros conductores data de los primeros trabajos de Dall'Olio y cols. en los años de 1960, quienes, por la oxidación electroquímica de pirrol en disolución acuosa de ácido sulfúrico, obtuvieron el "pirrol negro", como se llamó en ese tiempo, como un precipitado insoluble sobre un electrodo de platino. Su análisis elemental demostró que el pirrol negro consistía de 76 % de polipirrol y el resto de iones sulfato. Por tanto el polímero era catiónico.<sup>(23)</sup>

El pirrol ha llegado a ser de gran utilidad para el recubrimiento de las superficies electrónicas puesto que no las pasiva y, además, puede tener centros activos, en especial complejos de metales de transición.<sup>(24)</sup>

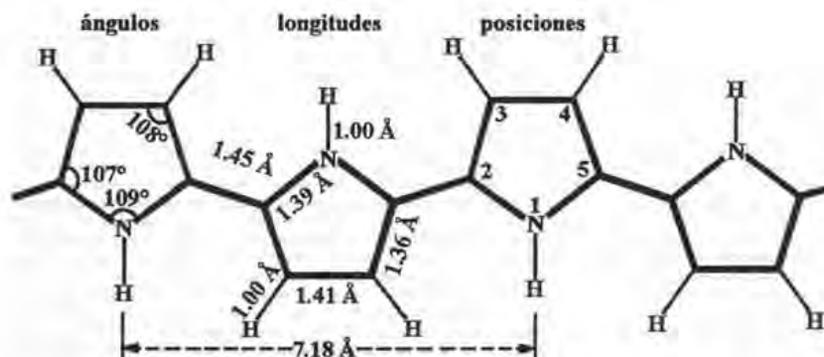
Así, las películas de polipirrol son polímeros obtenidos por electrooxidación en potenciales moderadamente positivos (1 – 1.3 V vs. ECS). Su preparación en disolventes orgánicos se reportó por vez primera en 1979 y se describió como una película estable con buena conductividad eléctrica y buenas propiedades de electrodo. Esto, más adelante, les hizo sugerir el nombre de "metales orgánicos".<sup>(25,26)</sup>

### 1.6.1. Propiedades del polipirrol

El polipirrol consiste de unidades de pirrol, con la conservación de su carácter aromático, acopladas vía las posiciones 2 y 5. Esto se concluyó, ya que los pirroles 2,5-disustituidos no polimerizan y los pirroles 2-sustituidos producen dímeros en lugar de películas poliméricas.<sup>(23)</sup>

<sup>h</sup> Terpy = terpiridina, Py = pirrol.

Además, de acuerdo al mejor modelo, la orientación de las unidades de pirrol están alternadas (**Figura 1-9**).<sup>(27)</sup>



**Figura 1-9.** Estructura propuesta del polipirrol neutro, basado en las dimensiones determinadas experimentalmente del anillo central de un trímero de pirrol. (Tomada y modificada de Street, 1986).<sup>(27)</sup>

El peso molecular de las cadenas de polipirrol no se ha podido determinar directamente debido a su insolubilidad, pero es ésta también la que se ha asociado con las grandes longitudes de cadena. Por técnicas radioquímicas se ha determinado que el peso molecular promedio varía entre 100 y 1000 unidades de pirrol, dependiendo de las condiciones de polimerización.<sup>(27)</sup>

Los polipirroles —y en general los oligómeros de pirrol (dímeros, trímeros, etc.)— tienen potenciales de oxidación mucho menores al del monómero<sup>(28)</sup> (**Tabla 1-1**) y pueden transitar del estado neutro no conductor al estado oxidado conductor (**Figura 1-10**). La reacción de oxidación es químicamente reversible y puede llevarse a cabo repetidas veces antes de perder su electroactividad.<sup>(23)</sup>

**Tabla 1-1.** Potencial de oxidación de oligómeros y polímero de pirrol.<sup>(28)</sup>

Especie	$E_{ox}$ (V) vs. ECS
Pirrol	1.20
Bipirrol	0.55
Terpirrol	0.26
Polipirrol	-0.20

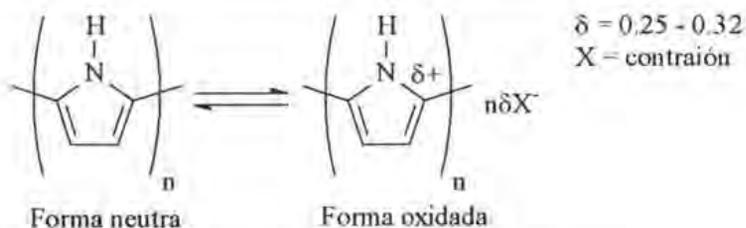


Figura 1-10. Oxidación reversible de polipirrol. (Tomada de Deronzier, 1996).<sup>(24)</sup>

El grado de oxidación del polipirrol generalmente es de 0.25 a 0.32 por unidad de pirrol, lo que significa que hay un anión por cada 3 ó 4 unidades. Sin embargo, tanto el potencial como el grado de oxidación, dependerán de los sustituyentes sobre las unidades de pirrol y, además, el anión influirá en la estructura,<sup>(29)</sup> en la electroactividad, en la conductividad<sup>(30)</sup> y en las propiedades mecánicas de la película.<sup>(23)</sup>

### 1.6.2. Conductividad del polipirrol

Los polipirroles conducen mediante el desplazamiento a través de su estructura de polarones o cationes radicales<sup>(i)</sup>, los cuales tienen carga y espín. Estos polarones y espines desaparecen en altos grados de oxidación debido a que son inestables y forman bipolarones o dicaciones sin espín. Es decir, conforme el grado de oxidación aumenta, la concentración de polarones aumenta hasta que, por la interacción de los espines, comienzan a formarse los bipolarones. La longitud de los bipolarones se ha calculado de cuatro unidades de pirrol.<sup>(27,31)</sup>

Es importante señalar que, de acuerdo a los cálculos, el espacio energético entre las bandas de los bipolarones no llega a ser cero, aún en los más altos grados de oxidación, y por tanto, no llega a ser un metal.<sup>(31)</sup>

La otra forma de conductividad en los polipirroles es la iónica y depende de la porosidad y permeabilidad del polímero a los disolventes y iones. Es decir, la cantidad de poros es crucial en la formación de canales que permiten una conductividad o movilidad de iones y un intercambio de los mismos al transitar entre los estados oxidado y reducido del polipirrol.<sup>(32)</sup> Esta capacidad

<sup>i</sup> Chance y cols. mencionan esta divergencia entre físicos y químicos. Los primeros llaman polarones a lo que los segundos llaman radicales cationes y bipolarones a los dicaciones.<sup>(29)</sup>

se ha utilizado para fabricar los llamados músculos artificiales que responden mecánicamente a cambios de potencial por intercambio de aniones.<sup>(33)</sup>

Las condiciones de electropolimerización, la naturaleza del electrolito, el disolvente y los sustituyentes del monómero, como se menciona más adelante, pueden alterar la porosidad y, por ende, la conductividad iónica, que se manifestará en la morfología superficial.

### 1.6.3. Mecanismo de electropolimerización del pirrol

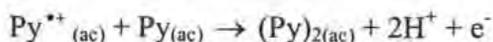
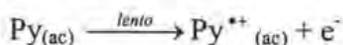
Aunque se han estudiado con detalle las propiedades físicas, químicas, electrónicas, electroquímicas y morfológicas del polipirrol y sus condiciones experimentales de crecimiento, se han hecho relativamente pocos estudios sobre el mecanismo de electropolimerización.

Se está de acuerdo en que el mecanismo de polimerización es de tipo  $E(CE)_n$ , y fue Wegner el primero en proponer el proceso de formación y crecimiento.<sup>(34)</sup> Así, el primer paso es la oxidación electroquímica del monómero cerca del electrodo, en seguida un proceso de oligomerización y, ya que la solubilidad de sus oligómeros disminuye con el incremento del grado de polimerización, finalmente ocurre su precipitación sobre el electrodo, iniciándose así la nucleación y crecimiento de la fase polimérica sobre el electrodo.<sup>(35)</sup>

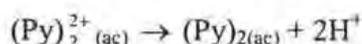
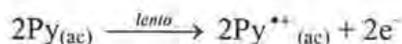
En los siguientes puntos se consideran los pasos que involucra la formación de películas de polipirrol sobre la superficie del electrodo. Los subíndices (*ac*) y (*s*) denotan especies en disolución acuosa y depositadas sobre la superficie del electrodo, respectivamente.

- **Reacciones de monómeros de pirrol en disolución**

El proceso de polimerización inicia con la oxidación anódica de pirrol, que involucra la transferencia de un electrón al electrodo para formar el radical catión, el cual reacciona con el pirrol, para transferir un segundo electrón, perder dos protones y formar el bípírrrol.<sup>(36)</sup>

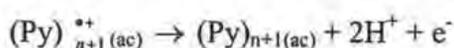


Un mecanismo alternativo considera que el proceso de oligomerización ocurre a través del acoplamiento en disolución de los cationes radicales producidos durante la oxidación anódica del monómero sobre la superficie electródica, resultando en un aducto dicatiónico, del cual dos protones se liberan para formar especies neutras.<sup>(35)</sup>



- **Reacción de oligómeros de pirrol en disolución**

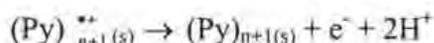
Después de la oxidación del bpirrol y la reacción con una unidad de pirrol se produce el trímero. El crecimiento continuo de las cadenas de polipirrol ocurre por su oxidación subsecuente y la reacción con unidades de pirrol para formar cationes radicales, seguidos por la transferencia electrónica rápida y la pérdida de dos protones.<sup>(36)</sup>



- **Reacción de polimerización sobre el electrodo**

El crecimiento de las especies oligoméricas vía oxidación y reacción con unidades de pirrol lleva eventualmente a la formación de cadenas de polipirrol que sobrepasan el límite de solubilidad, originando una sobresaturación en la interfase electrodo-disolución, la cual es la fuerza motriz para la nucleación de polipirrol sobre la superficie del electrodo. Después, el crecimiento de la película continúa de manera similar a los pasos descritos para el crecimiento de los oligómeros en

disolución, por ejemplo, a través de la oxidación lenta y de la reacción con unidades de pirrol,<sup>(j)</sup> seguido por la posterior pérdida de un electrón y dos protones:<sup>(36)</sup>



- **Crecimiento de las películas de polipirrol**

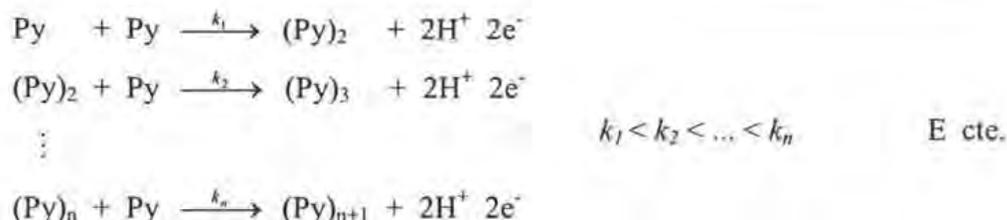
El crecimiento del polipirrol toma lugar a través de reacciones electroquímicas en la interfase polipirrol-disolución y, ya que la resistencia del polímero es alta, el paso determinante de la velocidad para el crecimiento de la película es la oxidación del pirrol (u oligómeros) para su incorporación al final de las cadenas de polipirrol. Este paso lento involucra la formación de un radical catión, una rápida desprotonación y una oxidación. La velocidad de crecimiento de las películas de polipirrol es, por tanto, limitada por la resistencia de la película, la cual es cada vez mayor.<sup>(36)</sup>

En resumen, mientras las especies intermediarias solubles participan en las etapas iniciales de formación del pirrol, el crecimiento de la película ocurre solamente a través de reacciones que involucran el depósito de polipirrol y el monómero en disolución.<sup>(37)</sup>

- **Otras consideraciones en la reacción de polimerización**

Se ha demostrado que el potencial de oxidación de los oligómeros se desplaza en dirección negativa conforme la cadena aumenta su longitud<sup>(28)</sup> (**Tabla 1-1**), lo que facilita el progreso de la reacción. Así, en un potencial dado, las velocidades de oxidación  $k_n$  de los oligómeros de pirrol se incrementan con su longitud  $n$  de acuerdo al esquema de reacciones mostrado.<sup>(37)</sup>

<sup>j</sup> De acuerdo con Scharifker y cols., como la concentración de monómeros de pirrol cerca de la superficie del electrodo disminuye y la de los oligómeros formados llega a ser apreciable, las reacciones entre cationes radicales poliméricos y oligómeros neutros llega a ser más frecuente pero pueden despreciarse por comodidad.<sup>(35)</sup>



También se ha encontrado evidencia clara para la existencia en disolución de los productos de estas reacciones. Así, se han observado oligómeros de hasta nueve unidades de pirrol en disolución acuosa cuando se inhibe la acumulación de éstos por agitación vigorosa, y por tanto también su precipitación exhaustiva. Esto demuestra que el establecimiento de los núcleos para el crecimiento del polímero ocurre por precipitación de las especies oligoméricas formadas sobre la superficie del electrodo y acumuladas en la vecindad.<sup>(35)</sup>

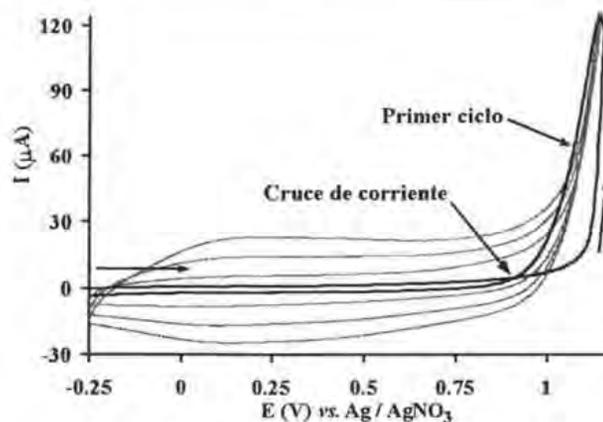
#### 1.6.4. Técnicas de electropolimerización de pirrol

Para la electropolimerización del pirrol pueden utilizarse técnicas potencioestáticas, potenciodinámicas o galvanostáticas.

- Potenciodinámicamente: el voltamperograma cíclico presenta un cruce de la corriente de deposición durante el barrido inverso esto, de acuerdo a Fermin y col.,<sup>(37)</sup> se debe al incremento del área electroactiva que acompaña al crecimiento de los núcleos (**Figura 1-11**).<sup>(k)</sup> En esta técnica el grosor y la calidad de las películas de polipirrol se controla variando la velocidad de barrido, los potenciales de inversión de barrido ( $E_{\lambda 1}$  y  $E_{\lambda 2}$ ) y el número de ciclos de crecimiento.<sup>(39)</sup>

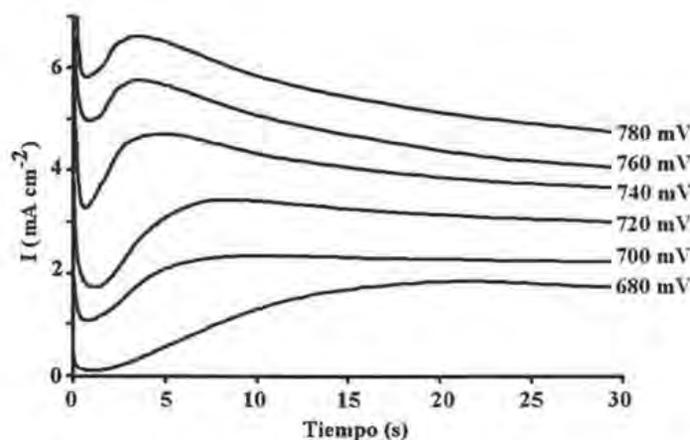
<sup>k</sup> Aunque de acuerdo a Amatore y Saveant, refiriéndose a la voltamperometría, cuando el producto de la primera transferencia electrónica  $[\text{Py}^{*}]$  está envuelto en una reacción química que lleva a otro producto  $[(\text{Py})_2]$  más fácilmente oxidable que el material inicial, lleva a una aparente transferencia simultánea de dos electrones, por lo que la corriente total será la suma de las corrientes de cada uno de los procesos de oxidación ( $I = I_1 + I_2$ ).

Considerando que en la polimerización del pirrol un producto lleva siempre a otro cada vez más fácilmente oxidable, la corriente total será  $I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n$ , y seguirá existiendo una corriente de oxidación aún después de la inversión de potencial mientras se esté en potenciales suficientemente altos para oxidar a las especies de menor potencial de oxidación (oligómeros). Cuando el valor del potencial ya no sea el suficiente para oxidar a estas especies, se traducirá entonces en este cruce de corriente.<sup>(37)</sup>



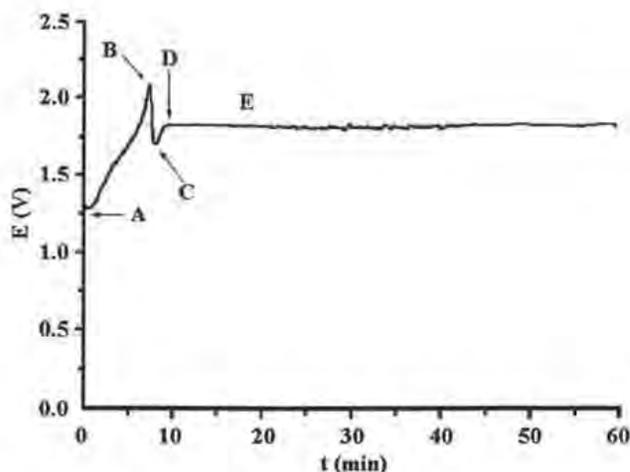
**Figura 1-11.** Perfil de corriente vs. potencial para la polimerización potenciodinámica de pirroles. Ciclos: 1, 5, 10 y 15. Disolución: Py 1 mM, TBAP 0.1 M en MeCN. EI: Pt, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M.

- Potenciostáticamente: el cronoamperograma (**Figura 1-12**) muestra un decaimiento inicial, debida al cargado de la doble capa y a la oxidación de los monómeros, sigue una porción de ascenso, la cual se relaciona a los procesos de nucleación con la formación incipiente de la película sobre el electrodo; entonces la corriente decae de nuevo debido a los procesos que limitan su velocidad de crecimiento. Estas etapas de crecimiento van a variar en el tiempo dependiendo del potencial aplicado y de la concentración del monómero, pues estas dos variables controlan la velocidad de oxidación del pirrol.<sup>(36)</sup> En este método el grosor y la calidad de las películas de polipirrol se controla variando el potencial del pulso de oxidación y el tiempo de crecimiento.<sup>(39)</sup>



**Figura 1-12.** Perfil de corriente vs. tiempo para la polimerización potenciostática de pirroles a diferentes potenciales. Disolución: Py 29 mM, KNO<sub>3</sub> 1 M en agua. EI: Au, CE: Pt, ER: ECS. (Tomada de Scharifker, 1991).<sup>(36)</sup>

- Galvanostáticamente: en la curva cronopotenciométrica (**Figura 1-13**) se observa la oxidación del pirrol como un incremento del potencial (zona A-B), formación de los sitios de nucleación (zona B-C) y crecimiento del polipirrol (zona C-D-E) que se estabiliza en una meseta que corresponde al potencial de oxidación del pirrol bajo condiciones potenciodinámicas.<sup>(40)</sup> Este perfil no siempre se observa pues depende del impedimento estérico que posee el monómero. Por ejemplo, el pirrol se oxida rápidamente y las fases de nucleación y crecimiento se alcanzan inmediatamente, en cambio, en los pirroles N-sustituidos estas fases pueden tomar varios minutos.<sup>(41)</sup> En este método el grosor y la calidad de la película del polipirrol se controla variando la densidad de corriente ( $0.1 - 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ) y el tiempo de crecimiento.<sup>(39)</sup>



**Figura 1-13.** Perfil de potencial vs. tiempo para la polimerización galvanostática de pirroles. Densidad de corriente  $1 \text{ mA} / 2.54 \text{ cm}^2$ . Disolución: N-(2-hidroxietil)pirrol  $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{LiClO}_4$   $0.1 \text{ M}$  en MeCN. EI: Acero inoxidable, CE: Acero inoxidable, ER: Ag/AgCl. (Tomada de Chen-Yang, 2004).<sup>(41)</sup>

Se ha propuesto que el crecimiento potencioestático controla mejor los primeros pasos de electropolimerización, ya que se obtienen superficies más lisas en películas delgadas, mientras que en películas más gruesas, se obtienen buenos resultados potenciodinámica, potencioestática y galvanostáticamente.<sup>(42)</sup>

### 1.6.5. Efecto de las condiciones experimentales sobre el polipirrol

En la electropolimerización del pirrol pueden usarse diversos electrolitos de naturaleza orgánica o inorgánica en medios acuosos u orgánicos; varios materiales de electrodo y numerosos pirroles sustituidos. Las disoluciones de pirrol tienen una concentración del orden milimolar y los electrolitos son de naturaleza no nucleofílica.<sup>(24)</sup>

#### • Efecto del disolvente

Ya que la reacción de electropolimerización procede vía radicales cationes, ésta será sensible a la nucleofilicidad del ambiente en la región cercana a la superficie del electrodo. Por esto, muchos de los estudios reportados se han llevado a cabo en disolventes apróticos, ya sea débilmente o no nucleofílicos como el acetonitrilo (MeCN). Sin embargo, ciertos disolventes nucleofílicos como dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), hexametilfosforamida (HMPA) y disolventes hidroxílicos se pueden usar para preparar buenas películas reduciendo su nucleofilicidad con ácidos protónicos (Tabla 1-2).<sup>(23)</sup>

Tabla 1-2. Efecto del disolvente sobre la calidad de las películas de polipirrol.\*<sup>(23)</sup>

Disolvente / electrolito (0.1 M)	Calidad de la película	Conductividad ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
MeCN / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	50
MeCN / ácido toluensulfónico	Buena	50
MeCN / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ + 1.0 M piridina	No hay película	
Diclorometano / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	50
Butanona / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	40
Carbonato de propileno / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	50
DMF / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No hay película	
DMF / ácido toluensulfónico	Buena	20
DMSO / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No hay película	
HMPA / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No hay película	
Etanol / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No uniforme, escamosa	0.2
Etanol / ácido toluensulfónico	Buena	3
Etanol / ácido sulfúrico	Buena	3
Etanol / ácido fosfórico	No hay película	
Etanol / ácido clorhídrico	Delgada, muy bajo rendimiento	

\*Generadas sobre platino de una disolución 0.01 M de pirrol

- Efecto del electrolito

Las principales consideraciones sobre el electrolito son la solubilidad, el grado de disociación y la nucleofilicidad. Por esta razón, se usan mucho las sales de tetraalquilamonio, ya que son solubles en disolventes apróticos y son altamente disociables.

No se producen buenas películas cuando el anión es un halogenuro, debido a que son altamente nucleofílicos y fácilmente oxidables. Los aniones altamente nucleofílicos, como hidróxido, alcóxido, cianuro, acetato y benzoato, tampoco producen películas de buena calidad, mientras que los pobremente nucleofílicos, sí lo permiten (**Tabla 1-3**).<sup>(23)</sup>

**Tabla 1-3.** Películas de polipirrol con diferentes aniones.\*<sup>(23)</sup>

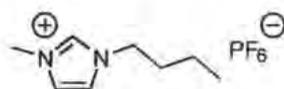
Anión	Nivel de oxidación	Conductividad ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
Tetrafluoroborato	0.25 – 0.32	30 – 100
Hexafluoroarseniato	0.25 – 0.32	30 – 100
Hexafluorofosfato	0.25 – 0.32	30 – 100
Perclorato	0.30	60 – 200
Sulfato ácido	0.30	0.3
Fluorosulfonato		0.01
Trifluorometilsulfonato	0.31	0.3 – 1
<i>p</i> -Bromobencensulfonato	0.33	50
<i>p</i> -Toluenosulfonato	0.32	20 – 100
Trifluoroacetato	0.25	12

\*Se utilizó la sal de tetraalquilamonio.

La polimerización electroquímica de pirrol tradicionalmente se ha llevado a cabo en un sistema disolvente-electrolito, pero recientemente se han publicado crecimientos de polipirroles en líquidos iónicos,<sup>(1)</sup> en los que se ha demostrado que se obtienen películas más delgadas —debido a la alta viscosidad del medio— pero significativamente más electroactivas —debido a

<sup>1</sup> Los líquidos iónicos son compuestos iónicos líquidos a temperatura ambiente. Estos tienen algunas ventajas sobre los disolventes convencionales, como son: presión de vapor despreciable, capacidad de solvatación de compuestos orgánicos e inorgánicos, intervalo de temperatura amplio en el cual permanece líquido, buena estabilidad térmica, buena estabilidad eléctrica, ventana de electroactividad típica de 4 V y se puede reciclar sin modificar sus propiedades.

Uno de los líquidos iónicos utilizados por Pringle y cols. es el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio:<sup>(43)</sup>



que son más ordenadas, lo que facilita el transporte de carga a través de ellas— que las preparadas en sistemas convencionales disolvente-electrolito en condiciones comparables. Esto también puede deberse, y muy probablemente, a que en los líquidos iónicos, el polipirrol se expone a una concentración considerablemente mayor de iones (cationes y aniones del líquido iónico) que permiten un mayor grado de dopaje en las películas y que resulta en un incremento significativo en la actividad electroquímica.<sup>(43)</sup>

- **Efecto de la concentración de pirrol**

El efecto de la concentración de pirrol va relacionado con el disolvente utilizado, ya que, por ejemplo, en microelectrodos el crecimiento de los polipirroles no ocurre en agua a menos que las concentraciones de pirrol excedan el 0.1 M; mientras que el crecimiento del polipirrol se alcanza en concentraciones arriba de 0.01 M en acetonitrilo. Esto se debe a uno o más de los siguientes factores:<sup>(44)</sup>

- La relación coeficiente de difusión/velocidad de migración de las especies oligoméricas.
- La solubilidad de las especies oligoméricas, que permite a las especies transportarse lejos de la superficie del electrodo antes de que la precipitación ocurra.
- La naturaleza nucleofílica del disolvente, que interfiere en el proceso de polimerización reaccionando con los intermediarios radicales formados en disolución.

- **Efecto del pH**

En medios acuosos, las películas de mejor calidad se producen en disoluciones de nitrato neutras o ligeramente ácidas,<sup>(45)</sup> ya que en medios alcalinos puede ocurrir la desprotonación de los radicales cationes (para formar radicales neutros) o su ataque nucleofílico, además, conforme se incrementa el pH la conductividad de la película decrece.<sup>(46)</sup>

### 1.6.6. Efecto del sustituyente sobre el polipirrol

Las propiedades de las películas se pueden modificar polimerizando derivados del pirrol con sustituyentes sobre el nitrógeno<sup>(47)</sup> y sobre la posición 3, siendo más sensibles a la primera posición (Tabla 1-4).<sup>(23)</sup>

Hay gran diferencia entre el polipirrol y el poli-N-metilpirrol, ya que la introducción de este grupo metilo reduce la conductividad y desplaza el potencial de oxidación de la película. Estas películas se oxidan menos y a potenciales más positivos que el polipirrol y son menos conductoras. Y con grupos sustituyentes como *t*-butilo ó ciclohexilo, no hay formación de películas. Esto se debe a los efectos estéricos solamente, y su efecto es importante en el paso de acoplamiento del proceso de polimerización y en el grado de coplanaridad entre los anillos aromáticos de la cadena inducido por los sustituyentes. También se han preparado poli-N-arilpirroles, pero en general son más difíciles de obtener, debido a los efectos estéricos y electrónicos del grupo arilo.<sup>(23)</sup>

Tabla 1-4. Algunos datos de pirroles sustituidos y sus respectivas películas de polipirrol<sup>\*(23,47)</sup>

Grupo alquilo	Monómero		Polímero		
	$E_{pa}$ (mV) vs. ECS	$E_{pa}$ (mV) vs. ECS	Grado de oxidación	Densidad (g / cm <sup>3</sup> )	Conductividad ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )
—	1200	-200	0.25 – 0.30	1.48	30 – 100
N-metilo	1120	450	0.23 – 0.29	1.46	0.001
3-metilo	—	-240	0.25	1.36	4
3,4-dimetilo	—	-100	—	—	10
N-etilo	1220	450	0.20	1.36	0.002
N- <i>n</i> -propilo	1260	500	0.20	1.28	0.001
N- <i>n</i> -butilo	1220	640	0.11	1.24	0.0001
N- <i>i</i> -butilo	1240	600	0.08	1.25	0.00002
N-fenilo	1800	650	0.15	1.42	0.001

\* El anión es el tetrafluoroborato

El potencial de oxidación de las películas es sensible a la presencia de los sustituyentes en la cadena polimérica. Éste es el factor más importante cuando se considera el uso de estas películas para aplicaciones reales, ya que con la presencia de algunos sustituyentes sobre el nitrógeno de la unidad de pirrol, el potencial de oxidación se desplaza a potenciales más positivos alrededor de 0.6 V, lo cual es suficiente para que las películas sean estables en aire.<sup>(23)</sup>

### 1.6.7. Ventajas del polipirrol

Los polipirroles sustituidos en la posición 1 son buenos candidatos para la preparación de películas con centros metálicos. Aunque la sustitución en la posición 1 hace más lenta la velocidad de polimerización y provoca una marcada caída en la conductividad de la matriz de polipirrol, la conductividad remanente es suficiente para que crezca la película.<sup>(24)</sup>

Los sistemas de polipirrol son muy atractivos en varios aspectos. Pues son estables química y térmicamente y se dispone de varias variables para modificar las propiedades eléctricas y físicas, recurriendo a derivados (sustituidos en las posiciones 1, 3 y 4), aniones particulares o copolímeros para alcanzar las propiedades deseadas de la matriz polimérica.

### 1.7. Copolimerización del pirrol

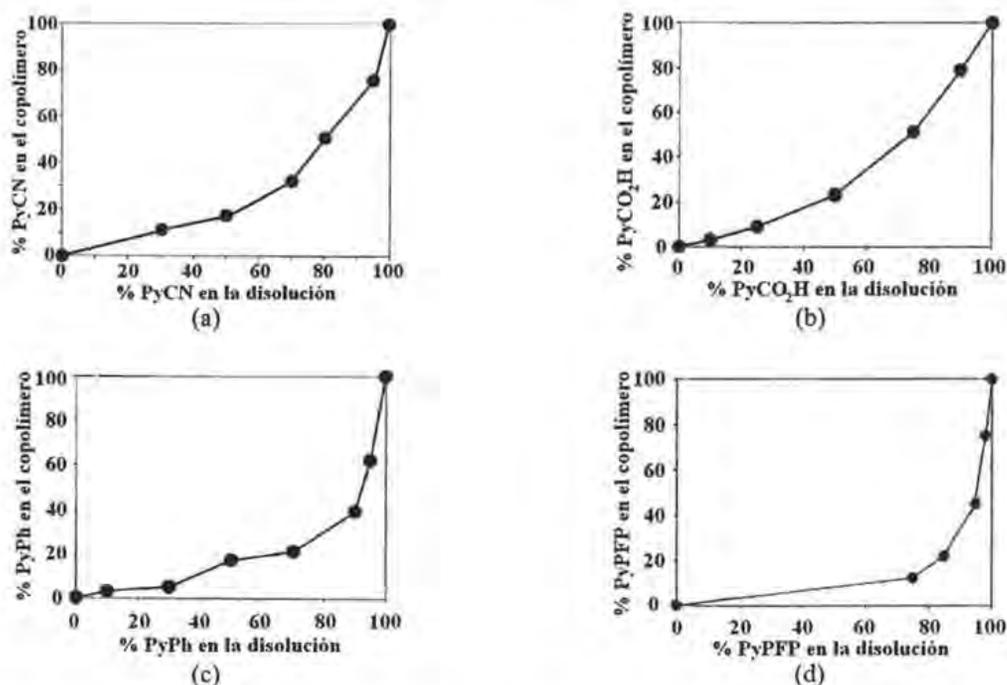
En general, las películas de polipirrol se preparan de disoluciones que contienen monómeros de una sola especie polimerizables. El gran número de monómeros disponibles ha facilitado la fabricación de películas con propiedades apropiadas para aplicaciones particulares y, además, la versatilidad de estos polímeros y el alcance de sus aplicaciones puede aumentarse o mejorarse con el uso de los copolímeros, ya que, por ejemplo, los pirroles N-sustituidos polimerizan a potenciales muy altos o, con grupos muy voluminosos como los de la **Figura 1-14**, simplemente no polimerizan.<sup>(39,48)</sup> En estos casos es necesaria la copolimerización con pirrol para reducir los efectos estéricos mediante el espaciamiento de los sustituyentes.<sup>(41)</sup>



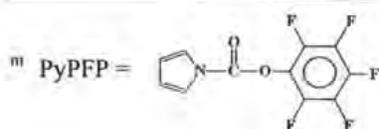
**Figura 1-14.** Los pirroles sustituidos con grupos muy voluminosos sobre el nitrógeno no polimerizan y en estos casos es necesaria la copolimerización. (Tomadas de Chen, 2002 y 2004).<sup>(39,48)</sup>

No se ha estudiado extensamente la reactividad de los diferentes monómeros hacia la polimerización por técnicas electroquímicas cuando se tienen en disolución varias especies monoméricas de pirrol sustituido y, por tanto, hay poco conocimiento sobre la composición de los copolímeros electrodepositados.<sup>(49)</sup> Entre los primeros trabajos sobre copolimerización de pirrol están aquellos con N-metilpirrol, en los que el interés es el estudio de las condiciones de crecimiento, el potencial de oxidación,<sup>(50)</sup> las conductividades<sup>(51)</sup> y la morfología superficial.<sup>(52)</sup>

Recientemente se ha encontrado que la proporción de pirrol N-sustituido/pirrol en los copolímeros difiere significativamente de la proporción en disolución. Se ha notado que esta dependencia no lineal se relaciona con los diferentes potenciales rédox de oxidación de los diferentes monómeros, y se observa que se requiere una proporción mayor de pirrol menos reactivo (más impedido)/pirrol más reactivo (menos impedido) en la disolución para producir un copolímero con una composición deseada (**Figura 1-15**).<sup>(39,41,48)</sup>



**Figura 1-15.** Variación del porcentaje de pirrol N-sustituido en el copolímero en función de la composición en disolución para los sistemas: (a) PyCN/Py, (b) PyCO<sub>2</sub>H/Py, (c) PyPh/Py y (d) PyPFP<sup>(m)</sup>/Py. (Tomada y modificada de Glidle, 2001).<sup>(49)</sup>



También se han utilizado los datos de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) para determinar el potencial en el cual se deposita el polímero (**Tabla 1-6**), en lugar de la oxidación del monómero en disolución, ya que el uso de estos potenciales, toma en cuenta los factores estéricos que permiten a especies de pirroles diferentes, con potenciales de oxidación similares, formar películas de polímeros a diferentes velocidades de reacción.<sup>(49)</sup> Así pues, en algunos casos el potencial de oxidación del pirrol N-sustituido durante la copolimerización es menor que el potencial de oxidación del pirrol,<sup>(39)</sup> pero eso no implica que haya polimerización en dicho potencial.

**Tabla 1-6.** Potenciales de oxidación del pirrol y de deposición del polipirrol durante la polimerización del sistema binario pirrol N-sustituido/pirrol. Determinados mediante EQCM.<sup>(49)</sup>

Sistema	Pirrol N-sustituido/Pirrol	$E_{ox}$ Py (V)	$E_{dep}$ PPy (V)
Py	0 / 100	0.725	0.86
PyCO <sub>2</sub> H/Py	75 / 25	0.88	0.945
PyPFP/Py	96 / 4	0.87	0.955
PyCN/Py	92 / 8	0.91	1.00
PyPh/Py	92 / 8	0.96	1.045

<sup>a</sup> En disolución para obtener un copolímero 50:50.

Los diferentes pirroles sustituidos tienen una influencia adicional sobre la composición de los copolímeros, pues le dan a las matrices poliméricas diferentes porosidades. Así, las matrices con mayores espacios vacíos contienen una mayor proporción de las especies monoméricas más pequeñas (menos impedidas y más reactivas).<sup>(49,53)</sup>

Finalmente, los copolímeros de pirrol se han comenzado a utilizar para fabricar microestructuras funcionalizadas, que por su conductividad podrían usarse en baterías o micro-reactores y, por su alta sensibilidad y especificidad, como electrodos selectivos.<sup>(54)</sup>

## 1.8. Referencias del capítulo

- <sup>1</sup> Steckhan E., Arns, T., Heineman, W. R., Hilt, G., Hoormann D., Jörissen, J., Kröner, L., Lewall, B., Pütter, H.. "Environmental protection and economization of resources by electroorganic and electroenzymatic syntheses" *Chemosphere*, **2001**, 43, 63-73.
- <sup>2</sup> Steckhan E.. "Electroenzymatic synthesis" *Top. Curr. Chem.*, **1994**, 170, 83-111.
- <sup>3</sup> Hollmann, F., Witholt, B., Schmid, A.. "[Cp\*Rh(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>: a versatile tool for efficient and non-enzymatic regeneration of nicotinamide and flavin coenzymes" *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*, **2003**, 19-20, 167-176.

- <sup>4</sup> Steckhan, E., Herrmann, S., Ruppert, R., Dietz, E., Frede, M., Spika, E.. "Analytical study of a series of substituted (2,2'-bipyridyl)(pentamethylcyclopentadienyl) rhodium and -iridium complexes with regard to their effectiveness as redox catalysts for the indirect electrochemical and chemical reduction of NAD(P)<sup>+</sup>" *Organometallics*, **1991**, 10, 1568-1577.
- <sup>5</sup> Cosnier, S., Gunther, H.. "A polypyrrole [Rh<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(bpy)Cl]<sup>+</sup> modified electrode for the reduction of NAD<sup>+</sup> cofactor. Application to the enzymatic reduction of pyruvate" *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 315, 307-312.
- <sup>6</sup> Palmer, H., Ohta, M., Watanabe, M., Suzuki, T.. "Oxidative stress-induced cellular damage caused by UV and methyl viologen in *Euglena gracilis* and its suppression with rutin" *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **2002**, 67, 116-129.
- <sup>7</sup> Günther, H., Paxinos, A. S., Schulz, M., van Dijk, C., Simon, H.. "Direct electron transfer between carbon electrodes, immobilized mediators and immobilized viologen-accepting pyridine nucleotide oxidoreductase" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1053-1055.
- <sup>8</sup> Jones, J. B., Snedoon, D. W., Higgins, W., Lewis, A. J.. "Preparative-scale reductions of cyclic ketone and aldehyde substrates of horse liver alcohol dehydrogenase with *in situ* sodium dithionite recycling of catalytic amounts of NAD<sup>+</sup>" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 856-857.
- <sup>9</sup> Wilson, P. E., Bunker, J., Lowery, T. J., Watt, G. D.. "Reduction of nitrogenase Fe protein from *Azotobacter vinelandii* by dithionite: quantitative and qualitative effects of nucleotides, temperature, pH and reaction buffer" *Biophys. Chem.*, **2004**, 109, 305-324.
- <sup>10</sup> Drakesmith, F. G., Gibson, B.. "A combined electrochemical Process for the regeneration of co-enzymes" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1493-1494.
- <sup>11</sup> Wienkamp, R., Steckhan, E.. "Indirect electrochemical regeneration of NADH by a bipyridinerhodium (I) complex as electron-transfer agent" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 782-783.
- <sup>12</sup> Franke, M., Steckhan, E.. "Tris(2,2'-bipyridyl-5-sulfonic acid)rhodium(III) an improved redox catalyst for the light-induced and the electrochemically initiated enzymatic reduction of carbonyl compounds" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 265-267.
- <sup>13</sup> Ruppert, R., Herrman, S., Steckhan, E.. "Efficient indirect electrochemical *in-situ* regeneration of NADH: electrochemically driven enzymatic reduction of pyruvate catalyzed by D-LDH" *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 6583-6586.
- <sup>14</sup> Ruppert, R., Herrman, S., Steckhan, E.. "Very efficient reduction of NAD(P)<sup>+</sup> with formate catalysed by cationic rhodium complexes" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1150-1151.
- <sup>15</sup> Kölle, U., Grützel, M.. "Organometallic rhodium(III) complexes as catalysts for the photoreduction of protons to hydrogen on colloidal TiO<sub>2</sub>" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 567-570.
- <sup>16</sup> Lo, H. C., Buriez, O., Kerr, J. B., Fish, R. H.. "Regioselective reduction of NAD<sup>+</sup> models with [Cp\*Rh(bpy)H]<sup>+</sup>: structure-activity relationships and mechanistic aspects in the formation of the 1,4-NADH derivatives" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1429-1432.
- <sup>17</sup> Lo, H. Ch., Leiva, C., Buriez, O., Kerr, J. B., Olmstead, M. M., Fish, R. H.. "Bioorganometallic chemistry. 13. Regioselective reduction of NAD<sup>+</sup> models, 1-benzylnicotinamide triflate and β-nicotinamide ribose-5'-methyl phosphate, with *in situ* generated [Cp\*Rh(Bpy)H]<sup>+</sup>: structure-activity relationship, kinetics, and mechanistic aspects in the formation of the 1,4-NADH derivatives" *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6705-6716.
- <sup>18</sup> Castellán, G. W.. *Fisicoquímica*, México, Addison Wesley Longman, 2a. ed., 1998, pp. 882-883.

- <sup>19</sup> Voet, D., Voet, J. G. *Biochemistry*, NY, John Wiley & Sons Inc., 2a. ed., 1995, pp. 352-353.
- <sup>20</sup> Steckhan, E., Herrmann, S., Ruppert, R., Thömmes, J., Wandrey, Ch. "Continuous generation of NADH from NAD<sup>+</sup> and formate using a homogeneous catalyst with enhanced molecular weight in a membrane reactor" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 388-390.
- <sup>21</sup> Guadalupe, A. R., Chen, X., Sullivan, B. P., Meyer, T. J. "Oxo complexes, pH effects, and catalysis in films formed by electropolymerization" *Inorg. Chem. Reviews*, **1993**, 32, 5502-5512.
- <sup>22</sup> Collin, J. P., Jouaiti, A., Sauvage, J. P. "Anodic electropolymerization of films of polypyrrole functionalized with metal terpyridyl redox centres" *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 286, 75-87.
- <sup>23</sup> Diaz, A. F., Bargon, J. "Electrochemical synthesis of conducting polymers" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., **1986**, pp. 81-115.
- <sup>24</sup> Deronzier, A., Moutet, J.-C. "Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications" *Coord. Chem. Reviews*, **1996**, 147, 339-371.
- <sup>25</sup> Diaz, A. F., Kanazawa, K. K. "Electrochemical polymerization of pyrrole" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635-636.
- <sup>26</sup> Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F., Street, G. B. "Organic Metals: polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 854-855.
- <sup>27</sup> Street, G. B. "Polypyrrole. From powders to plastics" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., **1986**, pp. 265-291.
- <sup>28</sup> Diaz, A.F., Crowley, J., Bargon, J., Gardini, G. P., Torrance, J. B. "Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers" *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 121, 355-361.
- <sup>29</sup> Qu, L., Shi, G., Yuan, J., Han, G., Chen, F. "Preparation of polypyrrole microstructures by direct electrochemical oxidation of pyrrole in an aqueous solution of camphorsulfonic acid" *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 561, 149-156.
- <sup>30</sup> Kiani, M. S., Mitchell, G. R. "The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential" *Synth. Met.*, **1992**, 48, 203-218.
- <sup>31</sup> Chance, R. R., Boudreaux, D. S., Brédas, J.-L., Silbey, R. "Solitons, polarons, and bipolarons in conjugated polymers" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., **1986**, pp. 825-857.
- <sup>32</sup> Burgmayer, P., Murray, R. W. "Ionic conductivity of polypyrrole" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., **1986**, pp. 507-523.
- <sup>33</sup> Otero, T. F., Boyano, I., Cortés, M.T., Vázquez, G. "Nucleation, non-stoichiometry and sensing muscles from conducting polymers" *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 3719-3726.
- <sup>34</sup> Wegner, G. "Polymers with metal-like conductivity—A review of their synthesis, structure and properties" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 361-381.
- <sup>35</sup> Fermín, D. J., Scharifker, B. R. "Products in solution during electrodeposition of polypyrrole" *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 357, 273-287.
- <sup>36</sup> Scharifker, B. R., García-Pastoriza, E., Marino, W. "The growth of polypyrrole films on electrodes" *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 300, 85-98.
- <sup>37</sup> Fermín, D.J., Scharifker, B. R. "The role of intermediates in solution in the initial stages of electrodeposition of polypyrrole" *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 365, 35-39.
- <sup>38</sup> Amatore, C., Savéant, J. M. "ECE and disproportionation. Part V. Stationary state general solution application to linear sweep voltammetry" *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 85, 27-46.

- <sup>39</sup> Chen, J., Too, Ch. O., Wallace, G. G., Swiegers, G. F., Skelton, B. W., White, A. H.. "Redox-active conducting polymers incorporating ferrocenes. Preparation, characterization and bio-sensing properties of ferrocenylpropyl and -butyl polypyrroles" *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 4227-4238.
- <sup>40</sup> Bazzaoui, M., Martins, L., Bazzaoui, E. A., Martins, J. I.. "New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium" *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2953-2962.
- <sup>41</sup> Chen-Yang, Y. W., Li, J. L., Wu, T. L., Wang, W. S., Hon, T. F.. "Electropolymerization and electrochemical properties of (N-hydroxyalkyl)pyrrole/pyrrole copolymers" *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 2031-2040.
- <sup>42</sup> Hernández-Pérez, T., Morales, M., Batina, N., Salmón, M.. "Effect of the electrosynthesis method on the surface morphology of the polypyrrole films" *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, C369-C375.
- <sup>43</sup> Pringle, J. M., Efthimiadis, J., Howlwlett, P. C., Efthimiadis, J., MacFarlane, D. R., Chaplin, A. A., Hall, S. B., Officer, D. L., Wallace, G. G., Forsyth, M.. "Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids" *Polymer*, **2004**, 45, 1447-1453.
- <sup>44</sup> John, R., Wallace, G. G.. "The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers" *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 306, 157-167.
- <sup>45</sup> Asavapiriyant, S., Chandler, G. K., Gunawardena, G. A., Pletcher, D.. "The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions" *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 229-244.
- <sup>46</sup> Saidman, S. B.. "Influence of anion and pH on the electrochemical behaviour of polypyrrole synthesised in alkaline media" *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1719-1726.
- <sup>47</sup> Diaz, A., Castillo, J., Kanazawa, K. K., Logan, J. A., Salmón, M., Farjardo, O.. "Conducting poly-N-alkylpyrrole polymers films" *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 133, 233-239.
- <sup>48</sup> Chen, J., Too, Ch. O., Wallace, G. G., Swiegers G. F.. "Redox-active conducting polymers incorporating ferrocenes. 2. Preparation and characterisation of polypyrroles containing propyl- and butyl-tethered [1.1]ferrocenophane" *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 691-702.
- <sup>49</sup> Glidle, A., Swann, M. J., Hadyoon, C. S., Cui, L., Davis, J., Ryder, K. S., Cooper, J. M.. "XPS assaying of electrodeposited copolymer composition to optimise sensor materials" *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2001**, 121, 131-148.
- <sup>50</sup> Novák, P., Vielstich, W.. "An electrochemical study of pyrrole/N-methylpyrrole copolymer" *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 300, 99-110.
- <sup>51</sup> Paul, A., Sarkar, D., Misra, T. N.. "Electrical properties of organised assemblies of pyrrole-N-methylpyrrole copolymer in Langmuir-Blodgett films" *Solid State Commun.*, **1994**, 89, 363-367.
- <sup>52</sup> Singh, R., Narula, A. K., Tandon, R. P., Rao, S. U. M., Panwar, V. S., Chandra, S., Mansingh, A.. "Growth kinetics of polypyrrole, poly(N-methyl pyrrole) and their copolymer, poly(N-methyl pyrrole-pyrrole): Effect of annealing on conductivity and surface structure" *Synth. Met.*, **1996**, 79, 1-6.
- <sup>53</sup> Bonfiglio, A., Parodi, M. T., Bianco, B., Ruggeri, G.. "On the preparation of Langmuir-Blodgett films of pyrrole derivatives" *Mat. Sc. Eng. C*, **1998**, 5, 223-226.
- <sup>54</sup> Rapta, P., Neudeck, A., Bartl, A., Dunsch, L.. "Microstructured conducting polypyrrole electrodes" *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 3483-3489.

## Hipótesis

En la regeneración del cofactor enzimático NAD(P)H a partir de NAD(P)<sup>+</sup>, la eficiencia de los electrodos de polipirrol modificados, utilizando unidades de pirrol unidas a la biperidina de complejos organometálicos de rodio del tipo acu(2,2'-biperidina)(pentametilciclopentadienil) rodio(III) mediante cadenas alifáticas, depende de la longitud de estas cadenas y de la posición de sustitución sobre la biperidina con las mismas cadenas. Además, la voltamperometría cíclica puede controlar las propiedades de los polímeros y copolímeros mediante la variación de los parámetros de crecimiento.

## Objetivos

1. Sintetizar y caracterizar derivados de la bupiridina que contengan a la unidad de pirrol-alquilo en diferentes posiciones sobre la bupiridina (geometría del ligante) y con cadenas de distinta longitud.
2. Sintetizar complejos organometálicos de rodio(III) del tipo acu(2,2'-bupiridina)(pentametilciclopentadienil)rodio(III) electropolimerizables y no electropolimerizables a partir del bis-dicloro(pentametilciclopentadienil)rodio(III) y bupiridinas comerciales y bupiridinas que contengan la unidad de pirrol-alquilo.
3. Hacer estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica de los ligantes (bupiridinas y bupiridinas funcionalizadas con pirrol) y de los complejos con cada uno de estos ligantes en microelectrodo de carbón vítreo.
4. Estudiar la influencia de la geometría de la bupiridina y la longitud de la cadena que une el pirrol con ésta, en la polimerización electroquímica por voltamperometría cíclica en microelectrodo de carbón vítreo.
5. Evaluar el grado de recubrimiento así como la cantidad de catalizador que se puede depositar al variar las condiciones experimentales.
6. Estudiar por voltamperometría cíclica en microelectrodo de carbón vítreo la influencia de la geometría de la bupiridina en el desempeño electroquímico de los complejos no polimerizables ante la electro-reducción de NA y NADP<sup>+</sup>.

7. Estudiar por voltamperometría cíclica en microelectrodo de carbón vítreo la influencia de la geometría de la bipyridina y la longitud de la cadena que une el pirrol con ésta, en el desempeño electroquímico de las películas de polipirrol ante la electro-reducción de NA y NADP<sup>+</sup>.
8. Estudiar la respuesta electrocatalítica en microelectrodo de carbón vítreo modificado con películas de polipirrol conteniendo el catalizador, frente a la reducción catalítica de NAD(P)<sup>+</sup> y escoger los mejores candidatos.
9. Hacer copolimerizaciones de pirrol/pirrol N-sustituido por voltamperometría cíclica sobre carbono vítreo y estudiar algunas de las variables involucradas en el crecimiento.

---

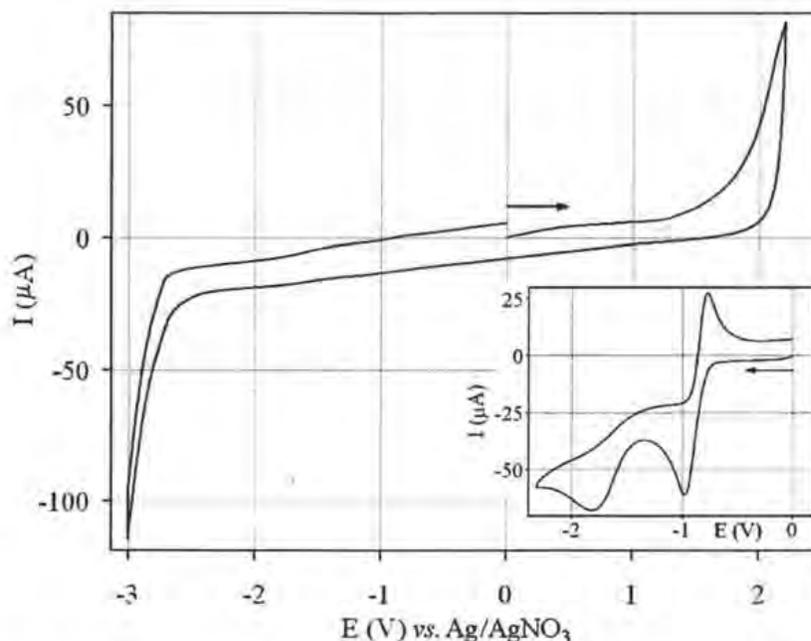
# Análisis de resultados

---

## Capítulo 2

### Estudios electroquímicos

En los estudios electroquímicos en acetonitrilo, se empleó una disolución 0.1 M de TBAP como electrolito soporte, carbono vítreo como electrodo indicador (EI), platino como contraelectrodo (CE) y Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M como electrodo de referencia (ER). Este sistema permitió tener una zona de electroactividad desde -3.0 a 2.2 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> (**Figura 2-1**).

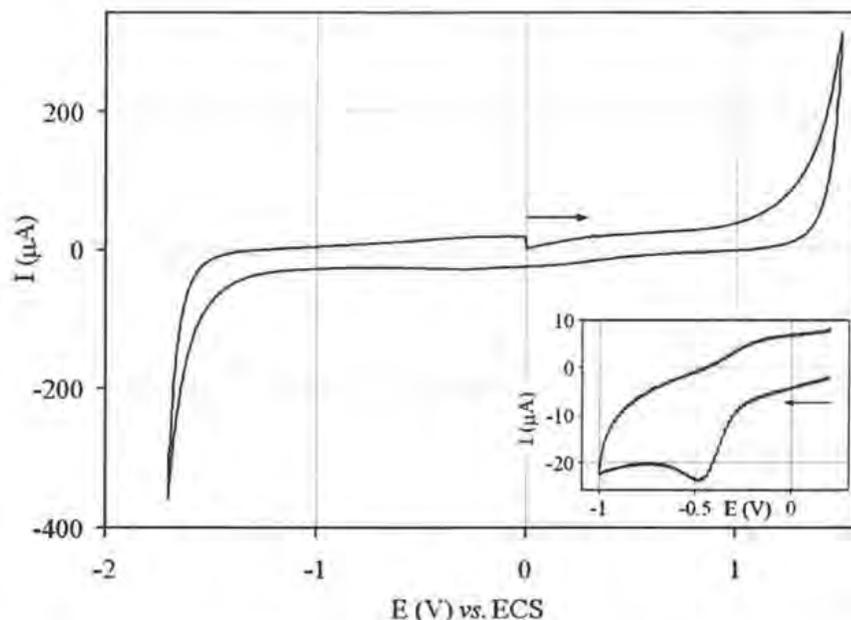


**Figura 2-1.** Ventana de electroactividad en acetonitrilo. Electrolito soporte: TBAP 0.1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro: el mismo medio antes de burbujear nitrógeno.

Además, como puede observarse en el recuadro de la **Figura 2-1**, aparecen los picos de reducción y oxidación del sistema O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> en -0.979 V y -0.775 V respectivamente ( $E_{1/2} = -0.877$

V)<sup>(1)</sup> y el pico de reducción de  $O_2^{*}$  a  $HO_2^-$  en  $-1.817$  V,<sup>(2)</sup> mismos que desaparecen satisfactoriamente al burbujear nitrógeno en la disolución durante 30 minutos.

En los estudios electroquímicos en agua, se empleó una disolución 1 M de  $KNO_3$  como electrolito soporte, carbono vítreo como electrodo indicador (EI), platino como contraelectrodo (CE) y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia (ER). Este sistema permitió tener una zona de electroactividad desde  $-1.7$  a  $1.5$  V (**Figura 2-2**).



**Figura 2-2.** Ventana de electroactividad en agua. Electrolito soporte:  $KNO_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $100$   $mV s^{-1}$ . Recuadro: el mismo medio antes de burbujear nitrógeno.

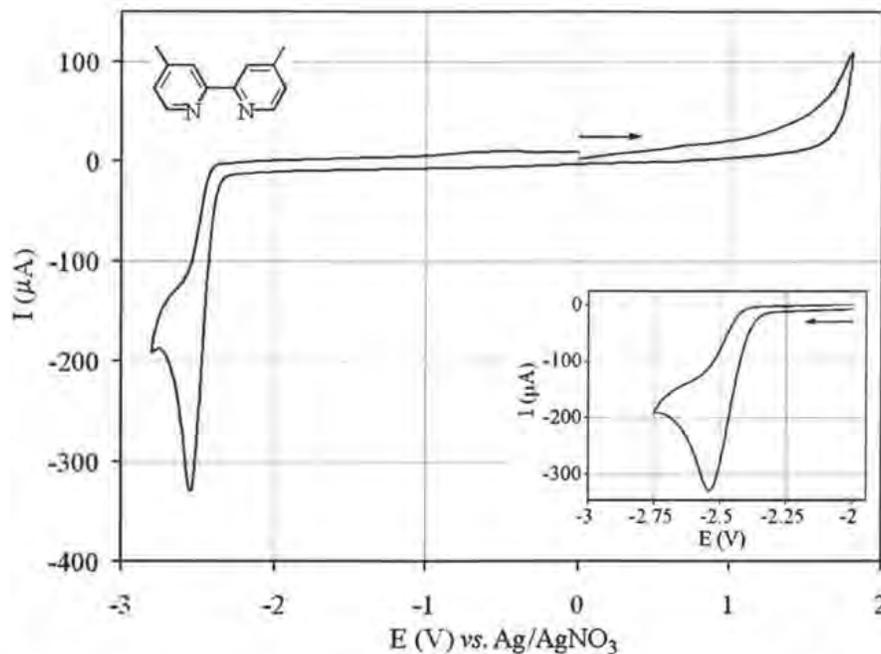
En agua también aparece el pico de reducción de  $O_2$  a  $H_2O_2$  en  $-0.477$  V<sup>(3)</sup> (recuadro de la **Figura 2-2**), mismo que desaparece satisfactoriamente al burbujear nitrógeno en la disolución durante 30 minutos.

Ahora bien, para ir conociendo los sistemas, se hicieron una serie de estudios por voltamperometría cíclica de los ligantes (bipiridinas y bipiridinas funcionalizadas con pirrol) y de los complejos con cada uno de estos ligantes.

## 2.1. Estudio de los ligantes

### 2.1.1. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridina (4Bpy)

El voltamperograma cíclico de **4Bpy** 1 mM en acetonitrilo a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 2-3**) sólo presenta un pico de reducción en  $-2.548 \text{ V}$ , que corresponde a la reducción irreversible de la bipiridina a radical anión.<sup>(4)</sup> Este pico se muestra irreversible a velocidades de barrido menores o iguales a  $5000 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>(a)</sup>



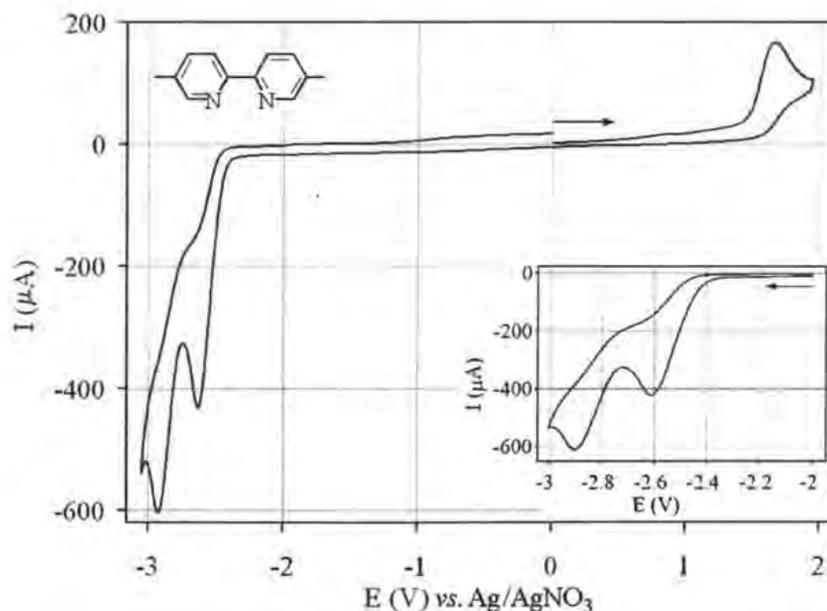
**Figura 2-3.** Voltamperograma cíclico de **4Bpy** 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Recuadro: barrido en la zona de reducción de esta bipiridina.

### 2.1.2. 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridina (5Bpy)

El voltamperograma cíclico de **5Bpy** 1 mM en acetonitrilo a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 2-4**) presenta un pico de oxidación en  $1.666 \text{ V}$  que corresponde a la oxidación de la bipiridina a radical catión, y

<sup>a</sup> Con éste y cada uno de los ligantes, se hicieron barridos hasta  $5000 \text{ mV s}^{-1}$ , ya que ésta es la velocidad en la cual la reducción de la bipiridina en cada uno de los complejos comienza a ser reversible, como se verá más adelante. A velocidades mayores no se hicieron experimentos.

dos picos de reducción en -2.613 y -2.902 V, que corresponden a la reducción irreversible de la bipyridina a radical anión y de radical anión a dianión,<sup>(5)</sup> respectivamente. Los tres picos se muestran irreversibles a velocidades de barrido menores o iguales a 5000 mV s<sup>-1</sup>.



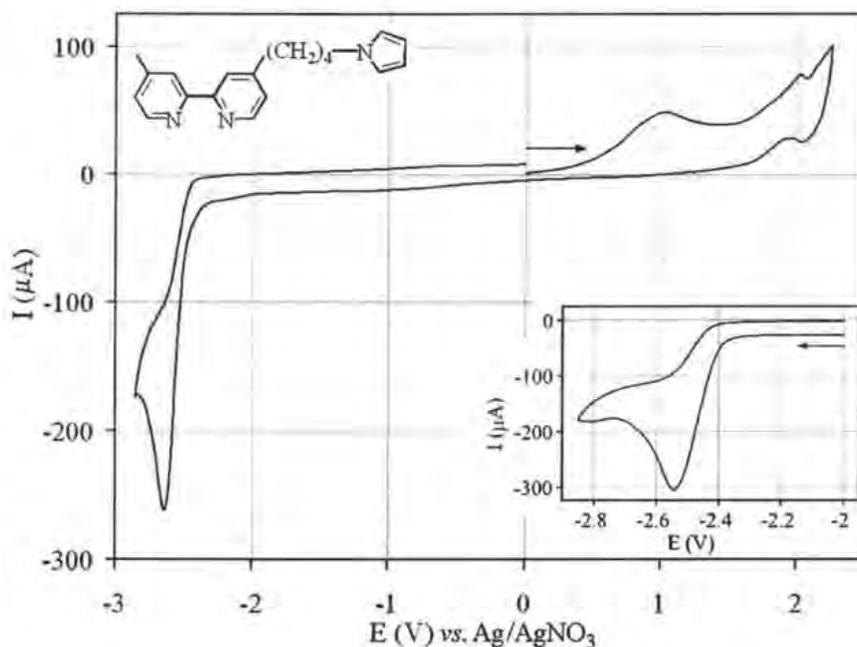
**Figura 2-4.** Voltamperograma cíclico de **5Bpy** 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>, Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro: barrido en la zona de reducción de esta bipyridina.

### 2.1.3. 4-(4-pirrol-1-il-butil)-4'-metil-2,2'-bipyridina (**4Bpy-4-Py**)

**4Bpy-4-Py** se preparó a partir de pirrol, 1,3-dibromopropano y 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina siguiendo los métodos descritos por Sukata<sup>(6)</sup>, Ellison<sup>(7)</sup> y Ghosh<sup>(8)</sup>, los cuales se describen en las secciones 6.3.1 y 6.3.2.

El voltamperograma cíclico de **4Bpy-4-Py** 1 mM en acetonitrilo a 100 mV s<sup>-1</sup> (**Figura 2-5**), iniciando el barrido en dirección anódica, presenta un pico de oxidación en 1.022 V que corresponde a la oxidación del pirrol, un pico de oxidación en 2.017 V que corresponde a la oxidación de la bipyridina a radical catión, y un pico de reducción en -2.637 V, que corresponde a la reducción irreversible de la bipyridina a radical anión. Los tres picos se muestran irreversibles a velocidades de barrido menores a 5000 mV s<sup>-1</sup>.

Sin embargo, cuando el barrido se inicia en dirección catódica (recuadro de la **Figura 2-5**), el potencial de pico de la reducción de la bipyridina aparece en  $-2.540$  V ( $-2.637$  V para el barrido iniciado en dirección anódica). Esta diferencia se debe probablemente a que al iniciar el barrido en dirección anódica, se lleva a cabo la oxidación y polimerización del pirrol sobre la superficie del electrodo, modificándolo y, por tanto, modificando el potencial de reducción de la bipyridina.



**Figura 2-5.** Voltamperograma cíclico de **4Bpy-4-Py** 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro: barrido en la zona de reducción de la bipyridina.

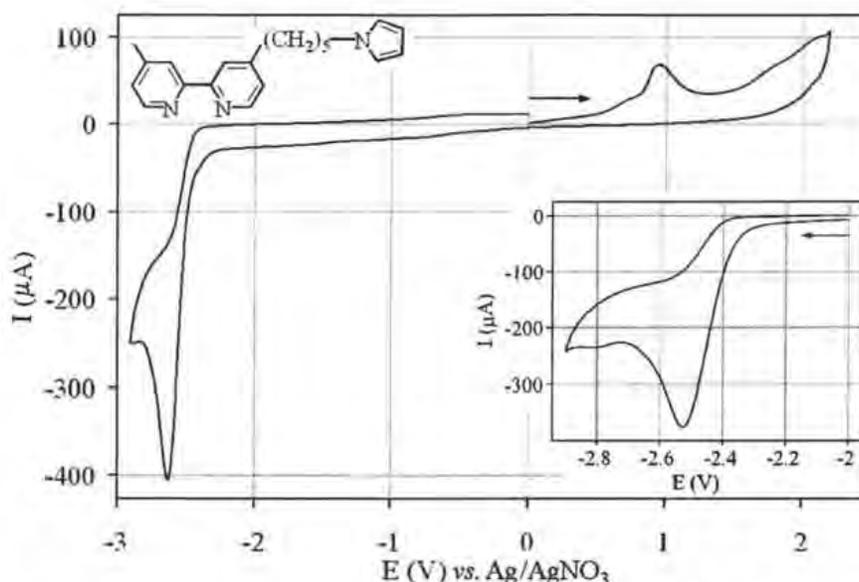
#### 2.1.4. 4-(5-pirrol-1-il-pentil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (**4Bpy-5-Py**)

**4Bpy-5-Py** se preparó a partir de pirrol, 1,4-dibromobutano y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina siguiendo los métodos descritos por Sukata<sup>(6)</sup>, Ellison<sup>(7)</sup> y Ghosh<sup>(8)</sup>, los cuales se describen en las secciones 6.3.1 y 6.3.2.

El voltamperograma cíclico de **4Bpy-5-Py** 1 mM en acetonitrilo a 100 mV s<sup>-1</sup> (**Figura 2-6**), iniciando el barrido en dirección anódica, presenta un pico de oxidación en 0.954 V que corresponde a la oxidación del pirrol, un pico de oxidación en 2.140 V que corresponde a la oxidación de la bipyridina a radical catión y que por estar muy cercano a la barrera anódica se

observa sólo como un hombro; además se registra un pico de reducción en  $-2.628$  V, que corresponde a la reducción irreversible de la bipyridina a radical anión. Los tres picos se muestran irreversibles a velocidades de barrido menores o iguales a  $5000$   $\text{mV s}^{-1}$ .

Sin embargo, cuando el barrido se inicia en dirección catódica (recuadro de la **Figura 2-6**), el potencial de pico de la reducción de la bipyridina aparece en  $-2.528$  V ( $-2.628$  V para el barrido iniciado en dirección anódica). Esta diferencia, al igual que con el compuesto anterior, se debe probablemente a que al iniciar el barrido en dirección anódica, se lleva a cabo la oxidación del pirrol y su polimerización sobre la superficie del electrodo, modificándolo y modificándose el potencial de la reducción de la bipyridina.



**Figura 2-6.** Voltamperograma cíclico de **4Bpy-5-Py** 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Velocidad de barrido:  $100$   $\text{mV s}^{-1}$ . Recuadro: barrido en la zona de reducción de la bipyridina.

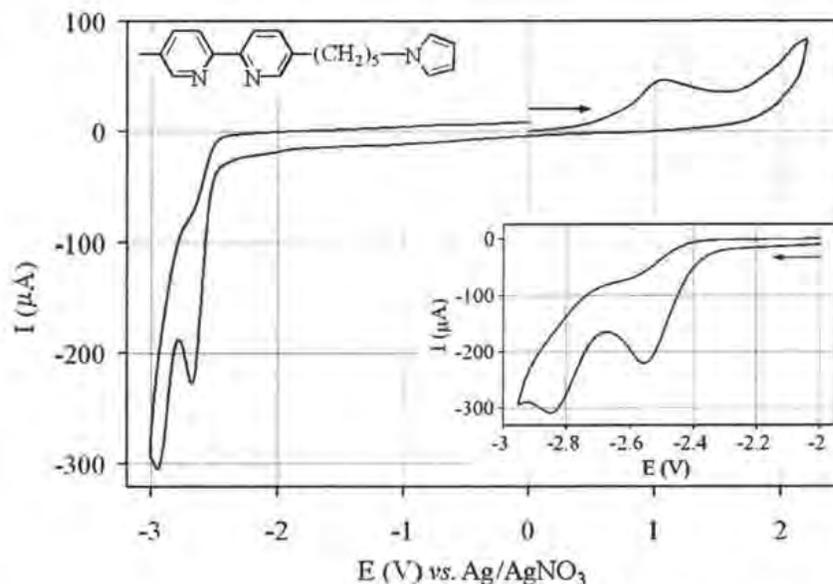
### 2.1.5. 5-(5-pirrol-1-il-pentil)-5'-metil-2,2'-bipyridina (**5Bpy-5-Py**)

**5Bpy-5-Py** se preparó a partir de pirrol, 1,4-dibromobutano y 5,5'-dimetil-2,2'-bipyridina siguiendo los métodos descritos por Sukata<sup>(6)</sup>, Ellison<sup>(7)</sup> y Ghosh<sup>(8)</sup>, los cuales se describen en las secciones 6.3.1 y 6.3.2.

El voltamperograma cíclico de **5Bpy-5-Py** 1 mM en acetonitrilo a  $100$   $\text{mV s}^{-1}$  (**Figura 2-7**), iniciando el barrido en dirección anódica, presenta un pico de oxidación en  $1.068$  V que

corresponde a la oxidación del pirrol y dos picos de reducción en  $-2.673$  y  $-2.942$  V, que corresponde a la reducción irreversible de la bipyridina a radical anión y de radical anión a dianión, respectivamente. Los picos se muestran irreversibles a velocidades de barrido menores o iguales a  $5000$   $\text{mV s}^{-1}$ . Para este compuesto el potencial de oxidación de la bipyridina está también muy cercano a la barrera anódica así que sólo se observa un hombro en  $2.180$  V justo antes de aparecer la barrera.

Cuando el barrido se inicia en dirección catódica (recuadro de la **Figura 2-7**), los potenciales de los picos de reducción de la bipyridina aparecen en  $-2.555$  y  $-2.848$  V ( $-2.673$  y  $-2.942$  V para el barrido iniciado en dirección anódica). Esta diferencia, al igual que con los dos compuesto anteriores, se debe muy probablemente a la modificación de la superficie del electrodo por el polipirrol formado y modificándose los potenciales de la reducción de la bipyridina.



**Figura 2-7.** Voltamperograma cíclico de **5Bpy-5-Py** 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Velocidad de barrido:  $100$   $\text{mV s}^{-1}$ . Recuadro: barrido en la zona de reducción de la bipyridina.

Los ligantes que contienen a la **4Bpy**, presentan sólo un pico de reducción de la bipyridina, mientras que los que contienen a la **5Bpy** presentan dos picos de reducción de la misma.<sup>(b)</sup> Además, cuando se tiene el ligante con el pirrol, los picos de reducción de la bipyridina aparecen

<sup>b</sup> Saji y col. (1975) reportan que ambas bipyridinas presentan dos reducciones y que el potencial de la segunda reducción es función de las impurezas en la disolución, por lo que en el caso de los ligantes que contienen a la **4Bpy** es probable que éste esté muy cercano o más allá de la barrera de reducción que no es posible observarlo.

en potenciales más negativos cuando se inicia el barrido en dirección anódica [-2.637 y -2.628 V para **4Bpy-4-Py** y **4Bpy-5-Py** respectivamente (Tabla 2-1)] que cuando se inicia el barrido en dirección catódica [-2.540 y -2.528 V para **4Bpy-4-Py** y **4Bpy-5-Py** respectivamente (Tabla 2-1)] y estos últimos valores son más cercanos al de la **4Bpy** (-2.548 V). Esto último se debe muy probablemente a que al iniciar el barrido en dirección anódica se modifica la superficie del electrodo por la polimerización del pirrol, cosa que no ocurre cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

En cuanto a los picos de oxidación de las bipyridinas, éstos siempre aparecen después de la oxidación del pirrol, por lo que sus valores de potencial no se afectan con la dirección a la que se inicia el barrido

Tabla 2-1. Resumen de los potenciales de pico (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>) de los ligantes con bipyridina en acetonitrilo.

Ligante	Dirección de inicio del barrido	Piridina		Pirrol oxidación
		reducción	oxidación	
<b>4Bpy</b>		-2.548 V		
<b>5Bpy</b>		-2.613 V	-2.902 V	1.666 V
<b>4Bpy-4-Py</b>	Anódico	-2.637 V		2.017 V
	Catódico	-2.540 V		1.022 V
<b>4Bpy-5-Py</b>	Anódico	-2.628 V		2.140 V
	Catódico	-2.528 V		0.954 V
<b>5Bpy-5-Py</b>	Anódico	-2.673 V	-2.942 V	2.180 V
	Catódico	-2.555 V	-2.848 V	1.068 V

## 2.2. Estudio de los complejos de rodio

Los estudios de los complejos **6**, **7**, **8**, **9** y **10** se hicieron tanto en acetonitrilo como en agua ya que a diferencia de los ligantes —que son sólo solubles en acetonitrilo— éstos son solubles en ambos disolventes. Es importante señalar que para este tipo de complejos en disolución acuosa el cloruro de la esfera de coordinación es desplazado rápidamente por una molécula de agua,<sup>(9)</sup> lo que significa que se trabaja con el acuocomplejo en lugar del cloroComplejo. Sin embargo, ambas especies se seguirán denominando con el mismo número, pero con la indicación de **H<sub>2</sub>O** cuando se trate de los acuocomplejos.

### 2.2.1. Complejo $[Rh(4Bpy)(C_5Me_5)Cl]Cl$ (6)

6 se preparó a partir de bis-dicloro(pentametilciclopentadienil)rodio(III) y 4Bpy siguiendo el método descrito por Kölle,<sup>(10)</sup> el cual se describe en la sección 6.3.3.

El voltamperograma cíclico de 6 en acetonitrilo (Figura 2-8) muestra los siguientes procesos redox: el pico A ( $E_{pa} = 0.978$  V) corresponde a la oxidación irreversible del cloruro libre,<sup>(c)</sup> el pico B ( $E_{pa} = 1.727$  V) a la oxidación irreversible de la bipyridina, los picos C ( $E_{pc} = -1.045$  V) y E ( $E_{pa} = -0.926$  V) ( $E_{1/2} = -0.986$  V) al sistema  $Rh^{III}/Rh^I$  y el pico D ( $E_{pc} = -2.531$  V) a la reducción irreversible de la bipyridina.<sup>(11)</sup>

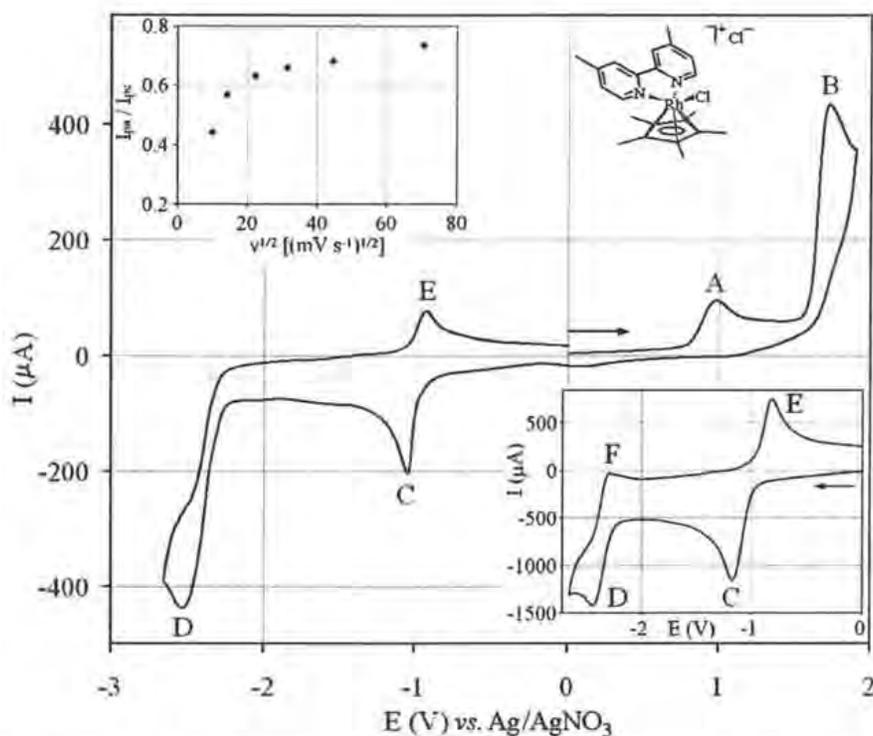


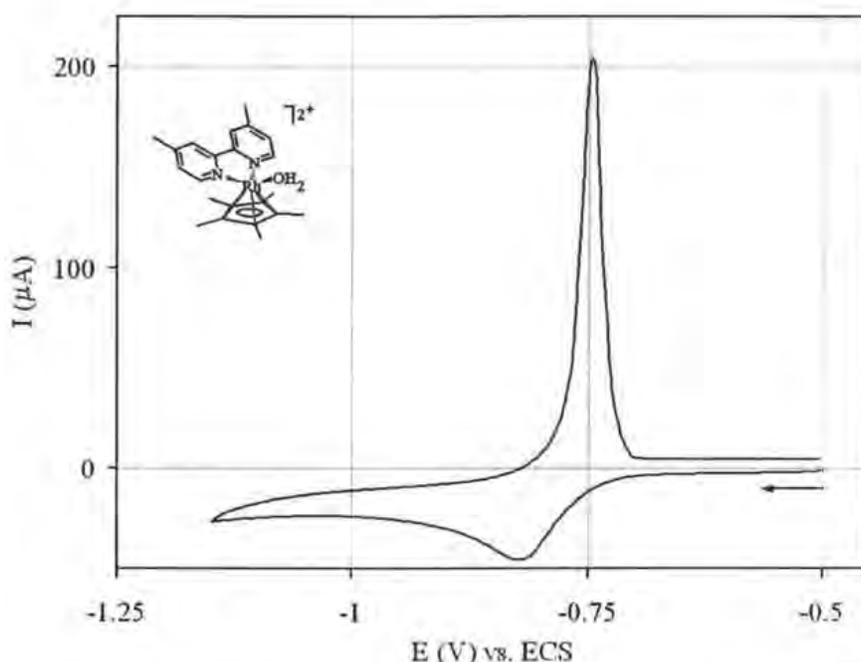
Figura 2-8. Voltamperograma cíclico de  $[Rh(4Bpy)(C_5Me_5)Cl]Cl$  (6) 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. El: carbono vitreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro superior:  $I_{pa}/I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  para el sistema C/E ( $Rh^{III}/Rh^I$ ) únicamente. Recuadro inferior: barrido en la zona de reducción a 5000 mV s<sup>-1</sup>.

Al hacer el estudio de inversión de barrido a diferentes valores de potencial ( $E_\lambda$ ) se observa que, salvo C y E, todos los sistemas electroquímicos son independientes. Al realizar los barridos

<sup>c</sup> Este pico se identificó agregando a la disolución de 6 una disolución saturada de KCl, observándose el crecimiento del pico.

de potencial a diferentes velocidades se observa que los picos A y B no muestran cambio en sus perfiles; el pico D se observa irreversible a bajas velocidades y comienza a ser reversible a velocidades iguales o mayores a  $2000 \text{ mV s}^{-1}$  (F en el recuadro inferior de la **Figura 2-8**); al analizar únicamente el sistema C/E ( $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ ), éste no alcanza la reversibilidad total ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} < 1$ , recuadro superior de la **Figura 2-8**). Lo anterior se debe, muy probablemente, a un cambio en la esfera de coordinación del metal, que pierde un cloruro al pasar del estado de oxidación III a I y que no recupera al invertirse el barrido.

El voltamperograma cíclico de **6-H<sub>2</sub>O** en agua (**Figura 2-9**) muestra un pico catódico en  $-0.824 \text{ V}$  y uno anódico en  $-0.747 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = -0.786 \text{ V}$ ) este sistema corresponde al sistema  $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ . Sin embargo, como ahora se tiene en disolución la especie  $[\text{Rh}(\text{4Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  al reducirse se forma la especie  $[\text{Rh}(\text{4Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)]^{(12)}$  que se deposita sobre el electrodo y que durante la oxidación se observa como un pico adsortivo.<sup>(9)</sup> Sin embargo, este fenómeno no lo observan Steckhan y cols.<sup>(13)</sup> utilizando disoluciones amortiguadoras de Tris/HCl<sup>(d)</sup>, mientras que



**Figura 2-9.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(\text{4Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**6-H<sub>2</sub>O**) 1 mM en agua y 1 M de  $\text{KNO}_3$ . EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .<sup>(e)</sup>

<sup>d</sup> Tris = Tris(hidroximetil)aminometano  $[(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2]$

<sup>e</sup> Con **6-H<sub>2</sub>O**, **7-H<sub>2</sub>O**, **8-H<sub>2</sub>O**, **9-H<sub>2</sub>O** y **10-H<sub>2</sub>O** se hicieron barridos de potencial a diferentes velocidades, pero se presenta sólo el voltamperograma a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  por ser la velocidad a la que se llevaron a cabo las electropolimerizaciones en agua, como se verá más adelante.

Hollmann y cols.<sup>(9)</sup> lo observan en disoluciones amortiguadoras de fosfatos a pH 9 (**Figura 1-8**), ambos trabajando con electrodos de carbono vítreo. De aquí se deduce que éste es dependiente del medio en el cual se lleva a cabo el estudio. Finalmente, los picos B y D —observados en acetonitrilo— no aparecen en agua debido a la limitación de la ventana electroactiva y la señal A no se observa.

Ahora, de la relación  $Q_{ox}/Q_{red} = 0.96$ ,<sup>(f)</sup> se ve que la carga de oxidación es ligeramente menor que la de reducción, esto indica que no todo lo que se reduce del complejo **6-H<sub>2</sub>O** es adsorbido, sino que una parte difunde al seno de la disolución y al oxidarse no se alcanza la misma carga. Esto implica que el proceso adsorptivo posterior a la transferencia electrónica es ligeramente más lento.<sup>(g)</sup>

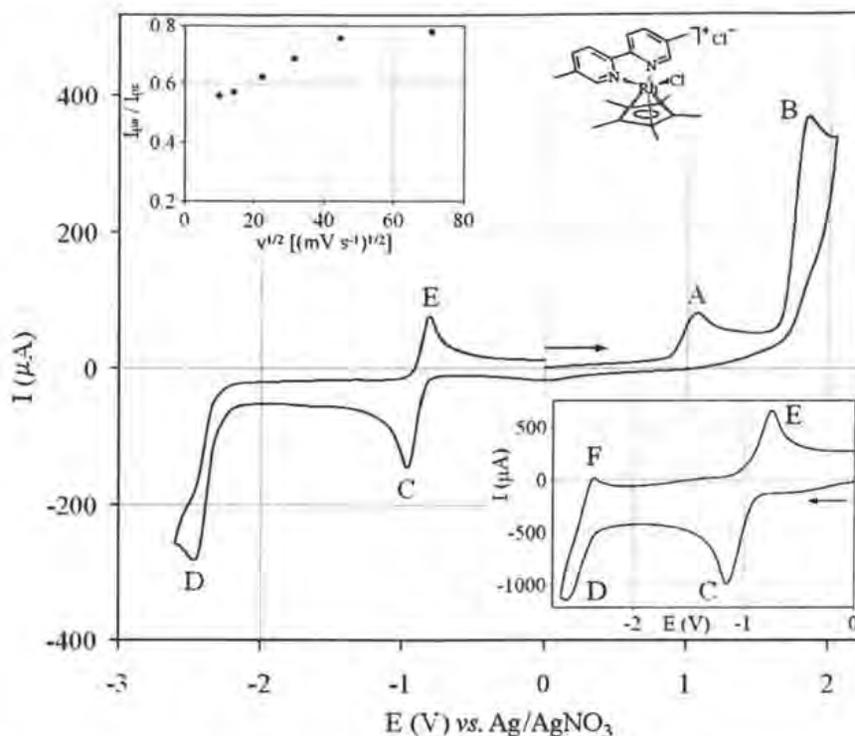
### 2.2.2. Complejo $[Rh(5Bpy)(C_5Me_5)Cl]Cl$ (**7**)

El voltamperograma cíclico de **7** en acetonitrilo (**Figura 2-10**) muestra los siguientes procesos rédox: el pico A ( $E_{pa} = 1.068$  V) corresponde a la oxidación irreversible del cloruro, el pico B ( $E_{pa} = 1.855$  V) a la oxidación irreversible de la bipyridina, los picos C ( $E_{pc} = -0.961$  V) y E ( $E_{pa} = -0.812$  V) ( $E_{1/2} = -0.886$  V) al sistema  $Rh^{III}/Rh^I$  y el pico D ( $E_{pc} = -2.478$  V) a la reducción irreversible de la bipyridina.<sup>(11)</sup>

Al igual que con el complejo **6**, en este complejo todos los sistemas electroquímicos son independientes, salvo C y E. Al hacer barridos de potencial a diferentes velocidades se observa que los sistemas A y B no muestran un cambio en el perfil de sus señales; el sistema D (reducción de la bipyridina) se observa irreversible a bajas velocidades y llega a observarse reversible a velocidades iguales o mayores a  $1000$  mV s<sup>-1</sup> (F en el recuadro inferior de la **Figura 2-10**); analizando únicamente el sistema C/E ( $Rh^{III}/Rh^I$ ), se observa que éste no alcanza la reversibilidad ( $I_{pa}/I_{pc} < 1$ , recuadro superior de la **Figura 2-10**).

<sup>f</sup> La carga Q se obtiene por integración del área bajo la curva en el respectivo voltamperograma (I vs. E) tomando en cuenta que  $E = \int(t)$ . De este modo se obtiene  $[A s] = [C]$

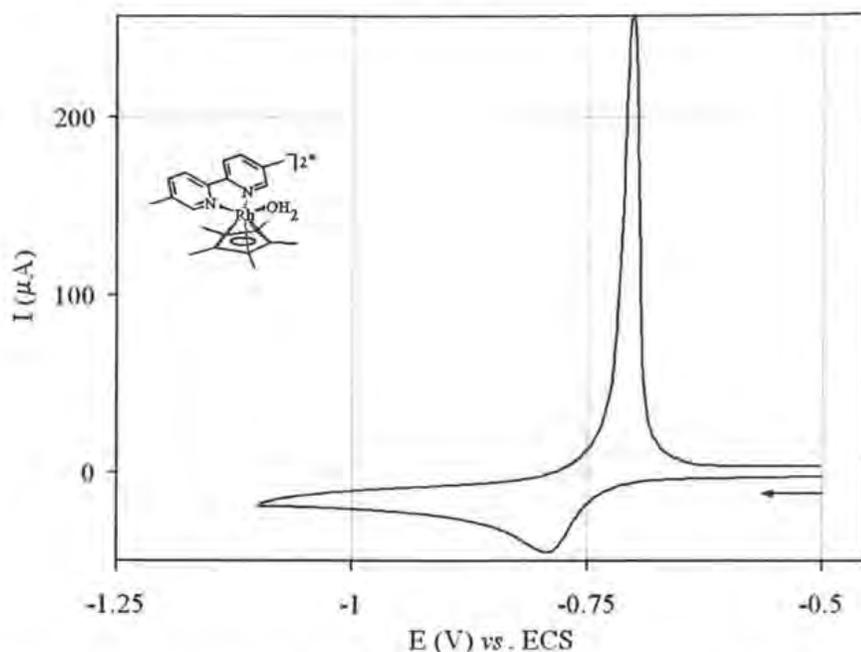
<sup>g</sup> El estudio de este fenómeno no forma parte de los objetivos de este trabajo pero se señala como una parte interesante en un posible estudio posterior.



**Figura 2-10.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(5\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{C}]\text{Cl}$  (**7**) 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP, EI: carbono vitreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro superior:  $I_{pa}/I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  para el sistema C/E (Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>I</sup>) únicamente. Recuadro inferior: barrido en la zona de reducción a 5000 mV s<sup>-1</sup>.

El voltamperograma cíclico de **7-H<sub>2</sub>O** en agua (**Figura 2-11**) muestra un pico catódico en -0.793 V y uno anódico en -0.701 V ( $E_{1/2} = -0.747$  V) este sistema corresponde al sistema Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>I</sup>. De nuevo, este sistema presenta un pico anódico adsortivo que se explica por la reducción de la especie  $[\text{Rh}(5\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  a la especie  $[\text{Rh}(5\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)]^0$  que se deposita sobre el electrodo. De nuevo, limitados por la ventana de electroactividad, no se observan los picos A, B y D.

De la relación  $Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}} = 1.0$  aparentemente todo lo que se reduce de **7** se deposita sobre el electrodo, oxidándose con una carga igual a la de reducción. Este resultado implica que la adsorción del complejo reducido sobre el electrodo es tan rápida o igual que la transferencia electrónica.

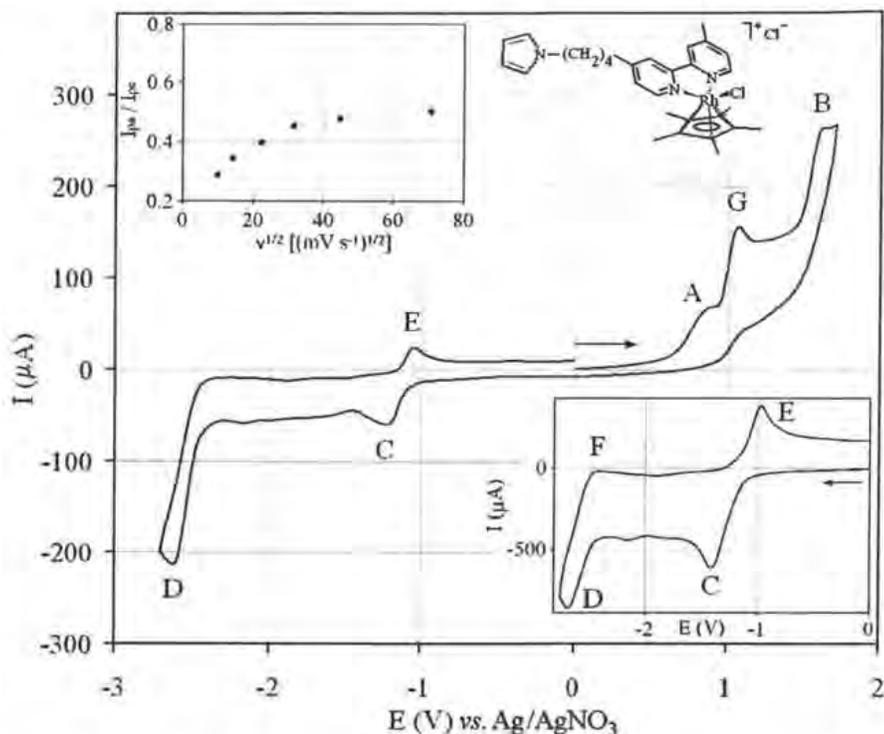


**Figura 2-11.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(5\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $7\text{-H}_2\text{O}$ ) 1 mM en agua y 1 M de  $\text{KNO}_3$ . El: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 2.2.3. Complejo $[\text{Rh}(4\text{Bpy-4-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**8**)

El voltamperograma cíclico de **8** en acetonitrilo (**Figura 2-12**) presenta los mismos procesos redox que el de **6**: el pico A ( $E_{\text{pa}} = 0.928 \text{ V}$ ) corresponde a la oxidación irreversible del cloruro, el pico B ( $E_{\text{pa}} = 1.628 \text{ V}$ ) a la oxidación irreversible de la bipyridina, los picos C ( $E_{\text{pc}} = -1.219 \text{ V}$ ) y E ( $E_{\text{pa}} = -1.047 \text{ V}$ ) ( $E_{1/2} = -1.133 \text{ V}$ ) al sistema  $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$  y el pico D ( $E_{\text{pc}} = -2.621 \text{ V}$ ) a la reducción irreversible de la bipyridina.<sup>(11)</sup> Pero además presenta un pico G ( $E_{\text{pa}} = 1.064 \text{ V}$ ) que corresponde a la oxidación irreversible del pirrol.

Al igual que con **6** todos los sistemas electroquímicos son independientes, excepto C y E. Al hacer barridos de potencial a diferentes velocidades se observa que los sistemas A, B y G no muestran un cambio en el perfil de sus señales; el sistema D (reducción de la bipyridina) se observa irreversible a bajas velocidades y comienza a verse reversible a  $5000 \text{ mV s}^{-1}$ , pues aparece un pico de oxidación (F en el recuadro inferior de la **Figura 2-12**); al analizar únicamente sistema C/E ( $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ ), éste nunca se observa totalmente reversible ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} < 1$ , recuadro superior de la **Figura 2-12**).

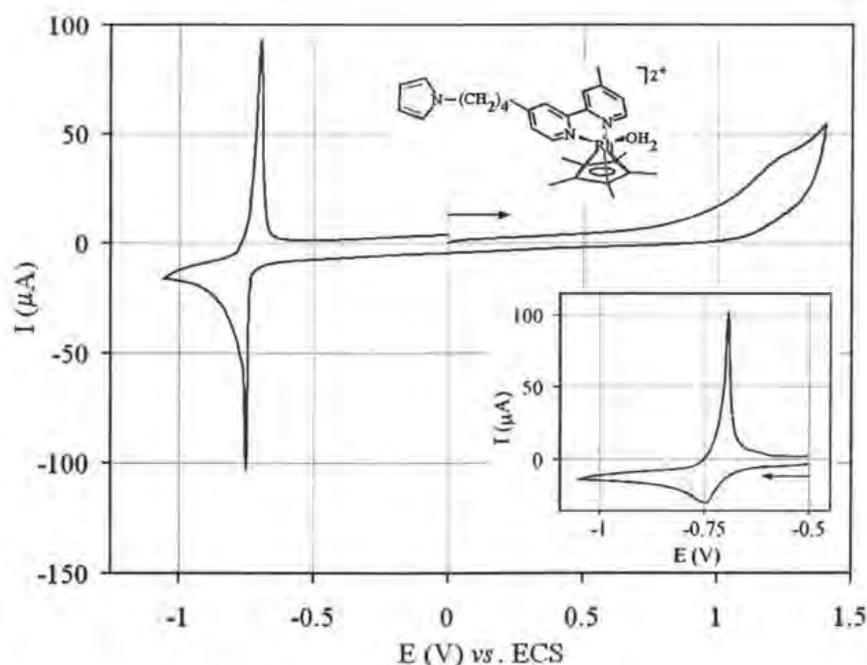


**Figura 2-12.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(4\text{Bpy}-4\text{Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$  (**8**) 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro superior:  $I_{pa}/I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  para el sistema C/E (Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>I</sup>) únicamente. Recuadro inferior: barrido en la zona de reducción a 5000 mV s<sup>-1</sup>.

Si se compara el voltamperograma cíclico de **6** (Figura 2-8) con el de **8**, se observa que todos los potenciales se desplazan ligeramente a potenciales negativos, lo que indicaría que la presencia de la cadena alquílica sobre la bipyridina en **8** está contribuyendo con densidad electrónica, haciendo más fáciles las oxidaciones y más difíciles las reducciones respecto a **8**.

En el voltamperograma cíclico de **8-H<sub>2</sub>O** en agua (Figura 2-13) se observa la oxidación del pirrol, que inicia alrededor de 0.750 V pero no llega a ser pico por estar muy cercano a la barrera anódica. Además se observa un pico catódico en -0.751 V y uno anódico en -0.696 V ( $E_{1/2} = -0.724$  V) que corresponde al sistema Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>I</sup>. De nuevo el pico anódico es un pico adsorptivo mientras que el pico catódico de este sistema cambia drásticamente respecto al observado cuando no hay pirrol (Figura 2-9), pues ahora se observa un pico muy fino. Esto indica que una vez que se oxidan las unidades de pirrol del compuesto y se deposita como polipirrol, el complejo cercano al electrodo se reduce rápidamente y se manifiesta como un aumento y una caída bruscos en la corriente. Pero además, se observa una ligera caída de la corriente difusional en el pico de

reducción, debida a la reducción de los complejos que aún están en disolución. Lo anterior se confirma si se inicia el barrido en dirección catódica, en la cual, al no haber polimerización del pirrol, se observa únicamente la caída de la corriente difusional en el pico de reducción (recuadro de la **Figura 2-13**). De aquí que tanto el pico de reducción como el de oxidación sean más bien adsortivos, aunque de todos modos se tienen las especies  $[\text{Rh}(\text{4Bpy-4-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  y  $[\text{Rh}(\text{4Bpy-4-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)]$  durante los procesos de oxidación y reducción, pero polimerizadas mediante el pirrol.<sup>(h)</sup>



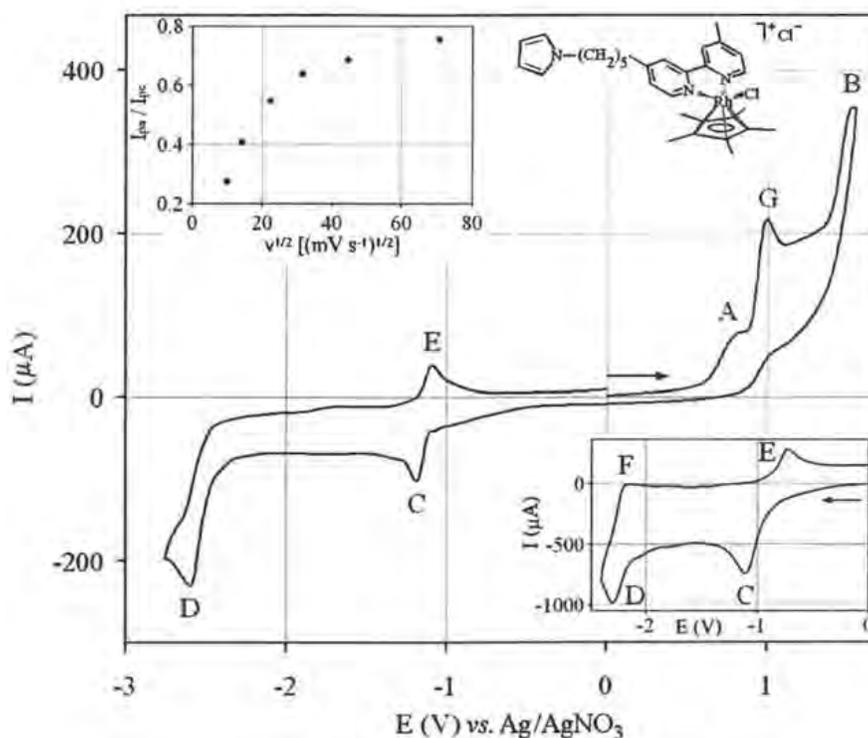
**Figura 2-13.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(\text{4Bpy-4-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $8\text{-H}_2\text{O}$ ) 1 mM en agua y 1 M de  $\text{KNO}_3$ . EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ . Recuadro: barrido en la zona de reducción.

De la relación de cargas de oxidación y reducción del sistema  $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$  se tiene que  $Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}} = 0.81$ , esto es, no todo lo que se reduce se oxida en el barrido inverso, y muy probablemente aquello que está unido al polipirrol es lo que se oxida, y lo demás que se redujo se va al seno de la disolución.

<sup>h</sup> Este fenómeno no ocurre en acetonitrilo y probablemente se deba a que la velocidad a la que hizo el barrido de potencial ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) ya es una velocidad rápida para la polimerización y lo más probable es que se hayan formado oligómeros que se quedaron en disolución y difundieron, por lo que no resultan picos adsortivos.

### 2.2.4. Complejo $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$ (9)

El voltamperograma cíclico de **9** en acetonitrilo (**Figura 2-14**) presenta los mismos procesos redox que el de **6**: el pico A ( $E_{pa} = 0.848$  V) corresponde a la oxidación irreversible del cloruro, el pico B ( $E_{pa} = 1.534$  V) a la oxidación irreversible de la bipyridina, los picos C ( $E_{pc} = -1.187$  V) y E ( $E_{pa} = -1.089$  V) ( $E_{1/2} = -1.138$  V) al sistema  $Rh^{III}/Rh^I$  y el pico D ( $E_{pc} = -2.599$  V) a la reducción irreversible de la bipyridina.<sup>(11)</sup> Pero además presenta un nuevo pico G ( $E_{pa} = 0.999$  V) que corresponde a la oxidación irreversible del pirrol.



**Figura 2-14.** Voltamperograma cíclico de  $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$  (**9**) 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vitreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro superior:  $I_{pa}/I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  para el sistema C/E ( $Rh^{III}/Rh^I$ ) únicamente. Recuadro inferior: barrido en la zona de reducción a 5000 mV s<sup>-1</sup>.

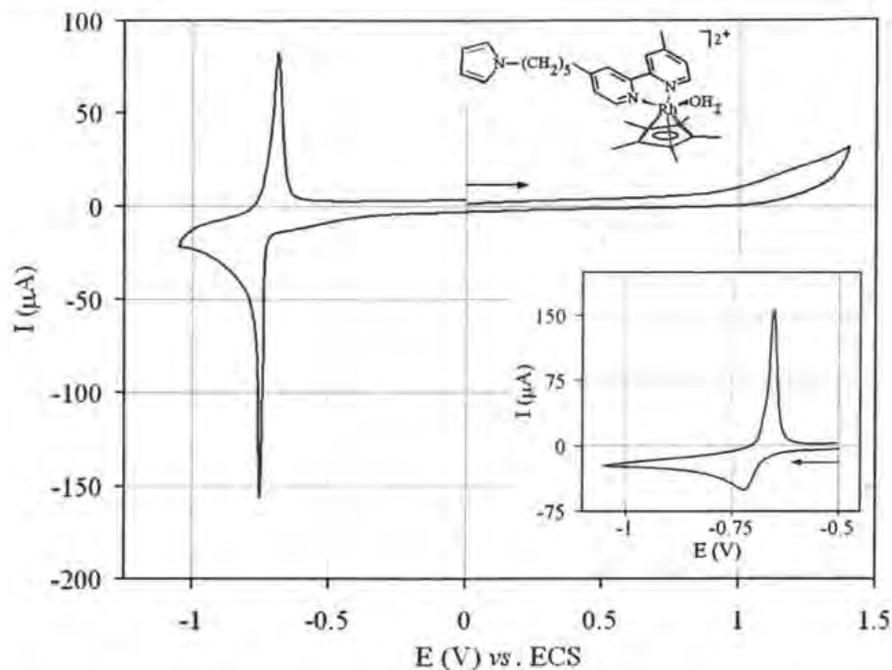
Para este complejo todos los sistemas electroquímicos también son independientes, excepto C y E. Al hacer barridos de potencial a diferentes velocidades se observa que los sistemas A, B y G no muestran un cambio en el perfil de sus señales; el sistema D (reducción de la bipyridina) se observa irreversible a bajas velocidades y comienza a observarse reversible a 5000 mV s<sup>-1</sup>, pues

aparece un pico de oxidación (F en el recuadro inferior de la **Figura 2-14**); al analizar únicamente el sistema C/E ( $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ ), éste nunca se observa totalmente reversible ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} < 1$ , recuadro superior de la **Figura 2-14**).

Si se compara el voltamperograma cíclico de **6** (**Figura 2-8**) con el de **9**, se observa que todos los potenciales se desplazan ligeramente a potenciales negativos, lo que indicaría que la presencia de la cadena alquílica sobre la biperidina en **9** contribuye con densidad electrónica, haciendo más fáciles las oxidaciones y más difíciles las reducciones respecto a **6**.

Ahora, si se compara el potencial de pico de la oxidación del pirrol en los voltamperogramas de **8** (**Figura 2-12**) y **9** (**Figura 2-14**), se verá que para el primero aparece en 1.064 V y para el segundo en 0.999 V, lo que implica que conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica es más fácil la oxidación del pirrol, debido muy probablemente a que disminuye el impedimento estérico impuesto por el mismo grupo voluminoso, ya que, como mencionan Chen-Yang y cols.,<sup>(14)</sup> el potencial de oxidación de los monómeros de pirrol se atribuye en gran parte al impedimento estérico de los sustituyentes.

En el voltamperograma cíclico de **9-H<sub>2</sub>O** en agua (**Figura 2-15**) la oxidación del pirrol inicia alrededor de 0.900 V y no llega a ser pico por estar muy cercano a la barrera anódica. Además, presenta un pico catódico en -0.754 V y uno anódico en -0.684 V ( $E_{1/2} = -0.719$  V) que corresponden al sistema  $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ . Como en el caso anterior, los picos de reducción y de oxidación poseen las características de picos adsorptivos. De nuevo, el pico catódico de este sistema cambia notoriamente respecto al observado cuando no hay pirrol (**Figura 2-9**), pues aparece ahora como un pico muy fino. Esto indica una vez más que cuando se oxida el pirrol y polimeriza depositándose, el complejo cercano al electrodo se reduce rápidamente, manifestándose como un aumento y una caída bruscos en la corriente. Y de nuevo, se observa una ligera caída de corriente difusional en el pico de reducción, debida la reducción de los complejos que aún están en disolución. Si ahora se inicia el barrido en dirección catódica de modo que, al no haber polimerización del pirrol, se observa únicamente la caída de la corriente difusional en el pico de reducción (recuadro de la **Figura 2-15**).

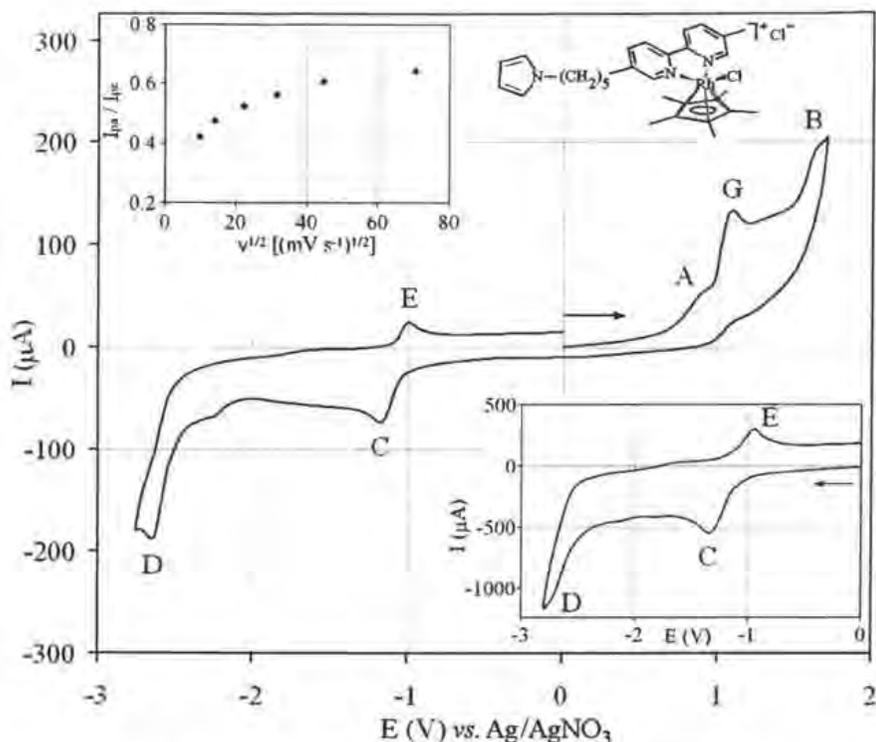


**Figura 2-15.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(\text{4Bpy-5-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**9-H<sub>2</sub>O**) 1 mM en agua y 1 M de  $\text{KNO}_3$ . EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .

De la relación de cargas de oxidación y reducción del sistema  $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$  para el complejo **9** se tiene que  $Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}} = 0.69$ , de nuevo, no todo lo que se está reduciendo se está oxidando en el barrido inverso, y muy probablemente aquello que está unido al polipirrol es lo que se oxida, y lo demás que se redujo es compuesto que se encontraba en disolución.

### 2.2.5. Complejo $[\text{Rh}(\text{5Bpy-5-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**10**)

El voltamperograma cíclico de **10** en acetonitrilo (**Figura 2-16**) presenta los mismos procesos rédox que el de **7**: el pico A ( $E_{\text{pa}} \sim 0.950 \text{ V}$ ) corresponde a la oxidación irreversible del cloruro, el pico B ( $E_{\text{pa}} \sim 1.660 \text{ V}$ ) a la oxidación irreversible de la bipyridina, los picos C ( $E_{\text{pc}} = -1.176 \text{ V}$ ) y E ( $E_{\text{pa}} = -0.995 \text{ V}$ ) ( $E_{1/2} = -1.086 \text{ V}$ ) al sistema  $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$  y el pico D ( $E_{\text{pc}} = -2.649 \text{ V}$ ) a la reducción irreversible de la bipyridina.<sup>(11)</sup> Pero además presenta un pico G ( $E_{\text{pa}} = 1.089 \text{ V}$ ) que corresponde a la oxidación irreversible del pirrol.

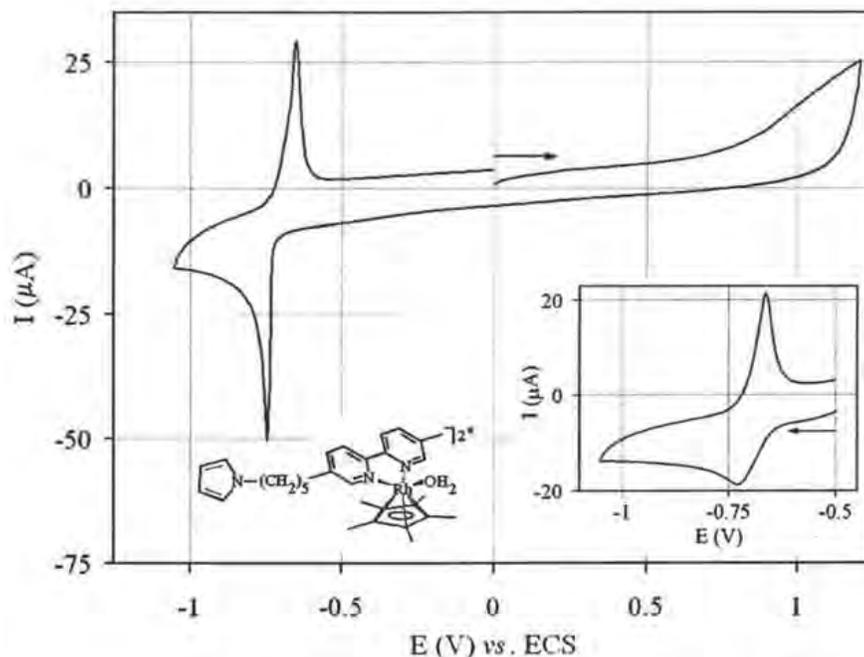


**Figura 2-16.** Voltamperograma cíclico de  $[\text{Rh}(5\text{Bpy}-5\text{Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$  (**10**) 1 mM en acetonitrilo y 0.1 M de TBAP. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro superior:  $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$  vs.  $v^{1/2}$  para el sistema C/E (Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>I</sup>) únicamente. Recuadro inferior: barrido en la zona de reducción a 5000 mV s<sup>-1</sup>.

También para este complejo todos los sistemas electroquímicos son independientes. Al hacer barridos de potencial a diferentes velocidades se observa que A, B y G no muestran cambio en el perfil de su señal; hubiera cabido la posibilidad de que el sistema D (reducción de la bipyridina) —como en los otros casos— fuera reversible a 5000 mV s<sup>-1</sup>, sin embargo, no se observó así (F en el recuadro inferior de la **Figura 2-16**); analizando únicamente el sistema C/E (Rh<sup>III</sup>/Rh<sup>I</sup>), éste nunca se observa totalmente reversible ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} < 1$ , recuadro superior de la **Figura 2-16**).

Comparando los voltamperogramas cíclicos de **7** (**Figura 2-10**) con el de **10**, de nuevo se observa que todos los potenciales se desplazan ligeramente a potenciales negativos en presencia de la cadena alquílica sobre la bipyridina en **9**, lo que indicaría que ésta está contribuyendo con densidad electrónica, haciendo más fáciles las oxidaciones y más difíciles las reducciones respecto a **7**.

Finalmente, en el voltamperograma cíclico de **10-H<sub>2</sub>O** en agua (**Figura 2-17**) la oxidación del pirrol inicia alrededor de 0.700 V y tampoco llega a ser pico. Presenta además, un pico catódico en -0.745 V y uno anódico en -0.653 V ( $E_{1/2} = -0.699$  V) que corresponden al sistema  $Rh^{III}/Rh^I$ . Como sucedió con los dos los complejos anteriores en agua, estos dos picos parecen ser adsortivos. De nuevo, el pico catódico cambia drásticamente respecto al observado cuando no hay pirrol (**Figura 2-9**), indicando que una vez que el pirrol se oxida y se deposita polimerizado, el complejo cercano al electrodo se reduce rápidamente y se manifiesta como un aumento y una caída bruscos en la corriente. Pero además, se logra observar una caída de corriente difusional debida la reducción de los complejos que aún están en disolución. Si se inicia el barrido en dirección catódica evitando la polimerización del pirrol, se observa únicamente la caída de la corriente difusional en el pico de reducción (recuadro de la **Figura 2-17**), confirmando lo anterior.



**Figura 2-17.** Voltamperograma cíclico de  $[Rh(5Bpy-5-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$  (**10-H<sub>2</sub>O**) 1 mM en agua y 1 M de  $KNO_3$ . EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ . Recuadro: barrido en la zona de reducción.

Finalmente, la relación de cargas de oxidación y reducción del sistema  $Rh^{III}/Rh^I$  para este complejo es  $Q_{red}/Q_{ox} = 0.70$ , que, al igual que con los complejos anteriores, no todo lo que se reduce se oxida en el barrido inverso, y muy probablemente aquello que está unido al polipirrol es

lo único que se oxida, mientras que una parte de lo que se redujo proviene del producto que está en disolución.

Tabla 2-2. Resumen de potenciales de pico y de  $E_{1/2}$  de  $Rh^{III}/Rh^I$  de los complejos

Comp.	L	E (V) vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> en acetonitrilo [Rh(L)(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl] <sup>+</sup>				E (V) vs. ECS en agua [Rh(L)(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>
		Ox. Py (G)	Ox. Bpy (B)	Red. Bpy (D)	$E_{1/2}$ (Rh <sup>III</sup> /Rh <sup>I</sup> )(C/E)	$E_{1/2}$ (Rh <sup>III</sup> /Rh <sup>I</sup> )
6	4Bpy		1.727	-2.531	-0.986	-0.786
7	5Bpy		1.855	-2.478	-0.886	-0.747
8	4Bpy-4-Py	1.064	1.628	-2.621	-1.133	-0.724
9	4Bpy-5-Py	0.999	1.534	-2.599	-1.138	-0.719
10	5Bpy-5-Py	1.089	~1.660	-2.649	-1.086	-0.699

Tanto el potencial de pico de oxidación (B) como el de reducción (D) de la bipyridina son menos positivos (o más negativos) cuando se tiene la cadena alifática (8, 9 y 10) que cuando no se tiene (6 y 7) (Tabla 2-2) indicando que hay un efecto inductivo, pues los grupos alquilo son donadores de densidad electrónica y, por tanto, cuando ésta está presente hace más fácil la oxidación y más difícil la reducción.

El efecto anterior se observa también en el potencial  $E_{1/2}$  del sistema  $Rh^{III}/Rh^I$ , el cual es más negativo cuando el ligante contiene la cadena alifática, esto es, la cadena alifática hace mejor donador de densidad electrónica a la bipyridina y, por tanto, es más difícil reducir al  $Rh^{III}$  y más fácil oxidar al  $Rh^I$ . Además, en los complejos que contienen a la 4Bpy como ligante, el  $E_{1/2}$  es más negativo que en los que contienen a la 5Bpy (compare 6 con 7 y 9 con 10), lo que indica que la 4Bpy es mejor donador de densidad electrónica que la 5Bpy. Este comportamiento sucede tanto en agua como en acetonitrilo.

Finalmente, de los potenciales de pico de la bipyridina libre (Tabla 2-1) se observa que, de manera general, el pico de reducción de la bipyridina se desplaza a potenciales menos negativos y el de oxidación a potenciales menos positivos cuando se coordina al rodio (Tabla 2-2), esto es, que se facilita la reducción y la oxidación de la bipyridina al llevarse a cabo la complejación. Además, en los ligantes que contienen a la 5Bpy se observan dos picos de reducción de la bipyridina antes de complejarse y sólo uno cuando está complejada.

### 2.3. Conclusiones

De estos estudios electroquímicos se puede concluir que los ligantes bipyridina presentan sistemas rédox irreversibles a cualquier velocidad menor a  $5000 \text{ mV s}^{-1}$ , pero que al coordinarse con el rodio en los complejos en estudio, presentan su reducción reversibles a  $5000 \text{ mV s}^{-1}$  —excepto para el complejo **10**— y mayor facilidad para oxidarse o reducirse.

Otro punto importante, es que los complejos que no contienen la unidad de pirrol, en agua presentan el pico adsortivo de oxidación, atribuido a la oxidación de especie adsorbida  $[\text{Rh}(\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)]$  durante el barrido anódico. Mientras que los complejos polimerizables (que contienen la unidad de pirrol) también en agua, presentan tanto el pico de reducción como el de oxidación en forma adsortiva, debido a que el polipirrol depositado sobre el electrodo ancla los complejos, provocando que su reducción y su oxidación sea muy rápida.

Finalmente, la característica más importante en los complejos con pirrol, es que la oxidación del pirrol ocurre dentro de la ventana electroactiva tanto en acetonitrilo como en agua, lo que nos da dos posibilidades de medios de electrólisis para los estudios de la electropolimerización de estos compuestos.

### 2.4. Referencias del capítulo

- <sup>1</sup> Sawyer, D. T., Chiericato, G., Angelis, Ch. T., Nanni, E. J., Tsuchiya, T.. "Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen" *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1720-1724.
- <sup>2</sup> Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., Roberts, J. L.. *Electrochemistry for chemists*, 2a. ed., **1995**, NY, p. 370.
- <sup>3</sup> Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A.. *Principios de análisis instrumental*, 5a. ed., **1998**, Madrid, p. 951.
- <sup>4</sup> Saji, T., Aoyagui, S.. "Polarographic studies on bipyridine complexes. II. Correlation between charge-transfer frequencies and oxidation potential of tris (2,2'-bipyridine) complexes of iron, ruthenium, osmium and chromium" *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, *60*, 1-10.
- <sup>5</sup> Saji, T., Aoyagui, S.. "Polarographic studies on bipyridine complexes. I. Correlation between reduction potentials of iron (II), ruthenium (II) and osmium (II) complexes and those of free ligands" *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, *58*, 401-410.
- <sup>6</sup> Sukata, K.. "N-alkylation of pyrrol, indole, and several other nitrogen heterocycles using potassium hidroxide as a base in the presence of polyethylene glycols or their dialkyl ethers" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 280-284.

- 
- <sup>7</sup> Ellison, D. K., Iwamoto, R. T.. "Synthesis of unsymmetrical 4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridines" *Tet. Letters*, **1983**, 24, 31-32.
- <sup>8</sup> Ghosh P. K., Spiro T. G.. "Photoelectrochemistry of tris(bipyridyl)ruthenium(II) covalently attached to n-type SnO<sub>2</sub>" *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5543-5549.
- <sup>9</sup> Hollmann, F., Witholt, B., Schmid, A.. "[Cp\*Rh(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>: a versatile tool for efficient and non-enzymatic regeneration of nicotinamide and flavin coenzymes" *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*, **2003**, 19-20, 167-176.
- <sup>10</sup> Kölle U., Grützel M.. "Organometallic rhodium(III) complexes as catalysts for the photoreduction of protons to hydrogen on colloidal TiO<sub>2</sub>" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 567-570.
- <sup>11</sup> Cosnier, S., Gunther, H.. "A polypyrrole [Rh<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(bpy)Cl]<sup>+</sup> modified electrode for the reduction of NAD<sup>+</sup> cofactor. Application to the enzymatic reduction of pyruvate" *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 315, 307-312.
- <sup>12</sup> Kölle, U., Grützel, M.. "Organometallic rhodium(III) complexes as catalysts for the photoreduction of protons to hydrogen on colloidal TiO<sub>2</sub>" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 567-570.
- <sup>13</sup> Steckhan, E., Herrmann, S., Ruppert, R., Dietz, E., Frede, M., Spika, E.. "Analytical study of a series of substituted (2,2'-bipyridyl)(pentamethylcyclopentadienyl) rhodium and -iridium complexes with regard to their effectiveness as redox catalysts for the indirect electrochemical and chemical reduction of NAD(P)<sup>+</sup>" *Organometallics*, **1991**, 10, 1568-1577.
- <sup>14</sup> Chen-Yang, Y. W., Li, J. L., Wu, T. L., Wang, W. S., Hon, T. F.. "Electropolymerization and electrochemical properties of (N-hydroxyalkyl)pyrrole/pyrrole copolymers" *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 2031-2040.
-

## Capítulo 3

### Electropolimerizaciones

El crecimiento de películas de polipirrol se llevó a cabo por voltamperometría cíclica durante varios ciclos sucesivos utilizando las condiciones de los estudios electroquímicos previos. Las concentraciones de cada uno de los monómeros fueron de 1 mM. El crecimiento de las películas se monitoreó graficando la carga acumulada de alguna de las señales vs. número de ciclos.

#### 3.1. Electropolimerizaciones en acetonitrilo

##### 3.1.1. *4-(5-pirrol-1-il-pentil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (4Bpy-5-Py)*

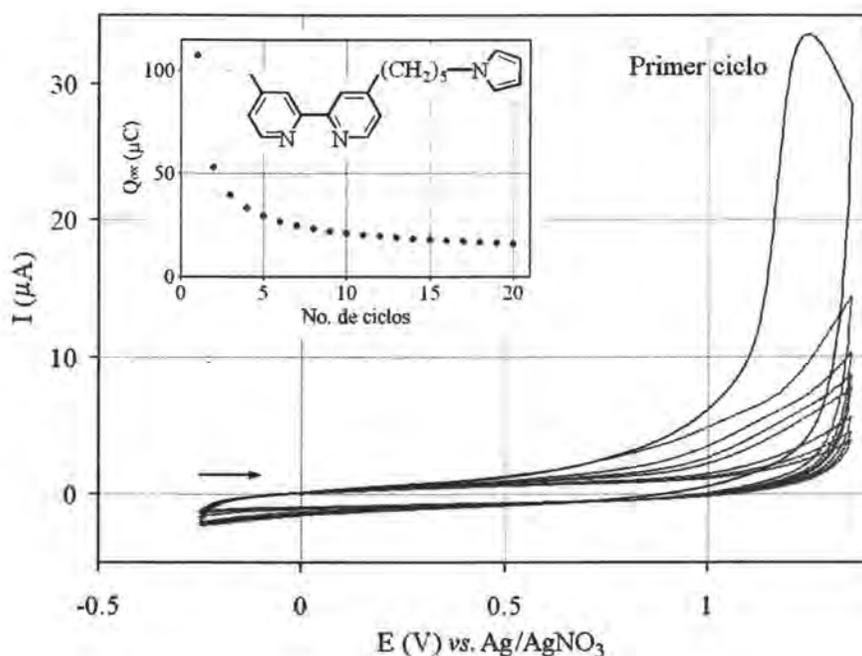
La electropolimerización se inició con el monómero **4Bpy-5-Py** en acetonitrilo. El crecimiento se realizó iniciando el barrido en  $-0.25\text{ V}$  ( $E_i = E_{\lambda 2} = E_f$ ) y variando el primer potencial de inversión de barrido ( $E_{\lambda 1}$ ) entre 1.00 y 1.35 V. La velocidad de barrido se varió entre 20 y 40  $\text{mV s}^{-1}$ . El crecimiento se monitoreó mediante la carga acumulada de oxidación (de pirrol y polipirrol) con el número de ciclos.

Lo que se encontró es que, aparentemente en el primer ciclo, hay una oxidación del pirrol, que se manifiesta en un aumento en la corriente del voltamperograma (**Figura 3-1**), sin embargo en los ciclos siguientes ya no ocurre este aumento de la corriente, sino que ésta es cada vez menor. Esto puede verse más claramente en la gráfica de carga acumulada de oxidación vs. el número de ciclos (recuadro de la **Figura 3-1**), en los que en lugar de aumentar la carga de oxidación en cada ciclo, si es que está creciendo la película,<sup>(a)</sup> hay un decremento. Esto aparentemente nos indicaría que la polimerización de **4Bpy-5-Py** no es posible, sin embargo, también se puede pensar que el impedimento estérico en la superficie del electrodo debido al

<sup>a</sup> A mayor cantidad de material oxidable (pirrol y polipirrol), mayor debe ser la carga de oxidación.

sustituyente aumenta con cada ciclo de polimerización y, por tanto, la película pierde electroactividad. Esto es razonable, ya que la sustitución en la posición 1 con un sustituyente muy voluminoso provoca una marcada caída en la conductividad de la matriz de polipirrol debido a la pérdida de planaridad de la cadena polimérica.<sup>(1)</sup>

Esta caída en la carga ocurre independientemente del valor del primer potencial de inversión y de la velocidad de barrido, aunque conforme el valor de inversión de potencial es más positivo, la caída es más marcada, por estar más tiempo en potenciales de oxidación que traen como consecuencia una mayor polimerización.



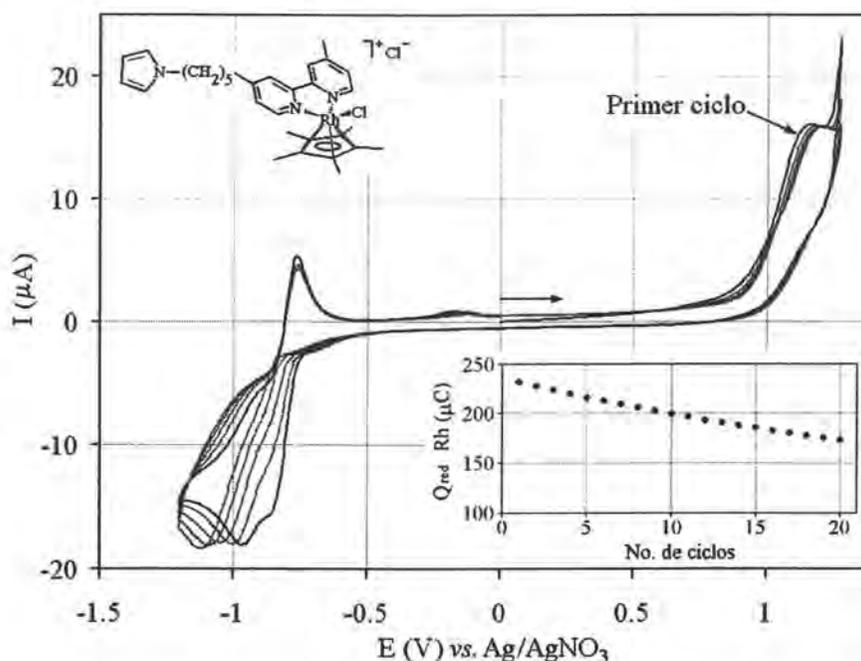
**Figura 3-1.** Polimerización por voltamperometría cíclica de **4Bpy-5-Py** 1 mM en acetonitrilo. Electrolito soporte: TBAP 0.1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 40 mV s<sup>-1</sup>. E<sub>i</sub> = E<sub>λ2</sub> = E<sub>f</sub> = -0.25 V, E<sub>λ1</sub> = 1.35 V. Ciclos 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20. Recuadro: carga acumulada de oxidación durante la electropolimerización.

### 3.1.2. Complejo $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)Cl]Cl$ (**9**)

A pesar del resultado anterior, se intentó la polimerización de **9** en acetonitrilo para ver si su comportamiento es igual al de **4Bpy-5-Py**. El barrido de potencial para el crecimiento se realizó

entre 1.28 ( $E_{\lambda 1}$ ) y -1.20 V ( $E_{\lambda 2}$ ) ( $E_i = E_f = 0$  V) a una velocidad de barrido entre 20 y 80  $\text{mV s}^{-1}$ . El crecimiento se monitoreó mediante la carga acumulada de la señal de reducción del rodio.

Para **9**, el comportamiento de la carga acumulada con el número de ciclos de polimerización (recuadro de la **Figura 3-2**) sigue siendo muy similar al de **4Bpy-5-Py** (**Figura 3-1**), sólo que aquí la caída es menos marcada por haber tomado  $E_{\lambda 1}$  en la base del pico de oxidación de pirrol (**Figura 3-2**). Como se verá en el capítulo 5 con **4Bpy-5-Py**, este crecimiento en la carga no se observará en acetonitrilo a menos que se haga una copolimerización con pirrol.



**Figura 3-2.** Polimerización por voltamperometría cíclica de **9** 1 mM en acetonitrilo. Electrolito soporte: TBAP 0.1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Velocidad de barrido:  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_f = 0$  V,  $E_{\lambda 1} = 1.28$  V,  $E_{\lambda 2} = -1.20$  V. Ciclos 1, 5, 10, 15 y 20. Recuadro: carga acumulada del pico de reducción de rodio(III) durante la electropolimerización.

Aquí debe mencionarse que el pico de reducción del rodio(III) se va desplazando a potenciales cada vez más negativos y va disminuyendo su intensidad conforme aumenta el número de ciclos, llegando en algunos experimentos a desaparecer totalmente. Por lo que, una vez que se ha terminado de hacer el ciclado y cambiar a un medio nuevo con sólo electrolito soporte, no se observa señal alguna de reducción ni oxidación de rodio(III/I). Esto nos ha indicado que el polímero está creciendo pero está perdiendo electroactividad (esta pérdida puede

deberse a su gran longitud e impedimento estérico, pero también puede deberse al mismo ciclado, como se verá más adelante al hacer los voltamperogramas cíclicos de las películas) y los centros metálicos están quedando, muy probablemente, atrapados en la matriz polimérica.

Para superar las desventajas que se tienen en la electropolimerización en acetonitrilo, es necesario que este crecimiento sea más lento y uniforme, de manera que se formen cadenas no tan largas para evitar el gran impedimento estérico —pero lo suficiente para que precipiten— y promover la formación de películas muy delgadas para que no queden atrapados los centros metálicos.

Esto puede lograrse gracias al efecto del disolvente, como menciona John y cols.,<sup>(2)</sup> y cuyos efectos ya se describieron en la sección 1.6.5. Así, podemos utilizar agua sabiendo de antemano que es un disolvente nucleofílico y que hará más lenta la polimerización.

### 3.2. Electropolimerizaciones en agua

Las polimerizaciones en agua, se basaron en los estudios electroquímicos previos, utilizando disoluciones 1 mM de los monómeros, 1 M de  $\text{KNO}_3$  como electrolito soporte, carbono vítreo como electrodo indicador (EI), platino como contraelectrodo (CE) y un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia (ER).

Los crecimientos se llevaron a cabo por voltamperometría cíclica durante varios ciclos sucesivos y se monitoreó este crecimiento mediante la carga acumulada del pico de reducción de rodio(III).

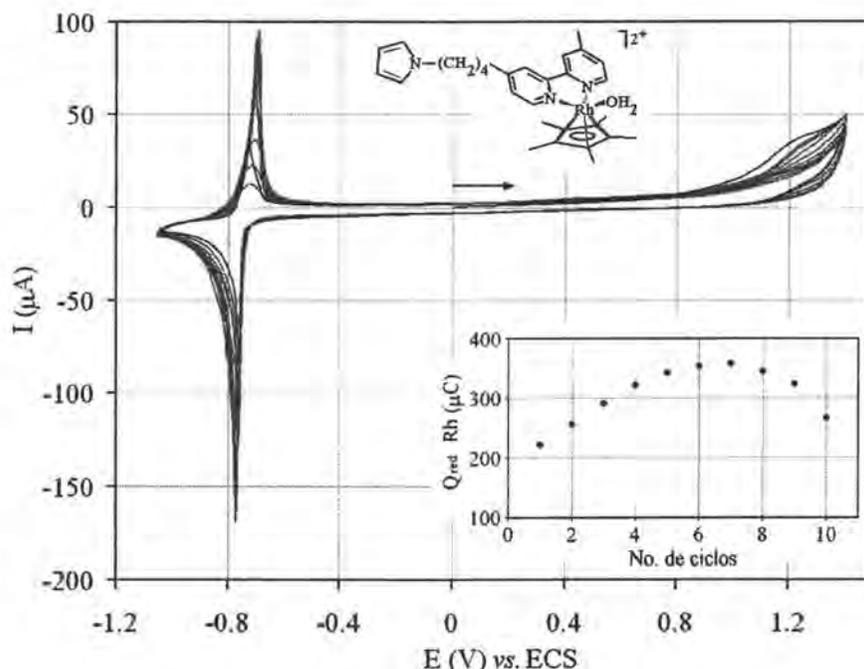
#### 3.2.1 Complejo $[\text{Rh}(4\text{Bpy}-4\text{-Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**8-H<sub>2</sub>O**)

El ciclado para la polimerización del monómero **8-H<sub>2</sub>O** se realizó entre 1.40 ( $E_{\lambda 1}$ ) y -1.05 V ( $E_{\lambda 2}$ ) ( $E_i = E_r = 0$  V) a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 3-3**) y se monitoreó la carga acumulada del pico de reducción de rodio (III) durante diez ciclos de crecimiento (recuadro de la **Figura 3-3**).

Debe hacerse notar que el potencial de inversión de barrido  $E_{\lambda 1}$  se escogió muy cercano a la barrera anódica, a pesar de que la oxidación del pirrol inicia alrededor de 0.75 V, para que se

estuviera el mayor tiempo posible en potenciales de oxidación de pirrol y evitar que el crecimiento fuera extremadamente lento.

Los voltamperogramas de crecimiento de **8-H<sub>2</sub>O** (Figura 3-3) muestran que la señal de oxidación de pirrol va desapareciendo mientras que los picos de reducción y oxidación del rodio(III/I) aumentan su corriente hasta un máximo y después decaen.

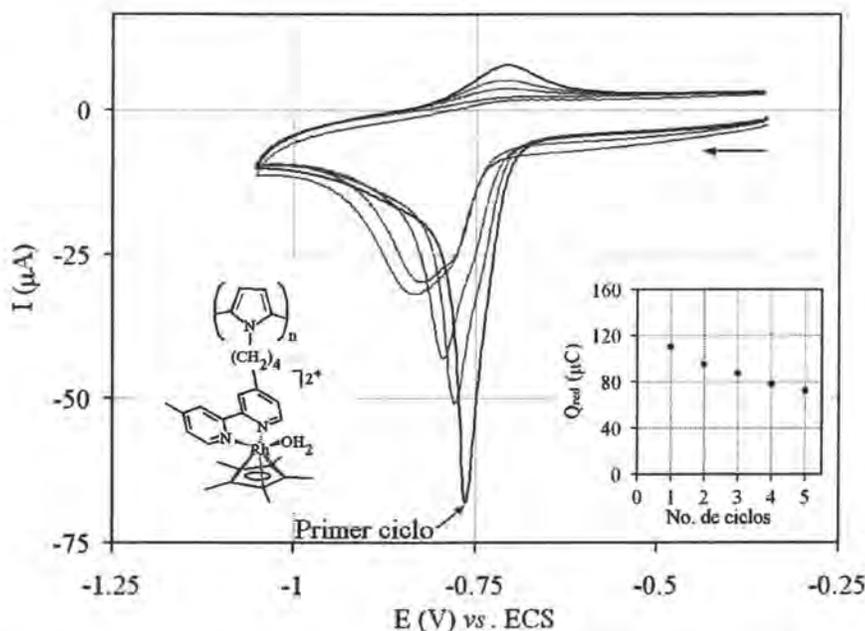


**Figura 3-3.** Polimerización por voltamperometría cíclica de **8** 1 mM en agua. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_f = 0 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 1.40 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 2} = -1.05 \text{ V}$ . Ciclos 1-10. Recuadro: carga acumulada del pico de reducción de rodio(III) durante la electropolimerización.

La gráfica de carga acumulada del pico de reducción del rodio(III) vs. el número de ciclos (recuadro de la **Figura 3-3**), muestra que ésta aumenta durante los primeros cuatro ciclos para después llegar a un máximo y comenzar a decaer. Este hecho nos indica de nuevo que el polipirrol está creciendo, pero que hay otro efecto que provoca la pérdida de electroactividad. Este efecto puede atribuirse al impedimento estérico, ya que llega un momento en que el tamaño y el impedimento de las cadenas es tal, que comienzan a distorsionarse y perder planaridad provocando que la película comience a perder electroactividad.

De la gráfica carga vs. número de ciclos se decidió que cuatro ciclos era lo adecuado para crecer una película de polipirrol en las mismas condiciones, ya que después de este ciclo el efecto

que provoca la pérdida de electroactividad es más predominante. Así, al terminar de crecer una película durante cuatro ciclos, ésta se lavó con agua destilada y se obtuvo su voltamperograma cíclico en una disolución nueva con sólo el electrolito soporte (**Figura 3-4**). Debe hacerse notar que la película en su forma reducida es de color azul y al oxidarse se vuelve amarilla, que, como menciona Hollmann, se debe a los estados de oxidación del rodio en el complejo.<sup>(3)</sup>



**Figura 3-4.** Voltamperograma cíclico del polipirrol de **8-H<sub>2</sub>O** en agua. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_f = -0.35 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -1.05 \text{ V}$ . Carga de reducción de rodio (III) del primer ciclo:  $110.0 \mu\text{C}$ .

Del voltamperograma cíclico del polipirrol de **8-H<sub>2</sub>O** (**Figura 3-4**) se deduce que no corresponde a una reacción reversible rápida, ya que, como menciona Murray,<sup>(4)</sup> su forma no es simétrica, las áreas de oxidación y de reducción no son iguales ni  $\Delta E_p = 0$ .

También del voltamperograma cíclico del polipirrol de **8-H<sub>2</sub>O** se obtuvo que la carga de reducción del rodio(III) en el primer ciclo es de  $110.0 \mu\text{C}$ , que puede utilizarse para calcular la concentración superficial ( $\Gamma_0$ ) de centros metálicos de rodio(III) mediante la siguiente ecuación:<sup>(5)</sup>

$$Q = nFA \Gamma_0$$

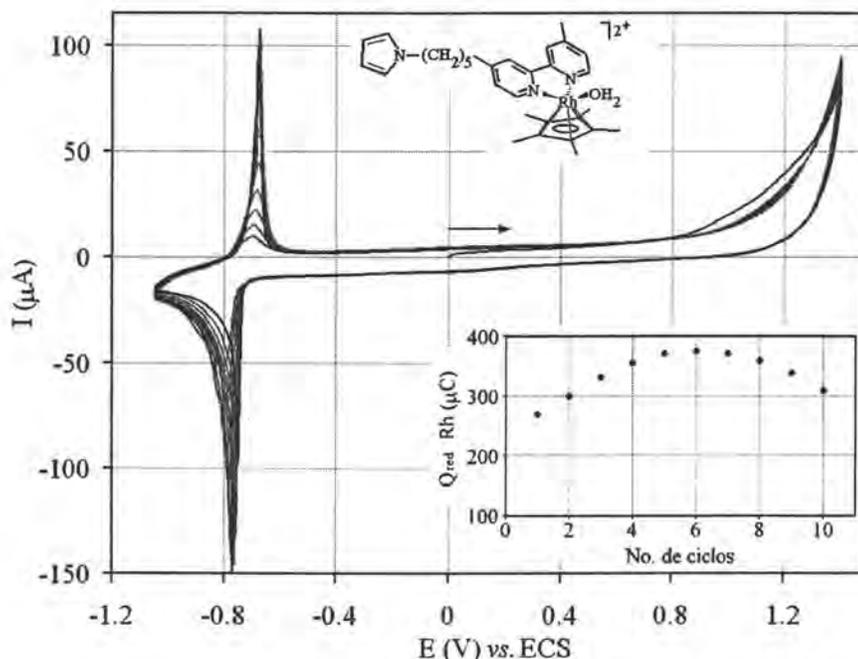
Ec. 1

Conociendo de antemano que el área de nuestro electrodo es de  $0.12 \text{ cm}^2$ , la concentración superficial de centros metálicos activos resultó de  $4.7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ .

En varios ciclos consecutivos, se observa que la electroactividad de la película decae exponencialmente, debido a que no ocurre una transferencia electrónica reversible rápida y, por tanto, en cada ciclo se pierden los centros metálicos activos.

### 3.2.2 Complejo $[Rh(4Bpy-5-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ (**9-H<sub>2</sub>O**)

El crecimiento del polipirrol de **9-H<sub>2</sub>O** se llevó a cabo entre 1.40 ( $E_{\lambda 1}$ ) y 1.05 V ( $E_{\lambda 2}$ ) ( $E_i = E_r = 0$  V) a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 3-5**). La carga acumulada del pico de reducción de rodio(III) se monitoreó durante diez ciclos de crecimiento (recuadro de la **Figura 3-5**).



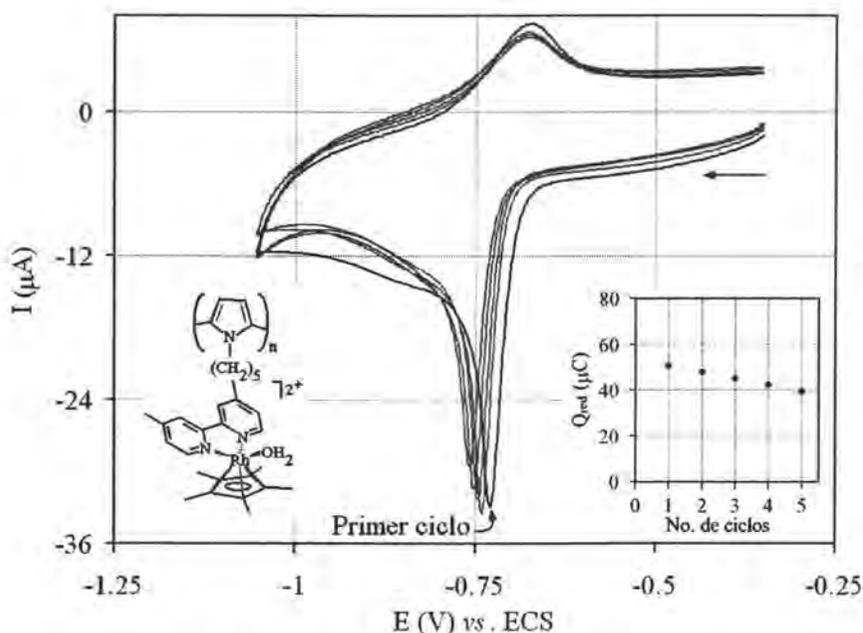
**Figura 3-5.** Polimerización por voltamperometría cíclica de **9-H<sub>2</sub>O** 1 mM en agua. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_r = 0$  V,  $E_{\lambda 1} = 1.40$  V,  $E_{\lambda 2} = -1.05$  V. Ciclos 1-10. Recuadro: carga acumulada del pico de reducción de rodio(III) durante la electropolimerización.

Al igual que con **8-H<sub>2</sub>O**, el potencial de inversión de barrido  $E_{\lambda 1}$  se escogió muy cercano a la barrera anódica para que se estuviera el mayor tiempo posible en potenciales de oxidación de pirrol y evitar que el crecimiento fuera muy lento.

Los ciclos voltamperométricos de crecimiento de **9-H<sub>2</sub>O** (**Figura 3-5**) muestran que la señal de oxidación de pirrol va desplazándose a potenciales cada vez más positivos hasta desaparecer en la barrera anódica mientras que los picos de reducción y oxidación del rodio(III/I), al igual que con **8-H<sub>2</sub>O**, aumentan su corriente hasta un máximo y después decaen.

La gráfica de carga acumulada del pico de reducción del rodio(III) vs. el número de ciclos (recuadro de la **Figura 3-5**), también muestra que ésta aumenta linealmente durante los primeros cuatro ciclos para después llegar a un máximo y comenzar a decaer. Este hecho nos indica de nuevo que el polipirrol está creciendo y alcanzando un tamaño e impedimento de las cadenas tal, que la película comienza a perder electroactividad.

De la gráfica carga vs. número de ciclos se escogió crecer una película de polipirrol de cuatro ciclos en las mismas condiciones, esto es, antes de que comience a perder electroactividad. Cuando se terminó de crecer la película, ésta se lavó con agua destilada y se obtuvo su voltamperograma cíclico en una disolución con sólo el electrolito soporte (**Figura 3-6**).



**Figura 3-6.** Voltamperograma cíclico del polipirrol de **9-H<sub>2</sub>O** en agua. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_f = -0.35 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -1.05 \text{ V}$ . Carga de reducción de rodio(III) del primer ciclo:  $50.6 \mu\text{C}$ .

Del voltamperograma cíclico del polipirrol de **9-H<sub>2</sub>O** (Figura 3-6) se deduce que tampoco corresponde a una reacción reversible rápida, ya que, al igual que con el polipirrol de **8-H<sub>2</sub>O** (Figura 3-4), su forma no es simétrica, las áreas de oxidación y de reducción no son iguales ni  $\Delta E_p = 0$ .<sup>(4)</sup>

Del voltamperograma cíclico del polipirrol de **9-H<sub>2</sub>O** (Figura 3-6) se obtuvo que la carga de reducción del rodio(III) es de 50.6  $\mu\text{C}$ , que con la Ecuación 1 se calculó que la concentración superficial ( $\Gamma_0$ ) de centros metálicos de rodio(III) es de  $2.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ . Concentración 2.2 veces menor que la de **8-H<sub>2</sub>O**.

Al igual que con **8-H<sub>2</sub>O**, la electroactividad de la película de **9-H<sub>2</sub>O** decae al hacer varios ciclos que, como ya se explicó, se debe a que no ocurre una transferencia electrónica reversible rápida y, por tanto, en cada ciclo se pierden los centros metálicos activos. Con la película de **9-H<sub>2</sub>O**, la electroactividad no cae tan rápido como con la de **8-H<sub>2</sub>O**, pues en el quinto ciclo disminuye la carga de reducción de rodio(III) en un 23 % para **9-H<sub>2</sub>O**, mientras que para **8-H<sub>2</sub>O** disminuye en un 34 %, también en el quinto ciclo.

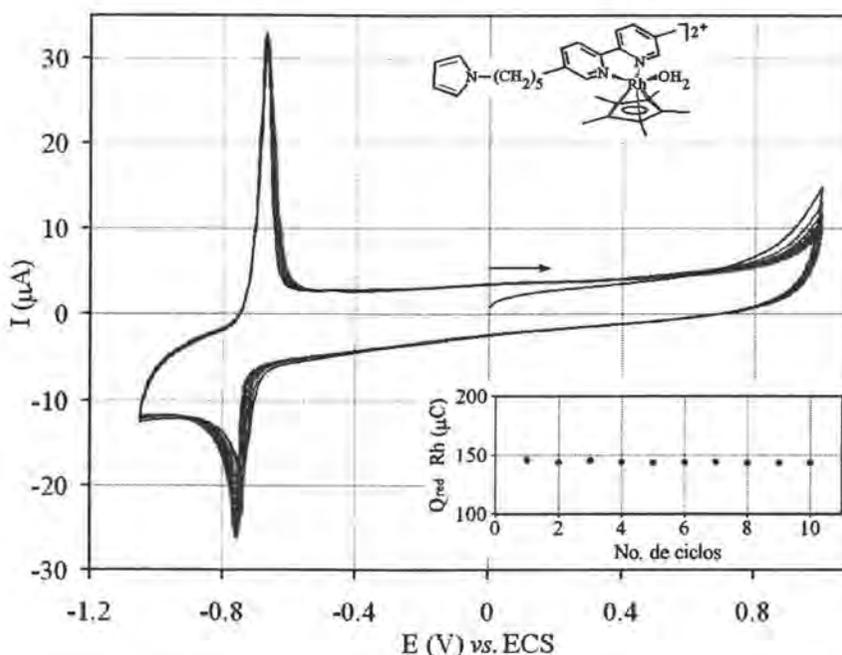
Hasta este momento sólo se ha modificado el tamaño de la cadena que une el pirrol con la biperidina en los complejos polimerizables **8-H<sub>2</sub>O** y **9-H<sub>2</sub>O**. Y al parecer, se tiene un efecto notable sobre la polimerización y sobre los centros metálicos, puesto que se tiene una menor concentración superficial de centros metálicos activos cuando se tiene la cadena más larga (**9-H<sub>2</sub>O**). Consecuentemente, se puede suponer que cuando se tienen dos pirroles N-sustituídos por el mismo grupo voluminoso conectados a través de cadenas puente de diferente tamaño, el impedimento estérico disminuye conforme ésta se alarga. Pero, este aumento de longitud de la cadena es la que afecta la actividad de los centros metálicos, de allí que se tenga una menor carga de reducción de **9-H<sub>2</sub>O**, debido a que estos se encuentran más alejados del electrodo pero no forzosamente en menor concentración.

Ahora, ¿cómo podemos explicar este efecto? Pensemos ya en la película de polipirrol, sobre la cual se lleva a cabo la reducción u oxidación de los centros metálicos. Los electrones deben transportarse del electrodo (polipirrol) a los centros metálicos o *viceversa* a través del espacio no conductor (cadena alifática). Si la cadena es muy larga, el centro metálico estará muy alejado del electrodo (longitud de la cadena alifática) y entonces menos centros serán reducidos u oxidados, ya que los electrones tienen que atravesar ese espacio no conductor. De allí que no se

está midiendo la concentración superficial de los centros metálicos, sino su actividad electroquímica superficial.

### 3.2.3 Complejo $[Rh(5Bpy-5-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$ (**10-H<sub>2</sub>O**)

El crecimiento del polipirrol de **10-H<sub>2</sub>O** se llevó a cabo entre 1.00 ( $E_{\lambda 1}$ ) y -1.05 V ( $E_{\lambda 2}$ ) ( $E_i = E_f = 0$  V) a  $40 \text{ mV s}^{-1}$  (**Figura 3.7**). El crecimiento se monitoreó mediante la carga acumulada del pico de reducción de rodio(III) durante diez ciclos (recuadro de la **Figura 3-7**).



**Figura 3-7.** Polimerización por voltamperometría cíclica de **10-H<sub>2</sub>O** 1 mM en agua. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. El: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_f = 0$  V,  $E_{\lambda 1} = 1.00$  V,  $E_{\lambda 2} = -1.05$  V. Ciclos 1-10. Recuadro: carga acumulada del pico de reducción de rodio(III) durante la electropolimerización.

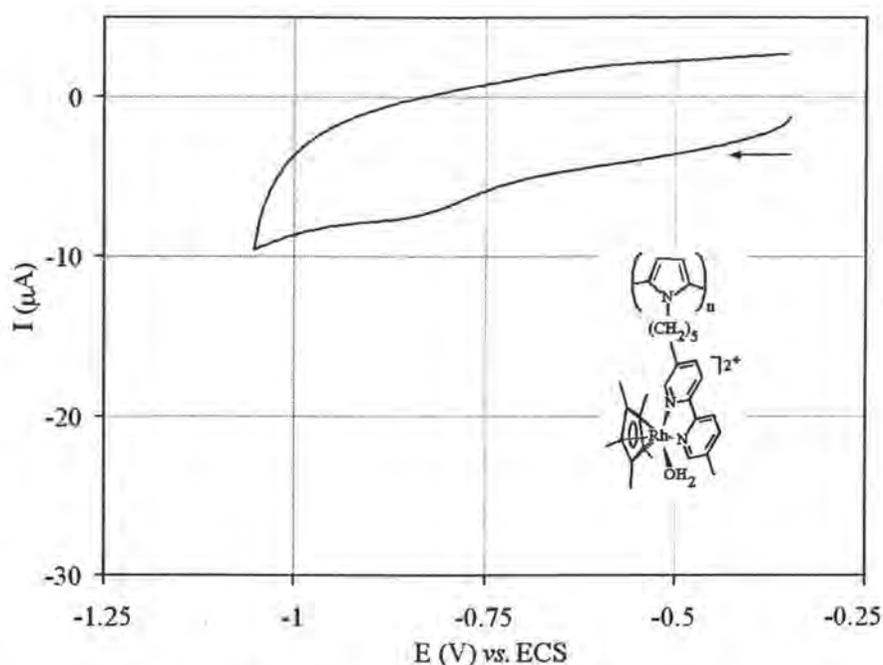
El potencial de inversión de barrido  $E_{\lambda 1}$  se escogió en 1.00 V (0.2 V menor al de los estudios previos) ya que en potenciales mayores la señal de rodio desaparecía en el primer ciclo y no era posible llevar el monitoreo de crecimiento.

El ciclado voltamperométrico de **10-H<sub>2</sub>O** (**Figura 3-7**) muestra que la señal de oxidación de pirrol decrece hasta desaparecer, pero a diferencia de las dos polimerizaciones anteriores, no

aparece señal alguna de la oxidación de polipirrol, y los picos de reducción y oxidación del rodio(III/I) no varían notablemente con cada ciclo. Cabe mencionar que durante el estudio electroquímico de este monómero, la señal de oxidación del pirrol es la que menos se observa.

La gráfica de carga acumulada del pico de reducción del rodio(III) vs. el número de ciclos (recuadro de la **Figura 3-7**) permanece constante durante todo el ciclado. Esto nos hace suponer que no hay polimerización o es insignificante.

Aún así se hizo un ciclado de cuatro ciclos en las mismas condiciones. Cuando se terminó el ciclado, se lavó el electrodo con agua destilada y se obtuvo su voltamperograma cíclico en una disolución con sólo el electrolito soporte (**Figura 3-8**). En este caso no se observan los cambios de coloración durante los cambios de estado de oxidación del centro metálico.



**Figura 3-8.** Voltamperograma cíclico del polipirrol de 10-H<sub>2</sub>O en agua. Electrolito soporte: KNO<sub>3</sub> 1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido: 40 mV s<sup>-1</sup>. E<sub>1</sub> = E<sub>f</sub> = -0.35 V, E<sub>M</sub> = -1.05 V. Carga de reducción de rodio(III): 6.6 μC.

En el voltamperograma cíclico de la **Figura 3-8** se observa sólo una ligera señal que bien podría ser la señal de reducción del rodio (III) y cuya integración es de 6.6 μC. Con la **Ecuación 1** se calculó que la concentración superficial ( $\Gamma_0$ ) de centros metálicos de rodio (III) es de  $2.8 \times$

$10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>. Concentración 16.7 veces menor que la de **8-H<sub>2</sub>O** y 7.7 veces menor que la **9-H<sub>2</sub>O**.

Al parecer el cambio en la sustitución sobre la bipyridina (de la posición 4 a 5) afecta directamente sobre la polimerización, aunque claro, debemos de tomar en cuenta que el ciclado no se llevó a cabo en las mismas condiciones de  $E_{\lambda 1}$ , ya que **10-H<sub>2</sub>O** no lo permitió así. Este efecto puede deberse a que cambia sustancialmente el impedimento estérico en **10-H<sub>2</sub>O**, provocando que éste sea sorprendentemente grande durante los primeros pasos de crecimiento e inhibiéndolo, o que la solubilidad de las especies oligoméricas formadas es tan alta que se alejan antes de precipitar sobre el electrodo.

### 3.3. Conclusiones

De estos resultados se puede decir que tanto la longitud de la cadena que une el pirrol con la bipyridina así como la geometría de la misma bipyridina en el complejo, afectan la polimerización y desempeño de la película, pues la longitud de la cadena afecta principalmente el desempeño de los centros metálicos, ya que al aumentar disminuye la densidad de centros metálicos activos. Mientras que la geometría afecta principalmente la polimerización, situación que puede deberse ya sea por el impedimento estérico o la solubilidad de las especies oligoméricas formadas.

Finalmente, el complejo polimerizable **8-H<sub>2</sub>O** es la mejor opción para crecer películas de polipirrol con una mayor concentración superficial de centros metálicos de rodio(III) potenciales para la reducción electroquímica de NADP<sup>+</sup>.

### 3.4. Referencias del capítulo

- <sup>1</sup> Diaz, A. F., Bargon, J.. "Electrochemical synthesis of conducting polymers" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., 1986, pp. 81-115.
- <sup>2</sup> John, R., Wallace, G. G.. "The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers" *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 306, 157-167.
- <sup>3</sup> Hollmann, F., Witholt, B., Schmid, A.. "[Cp\*Rh(bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>: a versatile tool for efficient and non-enzymatic regeneration of nicotinamide and flavin coenzymes" *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*, 2003, 19-20, 167-176.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

- <sup>4</sup> Murray, R. W.. "Chemical modified electrodes" *Electroanalytical chemistry, a series of advances*, NY, Marcel Dekker Inc., **1984**, pp. 191-368.
- <sup>5</sup> Van Esch, J. H., Hoffmann, M. A. M., Nolte, R. J. M.. "Reduction of nicotinamides, flavins, and manganese porphyrins by formate, catalyzed by membrane-bound rhodium complexes" *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 1599-1610.

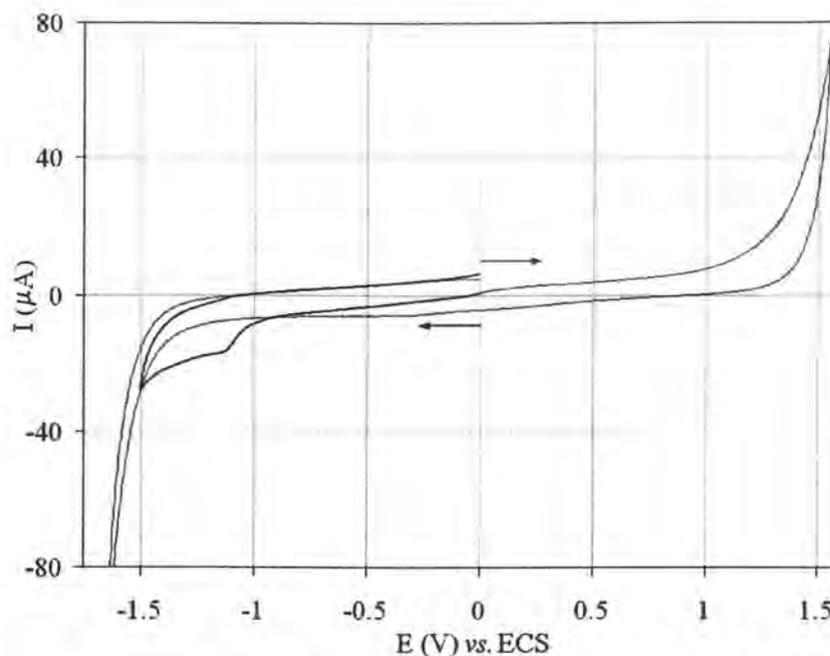
## Capítulo 4

### Electro-reducciones

Los ensayos de electro-reducción se llevaron a cabo con los complejos **6-H<sub>2</sub>O** y **7-H<sub>2</sub>O** en disolución acuosa para conocer el comportamiento de las reducciones y después sobre los electrodos modificados con los polímeros del complejo polimerizable **8-H<sub>2</sub>O**. Para los medios de reducción se empleó una disolución acuosa 1 M de KNO<sub>3</sub> como electrolito soporte previamente burbujeada con nitrógeno. Se utilizó un sistema de tres electrodos: carbono vítreo como electrodo indicador (EI), platino como contraelectrodo (CE) y un electrodo saturado de calomel (ESC) como electrodo de referencia (ER).

Para los ensayos de electro-reducción de nicotinamida (NA) y nicotinamida adenina dinucleótido fosfato oxidado (NADP<sup>+</sup>) se prepararon previamente disoluciones estándar 0.05 M y las mediciones se hicieron después de cada adición sucesiva de tales disoluciones a los medios de reducción. Cabe mencionar que en los ensayos de reducción de NA y NADP<sup>+</sup> se trabajó bajo flujo continuo de nitrógeno para evitar la entrada de oxígeno al sistema. Las mediciones se llevaron a cabo por voltamperometría cíclica, en las que se obtuvo la carga de reducción del rodio(III) con cada una de las concentraciones de NA y NADP<sup>+</sup>.

Antes de realizar los ensayos, se hizo la voltamperometría cíclica de los medios con NA y NADP<sup>+</sup>, para asegurarnos que no se redujeran en potenciales iguales o más positivos que el potencial de reducción del complejo de rodio(III). La NA es no electroactiva en toda la ventana de electroactividad, mientras que la NADP<sup>+</sup> comienza a reducirse en -0.85 V (**Figura 4-1**).



**Figura 4-1.** Voltamperograma cíclico de  $\text{NADP}^+$  0.1 mM en agua (trazo negro). Ventana de electroactividad antes de agregar  $\text{NADP}^+$  (trazo gris). Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.1. Reducciones con los complejos en disolución acuosa

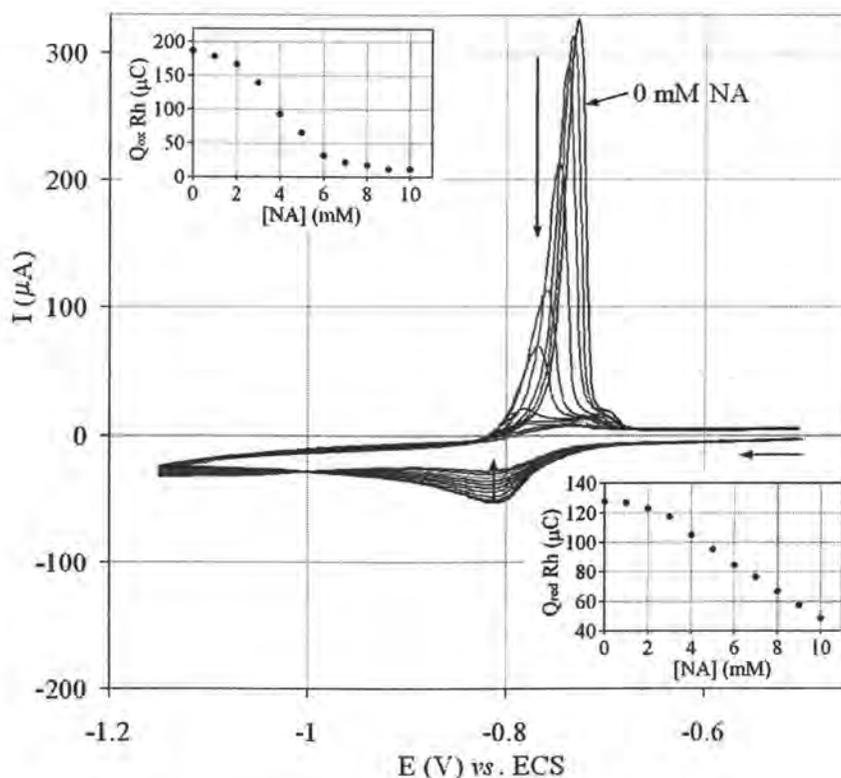
En los ensayos de reducción en disolución acuosa, se utilizó una concentración 1 mM de los complejos  $6\text{-H}_2\text{O}$  o  $7\text{-H}_2\text{O}$  bajo las condiciones de los estudios electroquímicos previos.

##### 4.1.1. Complejo $[\text{Rh}(4\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ( $6\text{-H}_2\text{O}$ )

##### 4.1.1.1. Reducción de nicotinamida (NA)

Antes de iniciar los ensayos de reducción con el  $\text{NADP}^+$ , se escogió un modelo sencillo para la reducción: la NA. Así, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos del complejo a diferentes concentraciones de ésta.

En la **Figura 4-2** se puede ver que conforme aumenta la concentración de NA las corrientes del pico de reducción —y por tanto, la carga de reducción (recuadro de la **Figura 4-2**)— y del pico de oxidación del rodio(III/I) disminuyen notablemente. Esto es, la adición de NA a la disolución de **6-H<sub>2</sub>O** está formando una nueva especie que no es electroactiva,<sup>(a)</sup> debido muy probablemente a que la NA coordina al centro metálico mediante el par de electrones libres del nitrógeno piridínico (**Figura 4-3**) en lugar de hacerlo mediante alguno de los pares del carbonilo de la amida.<sup>(1)</sup> Por lo que la NA, no ha servido como un modelo para la reducción de los cofactores nicotinamídicos.



**Figura 4-2.** Voltamperogramas cíclicos de  $[Rh(4Bpy)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$  (**6-H<sub>2</sub>O**) 1 mM en agua en presencia de NA en varias concentraciones. Electrolito soporte: KNO<sub>3</sub> 1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido: 50 mV s<sup>-1</sup>. Recuadro inferior: carga de reducción de rodio(III) en las diferentes concentraciones de NA. Recuadro superior: carga de oxidación de rodio(I) en las diferentes concentraciones de NA. Las flechas verticales indican la evolución de las curvas con las adiciones de NA.

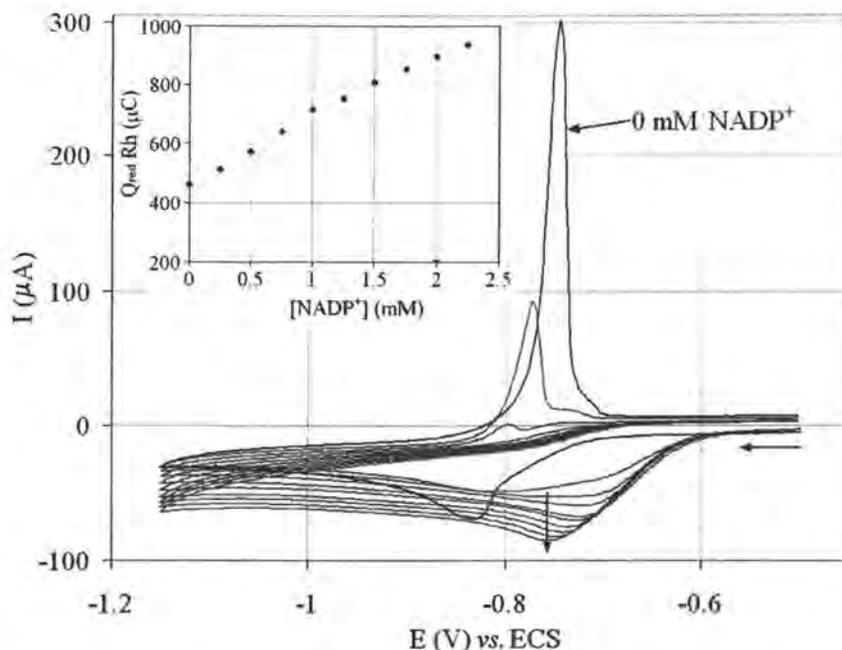
<sup>a</sup> Después de hacer la adición de NA se hizo el voltamperograma cíclico en toda la ventana de electroactividad y no se observó la aparición de un nuevo pico que pudiera corresponder con esta nueva especie.



**Figura 4-3.** La NAD(P)<sup>+</sup> y la NA a pesar de que ambas son formas reducidas, no tienen un comportamiento igual frente a  $[\text{Rh}(\text{4Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**6-H<sub>2</sub>O**). Esto se debe a que la NA tiene un par de electrones libres y coordinantes sobre el nitrógeno de la piridina.

#### 4.1.1.2. Reducción de NADP<sup>+</sup>

La reducción de la NADP<sup>+</sup> mediada por el complejo **6-H<sub>2</sub>O** tuvo un muy buen comportamiento, pues al hacer las adiciones de NADP<sup>+</sup> a la disolución de **6-H<sub>2</sub>O** el pico de reducción se desplaza a potenciales menos negativos (de -0.833 V antes de las adiciones a -0.756 V en la última adición) (**Figura 4-4**), debido probablemente a que previamente a la reducción se forma un complejo que es más fácilmente reducible que el complejo de rodio inicial. Además, conforme aumenta la concentración de NADP<sup>+</sup> decrece el pico de oxidación del rodio(I) hasta desaparecer, lo que indica que el rodio(I) está siendo oxidado por la NADP<sup>+</sup>. Finalmente, la carga de reducción de rodio(III) aumenta linealmente con la concentración de NADP<sup>+</sup> (recuadro de la **Figura 4-4**), indicando que la reducción de NADP<sup>+</sup> mediada por el complejo es proporcional a su concentración.

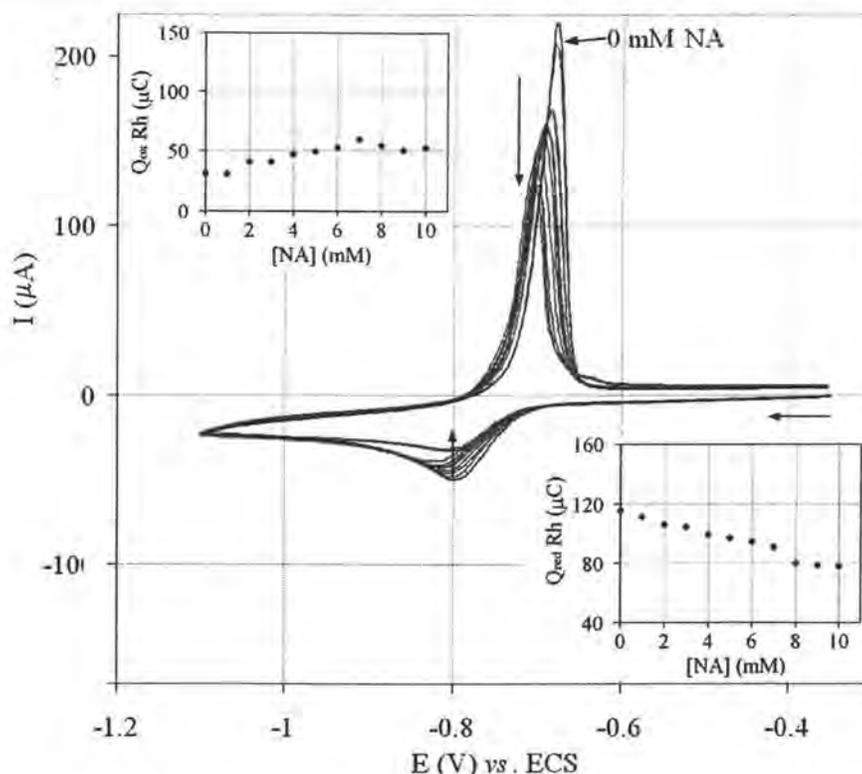


**Figura 4-4.** Voltamperogramas cíclicos de  $[\text{Rh}(4\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (**6-H<sub>2</sub>O**) 1 mM en agua en presencia de  $\text{NADP}^+$  en varias concentraciones. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Recuadro: carga de reducción de rodio(III) en las diferentes concentraciones de  $\text{NADP}^+$ . La flecha vertical indica la evolución de las curvas con las adiciones de  $\text{NADP}^+$ .

#### 4.1.2. Complejo $[\text{Rh}(5\text{Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7-H<sub>2</sub>O**)

##### 4.1.2.1. Reducción de nicotinamida (NA)

Los ensayos de reducción de NA mediante el complejo **7-H<sub>2</sub>O** dieron resultados similares a los llevados a cabo por **6-H<sub>2</sub>O**. Así, en la **Figura 4-5** se puede ver que conforme aumenta la concentración de NA las corrientes del pico de reducción —y por tanto, la carga de reducción (recuadro de la **Figura 4-5**)— y del pico de oxidación del rodio(III/I) disminuyen notablemente. Esto es, la adición de NA a la disolución de **7-H<sub>2</sub>O** está formando una especie no electroactiva, debido muy probablemente a que la NA coordina al centro metálico mediante el par de electrones libres del nitrógeno piridínico en lugar de hacerlo mediante alguno de los pares del carbonilo de la amida. De nuevo, la NA no es un buen modelo para la reducción de los cofactores nicotinamídicos mediante este complejo.



**Figura 4-5.** Voltamperogramas cíclicos de  $[Rh(5Bpy)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$  (7- $H_2O$ ) 1 mM en agua en presencia de NA en varias concentraciones. Electrolito soporte:  $KNO_3$  1 M. EI: carbono vitreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Recuadro inferior: carga de reducción de rodio(III) en las diferentes concentraciones de NA. Recuadro superior: carga de oxidación de rodio(I) en las diferentes concentraciones de NA. Las flechas verticales indican la evolución de las curvas con las adiciones de NA.

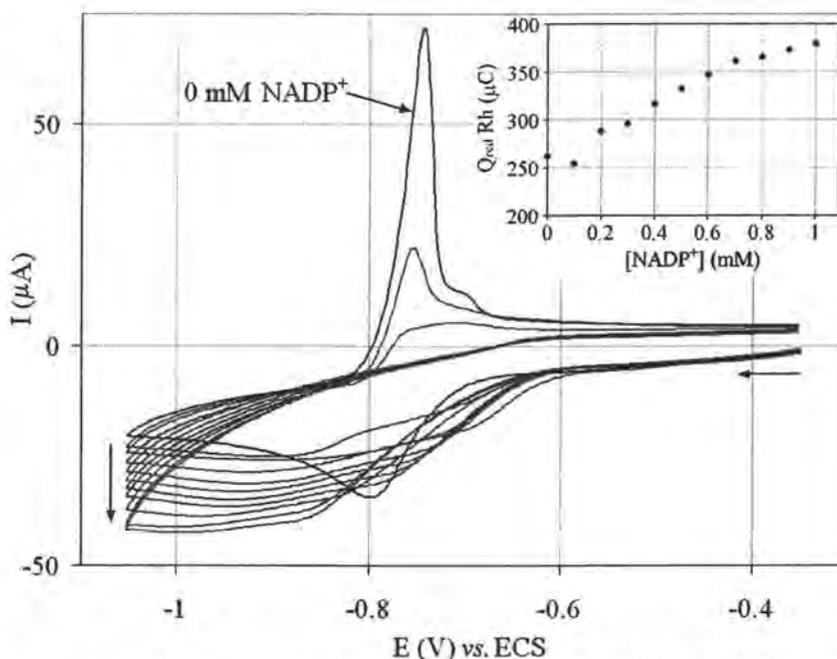
Debe notarse que la desaparición de las señales en 6- $H_2O$  es más rápida que en 7- $H_2O$ , lo que nos indica que la geometría de la dimetilbipiridina influye en la disponibilidad del centro metálico, es decir, la 4Bpy permite más que la NA coordine al rodio que la 5Bpy.

#### 4.1.2.2. Reducción de $NADP^+$

El comportamiento de la reducción de  $NADP^+$  mediada por el complejo 7- $H_2O$  varía de la llevada a cabo por el complejo 6- $H_2O$ . En este caso, al hacer las adiciones de  $NADP^+$  a la disolución de 7- $H_2O$  el pico de reducción de rodio(III) se desplaza a potenciales más negativos (de -0.799 V antes de las adiciones a -0.850 V en la última adición) (Figura 4-6). Esto nos haría

pensar que únicamente se está llevando a cabo la reducción del  $\text{NADP}^+$  directamente sobre el electrodo en vez de ser mediada por  $7\text{-H}_2\text{O}$ , ya que la  $\text{NADP}^+$  comienza a reducirse en  $-0.850\text{ V}$  (**Figura 4-1**). Sin embargo, conforme aumenta la concentración de  $\text{NADP}^+$  decrece el pico de oxidación del rodio(I) hasta desaparecer, lo que indicaría que el complejo  $7\text{-H}_2\text{O}$  está mediando tal reducción, y el rodio(I) está siendo oxidado por la  $\text{NADP}^+$ . De nuevo, podemos proponer que previamente a la reducción, probablemente se está formando un complejo, pero que ahora es más difícil reducir que el complejo de rodio inicial.

Finalmente, aunque la carga de reducción aumenta con una tendencia lineal con la concentración de  $\text{NADP}^+$  (recuadro de la **Figura 4-6**), no se puede decir que ésta sea debida sólo a la reducción de  $\text{NADP}^+$  mediada por el complejo, sino también a la reducción directa del  $\text{NADP}^+$ .



**Figura 4-6.** Voltamperogramas cíclicos de  $[\text{Rh}(\text{5Bpy})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $7\text{-H}_2\text{O}$ ) 1 mM en agua en presencia de  $\text{NADP}^+$  en varias concentraciones. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $50\text{ mV s}^{-1}$ . Recuadro: carga de reducción de rodio(III) en las diferentes concentraciones de  $\text{NADP}^+$ . La flecha vertical indica la evolución de las curvas con las adiciones de  $\text{NADP}^+$ .

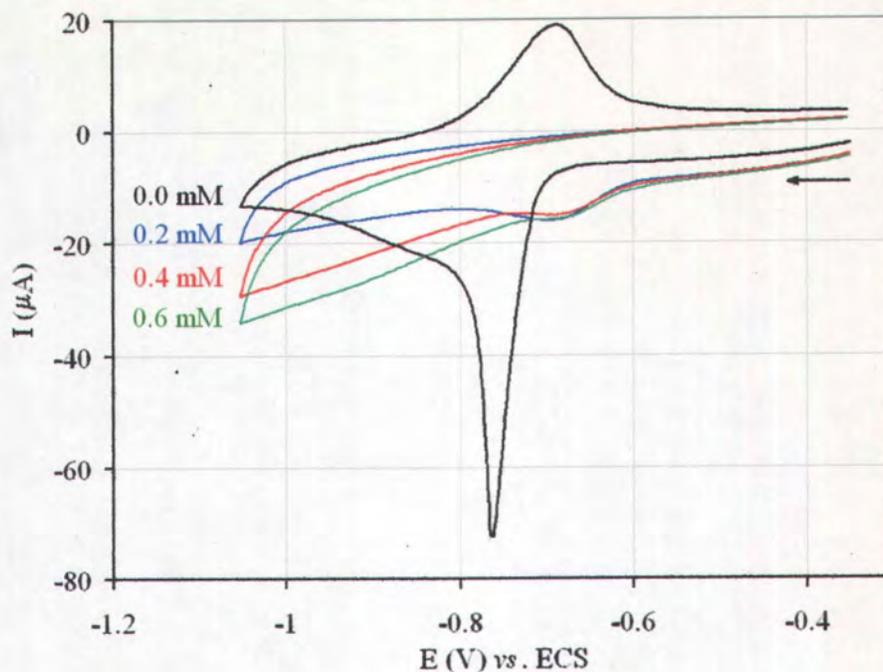
## 4.2. Reducciones sobre electrodos modificados

En los ensayos de reducción sobre los electrodos modificados, se crecieron películas con el complejo polimerizable **8-H<sub>2</sub>O**, que de acuerdo a los ensayos de electropolimerización fue la mejor opción para crecer películas de polipirrol con una mayor actividad de centros metálicos de rodio(III) potencialmente útiles para la reducción electroquímica de O<sub>2</sub>, NA y NADP<sup>+</sup>. Sin embargo, como ya se ha visto en los ensayos de reducción en disolución acuosa, el oxígeno y el NA no son los mejores modelos de reducción, por lo que directamente se estudió su comportamiento sobre la reducción del NADP<sup>+</sup>.

### 4.2.1. Reducción de NADP<sup>+</sup> sobre *poli-[Rh(4Bpy-4-Py)(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>* (poli-**8-H<sub>2</sub>O**)

Las películas con el complejo **8-H<sub>2</sub>O** se crecieron durante cuatro ciclos consecutivos bajo las condiciones de las electropolimerizaciones previas por voltamperometría cíclica.

En la reducción de la NADP<sup>+</sup> sobre el electrodo modificado con el polímero de **8-H<sub>2</sub>O**, al hacer la primera adición desaparecen las señales iniciales [reducción y oxidación de rodio(III/I)] y aparece un pico de reducción a un potencial menos negativo (-0.695 V). Al hacer más adiciones, el pico decrece ligeramente (**Figura 4-7**) y comienza a traslaparse con la reducción de la NADP<sup>+</sup>. Como ya se dijo anteriormente, es probable que previamente a la reducción se forme un complejo con el NADP<sup>+</sup> que es más fácil reducir que el complejo de rodio inicial con H<sub>2</sub>O. Además, después de la primera adición de NADP<sup>+</sup>, desaparece el pico de oxidación del rodio(I) que, por similitud a los ensayos de reducción con **6-H<sub>2</sub>O** en disolución, indica que el rodio(I) está siendo oxidado por la NADP<sup>+</sup>. En este ensayo no se ha medido la carga de reducción de rodio(III) debido a que los dos picos, que son muy pequeños, comienzan a traslaparse con la señal de reducción de la NADP<sup>+</sup>.



**Figura 4-7.** Voltamperogramas cíclicos del polímero poli- $[\text{Rh}(4\text{Bpy}-4\text{Py})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (poli-**8-H<sub>2</sub>O**) en agua en presencia de  $\text{NADP}^+$  en varias concentraciones: 0, 0.2, 0.4 y 0.6 mM. Electrolito soporte:  $\text{KNO}_3$  1 M. EI: carbono vítreo, CE: Pt, ER: ECS. Velocidad de barrido:  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .

Lo que restaría ahora es determinar la velocidad de reducción de la  $\text{NADP}^+$ , o mejor dicho la actividad catalítica de los centros metálicos frente a la  $\text{NADP}^+$ .

También debe mencionarse que el experimento no se llevó a cabo con el polímero del complejo **10**, debido a que no hay crecimiento durante el ciclado voltamperométrico y porque al hacer los ensayos de reducción de  $\text{NADP}^+$  en disolución acuosa con el complejo **7-H<sub>2</sub>O** —su equivalente no polimerizable—, la reducción se lleva a cabo en potenciales donde comienza a reducirse directamente el  $\text{NADP}^+$ .

### 4.3. Conclusiones

De los complejos no polimerizables **6-H<sub>2</sub>O** y **7-H<sub>2</sub>O**, **6-H<sub>2</sub>O** es el mejor candidato para mediar las reducciones de NADP<sup>+</sup>, pues lo reduce a potenciales suficientemente negativos por debajo de la reducción directa del NADP<sup>+</sup>. Además, **6-H<sub>2</sub>O** tiene menos impedimento estérico que **7-H<sub>2</sub>O** debido a la geometría de la dimetilbipiridina.

La NA no es un buen modelo para la reducción mediada por los complejos de rodio, pues inhibe su actividad, posiblemente por la formación de complejos no electroactivos.

Finalmente, el *poli-[Rh(4Bpy-4-Py)(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>* (poli-**8-H<sub>2</sub>O**) tiene actividad frente a la reducción del NADP<sup>+</sup>, pero al parecer es pequeña, pues el pico de reducción del rodio(III) no crece con la concentración del NADP<sup>+</sup>, sin embargo la reducción se desplaza a potenciales menos negativos indicando una interacción favorable entre las dos especies.

### 4.4. Referencias del capítulo

---

<sup>1</sup> Lo, H. C., Buriez, O., Kerr, J. B., Fish, R. H.. "Regioselective reduction of NAD<sup>+</sup> models with [Cp\*Rh(bpy)H]<sup>+</sup>: structure-activity relationships and mechanistic aspects in the formation of the 1,4-NADH derivatives" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1429-1432.

## Capítulo 5

### Electrocopolimerizaciones en acetonitrilo

Como se mencionó en el capítulo 3, durante la electropolimerización del monómero **4Bpy-5-Py** en acetonitrilo, se encontró que aparentemente en el primer ciclo, hay una oxidación del pirrol, que se manifiesta en un aumento en la corriente del voltamperograma (**Figura 3-1**) y que en los ciclos siguientes ya no ocurre dicho aumento de la corriente, sino que cada vez es menor. Esto se vio claramente en la gráfica de carga acumulada de oxidación vs. el número de ciclos (recuadro de la **Figura 3-1**), en la cual la carga de oxidación en cada ciclo disminuye.

También se mencionó que durante el ciclado voltamperométrico con otras especies polimerizables en un disolvente que disminuye la velocidad de polimerización (agua), independientemente del valor del primer potencial de inversión y de la velocidad de barrido, tarde o temprano se observa esta caída en la carga. Esto indicó que en realidad sí hay polimerización pero que el impedimento estérico debido al sustituyente sobre el pirrol aumenta en cada ciclo de polimerización y, por tanto, llega un momento en el cual la película comienza a perder electroactividad. Además, se sabe que la sustitución en la posición 1 con un sustituyente muy voluminoso provoca una marcada caída en la conductividad de la matriz de polipirrol debido a la pérdida de planaridad de la cadena polimérica.<sup>(1)</sup>

Con base en lo anterior se propuso hacer copolimerizaciones de **4Bpy-5-Py** con pirrol en acetonitrilo para disminuir el impedimento estérico y observar el comportamiento de la carga con el número de ciclos y la velocidad de barrido.

#### 5.1. Copolimerizaciones variando la proporción de *4Bpy-5-Py* y pirrol

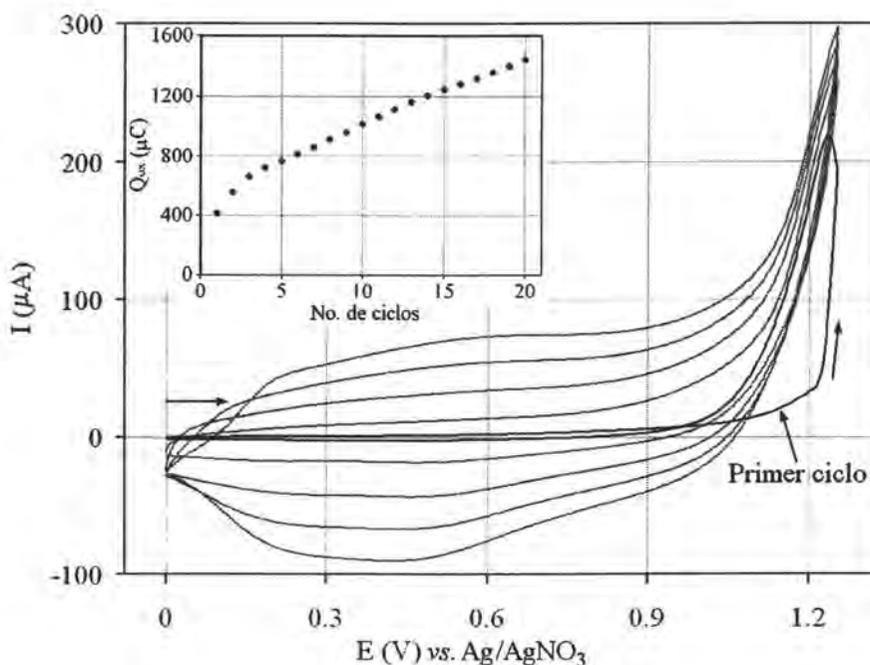
Las copolimerizaciones se iniciaron con **4Bpy-5-Py** en concentración 4 mM y se varió la concentración de pirrol de 0 a 4 mM. Se utilizó el sistema de tres electrodos ya descrito y se

utilizó TBAP 0.1 M como electrolito soporte. Se hicieron 20 ciclos voltamperométricos a 20, 40, 80 y 160  $\text{mV s}^{-1}$ . De estos experimentos se obtuvo la **Tabla 5-1**.

**Tabla 5-1.** Dependencia del crecimiento de la carga de oxidación de pirrol y polipirrol con la velocidad de barrido y con la proporción de pirrol durante la copolimerización en una disolución 4 mM de **4Bpy-5-Py**. N indica que no hay crecimiento y S que sí lo hay.

[Py] (mM)	Velocidad de barrido ( $\text{mV s}^{-1}$ )			
	20	40	80	160
0	N	N	N	N
1	N	N	N	N
2	N	N	S	S
3	N	N	S	S
4	N	S	S	S

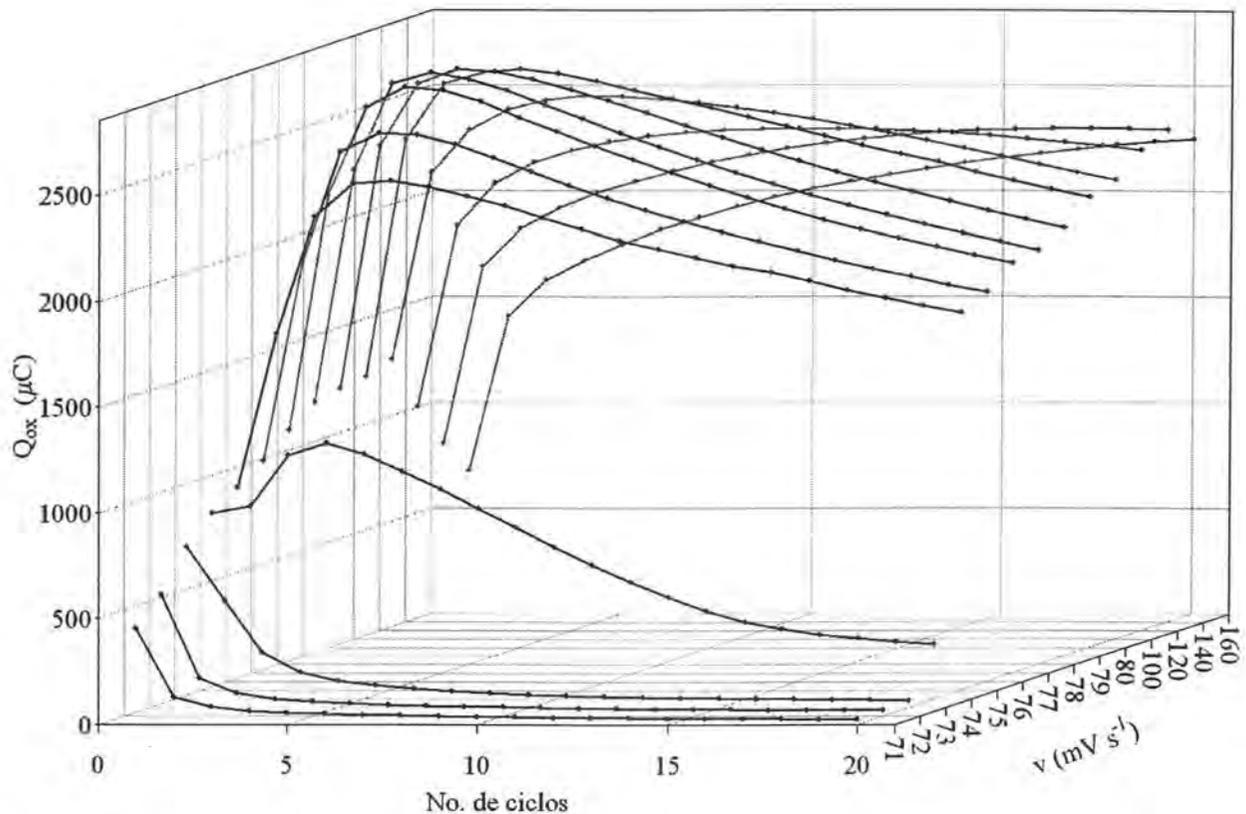
De la **Tabla 5-1**, se encontró que en proporciones altas de pirrol y/o velocidades barrido también altas hay crecimiento de la carga de oxidación durante la copolimerización (recuadro de la **Figura 5-1**).



**Figura 5-1.** Copolimerización por voltamperometría cíclica de 4 mM de **4Bpy-5-Py** y 2mM de pirrol en acetonitrilo. Electrolito soporte: TBAP 0.1 M. ET: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 80  $\text{mV s}^{-1}$ .  $E_i = E_{\lambda 2} = E_f = 0.0 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 1.25 \text{ V}$ . Ciclos 1, 5, 10, 15 y 20. Recuadro: carga de oxidación vs. número de ciclos.

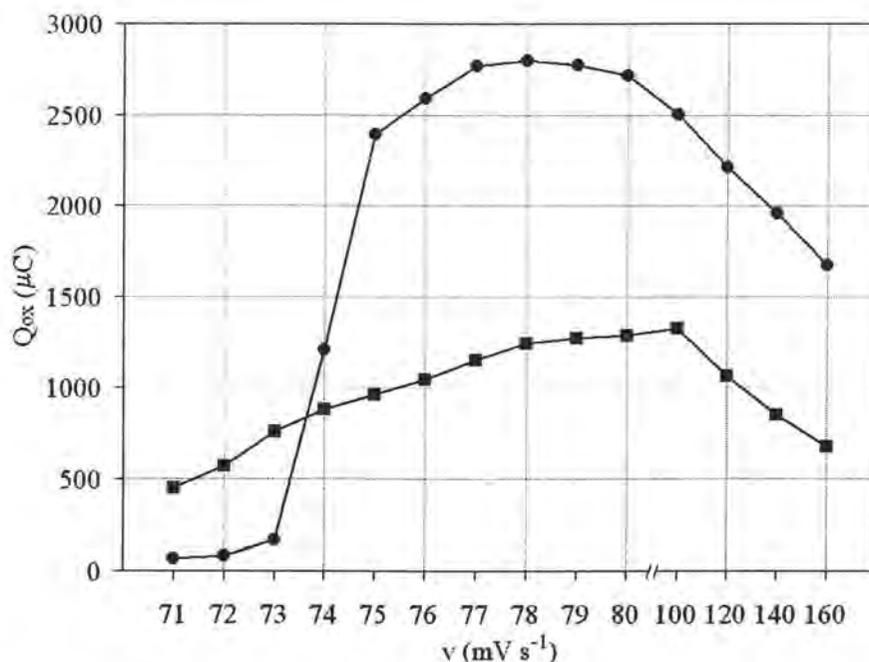
Con base en el resultado anterior, se hicieron copolimerizaciones de una disolución 4 mM de **4Bpy-5-Py** y 3 mM de pirrol a varias velocidades de barrido tomando  $E_i = E_{\lambda 2} = E_f = 0.0 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 1.15 \text{ V}$  y se graficó su carga de oxidación vs. el número de ciclos a cada velocidad. Los resultados se muestran en la **Figura 5-2**. De esta gráfica se pueden observar varias cosas:

La primera, que ya se ha observado en el capítulo 3, es que durante el crecimiento del polímero a partir de **4Bpy-5-Py** la carga de oxidación crece y después cae indicando que aumenta el impedimento estérico debido al sustituyente en la posición 1 del pirrol y se pierde la planaridad de las cadenas y, por tanto, la película pierde electroactividad. Pero esta caída es dependiente de la velocidad de barrido, pues a velocidades bajas ( $< 75 \text{ mV s}^{-1}$  en la **Figura 5-2**) la caída ocurre en los primeros ciclos de crecimiento y conforme aumenta la velocidad, la caída ocurre cada vez a mayor número de ciclos.



**Figura 5-2.** Carga de oxidación vs. número de ciclos durante la copolimerización por voltamperometría cíclica a varias velocidades de barrido de una disolución 4 mM de **4Bpy-5-Py** y 3 mM de pirrol en acetonitrilo. Electrolito soporte: TBAP 0.1 M. ET: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>.  $E_i = E_{\lambda 2} = E_f = -0.1 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 1.15 \text{ V}$ .

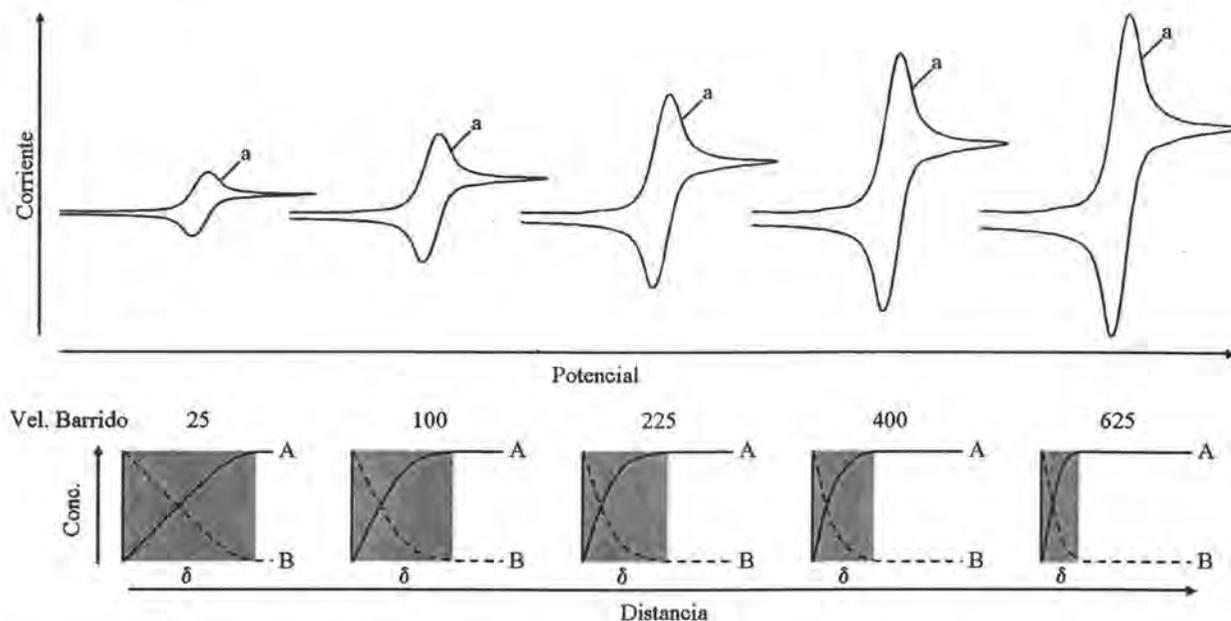
Además, si vemos el comportamiento de la carga de oxidación vs. la velocidad de barrido en los primeros cuatro ciclos de crecimiento, ésta tiene un máximo —en  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para el primer ciclo y en  $78 \text{ mV s}^{-1}$  para el cuarto (Figura 5-3)—, disminuyendo al aumentar o disminuir la velocidad de barrido. Esto último y el máximo en la carga de oxidación, nos indica que al variar la velocidad de barrido en la copolimerización por voltamperometría cíclica de las dos especies de pirrol, están interviniendo dos factores que provocan este comportamiento.



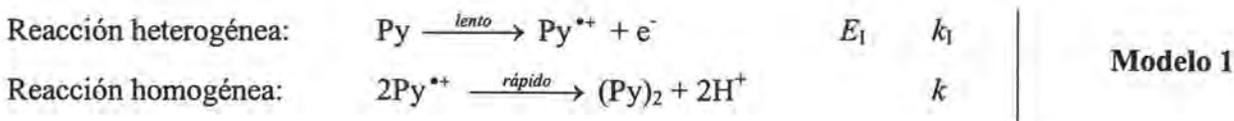
**Figura 5-3.** Carga de oxidación vs. velocidad de barrido de potencial durante la copolimerización por voltamperometría cíclica de una disolución 4mM de 4Bpy-5-Py y 3 mM de pirrol en acetonitrilo. Electrolito soporte: TBAP 0.1 M. ET: carbono vítreo, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub>.  $E_i = E_{\lambda 2} = E_f = -0.1 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 1.15 \text{ V}$ . Primer ciclo —■—, cuarto ciclo —●—.

Considerando que en la voltamperometría la corriente de pico para un sistema rápido controlado por difusión es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $I_p \propto v^{1/2}$ ) para un electrodo plano<sup>(2)</sup> y que la corriente es proporcional a la variación de la concentración respecto a la distancia en la superficie del electrodo [ $I \propto (\partial C/\partial x)_{x=0}$ ],<sup>(3)</sup> conforme aumenta la velocidad de barrido dicha variación es mayor y la capa de difusión se adelgaza (Figura 5-4) —definiéndose capa de difusión como la zona cercana al electrodo donde la concentración de una especie varía de aquella del seno de la disolución.<sup>(4)</sup> Sabiendo de antemano que la polimerización

del pirrol inicia con la dimerización, podemos tomar esto como un modelo sencillo y pensar en el sistema siguiente:<sup>(5)</sup>



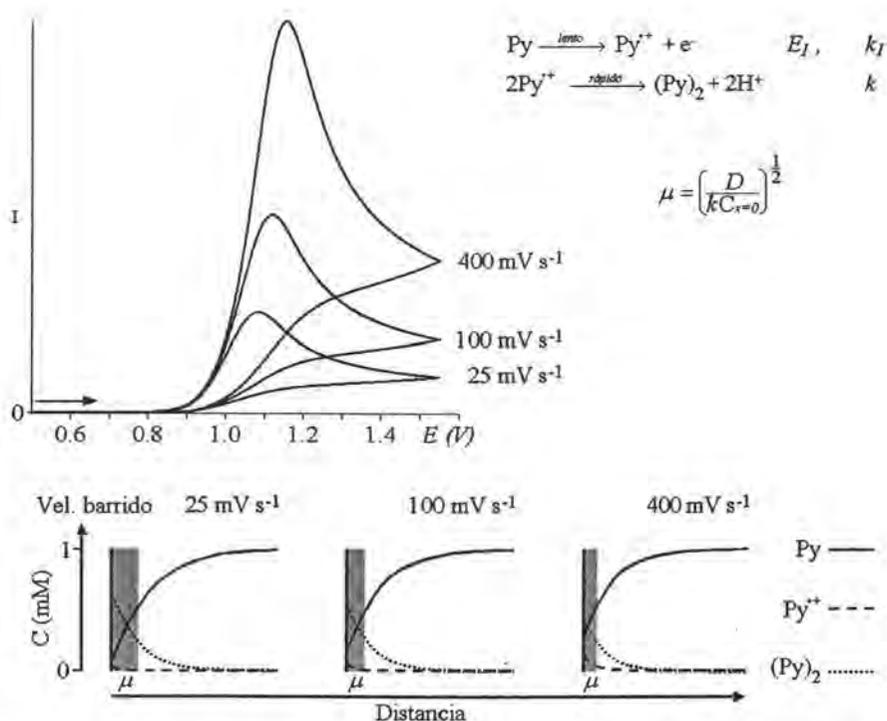
**Figura 5-4.** Dependencia de la variación de la concentración respecto a la distancia en la superficie del electrodo  $[(\partial C/\partial x)_{x=0}]$  y de la corriente de pico ( $I_p$ ) con la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica. La velocidad de barrido y la distancia en unidades arbitrarias. La concentración en el seno de la disolución de A es  $c_0$  y de B es 0. Los perfiles de concentración corresponden al potencial del punto marcado como "a" en cada uno de los voltamperogramas. La capa de difusión es más delgada a velocidades de barrido mayores.



Siendo  $E_1$  el potencial de oxidación y  $k_1$  la constante de transferencia electrónica de Py y siendo  $k$  la constante de reacción homogénea para la dimerización. Para explicar los resultados se utilizará el concepto de capa de reacción ( $\mu$ ) propuesto por Brdicka y Wiesner, quienes la definieron como  $\mu = (Dt_{1/2})^{1/2}$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie involucrada en la reacción química y  $t_{1/2}$  es el tiempo de vida media de la misma especie.<sup>(6)</sup> El tiempo de vida media para la dimerización propuesta es  $t_{1/2} = (kC_{x=0})^{-1}$ , donde  $k$  es la constante de reacción homogénea y  $C_{x=0}$  es la concentración al electrodo de la especie involucrada en la reacción

química.<sup>(7)</sup> Físicamente, la capa de reacción para este caso es la zona donde la especie  $\text{Py}^{**}$  está reaccionando y formando  $(\text{Py})_2$ .

Haciendo la simulación de la voltamperometría cíclica de esta dimerización con el programa *Virtual CV* versión 1999<sup>(8)</sup>, se puede obtener la variación de la concentración al electrodo de la especie  $\text{Py}^{**}$  y, por tanto, una relación del grosor de la capa de reacción a varias velocidades de barrido.<sup>(a)</sup> En la **Figura 5-5** puede verse que conforme aumenta la velocidad de barrido, la capa de reacción se hace más delgada. Hay que tener presente que, fuera de la capa de reacción,  $(\text{Py})_2$  se está difundiendo,<sup>(9)</sup> por lo que en la **Figura 5-5**, la capa de reacción es más delgada que la capa de difusión de  $(\text{Py})_2$ .



**Figura 5-5.** Dependencia del grosor de la capa de reacción (zona sombreada) con la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica. Los perfiles de concentración corresponden al potencial  $E_1$ . La corriente y la distancia al electrodo en unidades arbitrarias. Las condiciones al inicio de la simulación:  $C_{\text{Py}} = 1 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{Py}^{**}} = 0 \text{ mM}$ ,  $C_{(\text{Py})_2} = 0 \text{ mM}$ ,  $D_{\text{Py}} = D_{\text{Py}^{**}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{(\text{Py})_2} = 0.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_1 = 1.0 \text{ V}$ ,  $k_I = 3 \times 10^{-2}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,<sup>(b)</sup>  $k = 300$ .

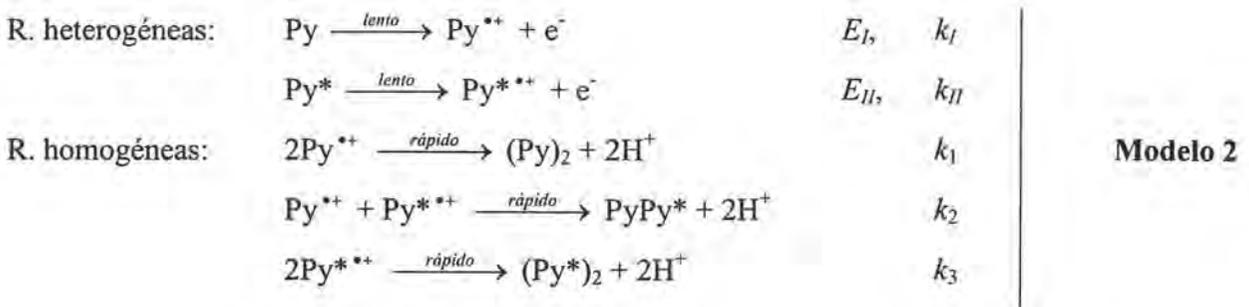
<sup>a</sup> Cabe mencionar que en nuestro caso las simulaciones dan el comportamiento general y cualitativo de los fenómenos asociados a la transferencia electrónica, ya que las constantes proporcionadas al simulador fueron supuestas o tomadas de la literatura y no determinadas para nuestras condiciones experimentales.

<sup>b</sup>  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia, su valor varía de cero a uno (con frecuencia  $\sim 0.5$ ). Es una medida de la simetría de la barrera energética.

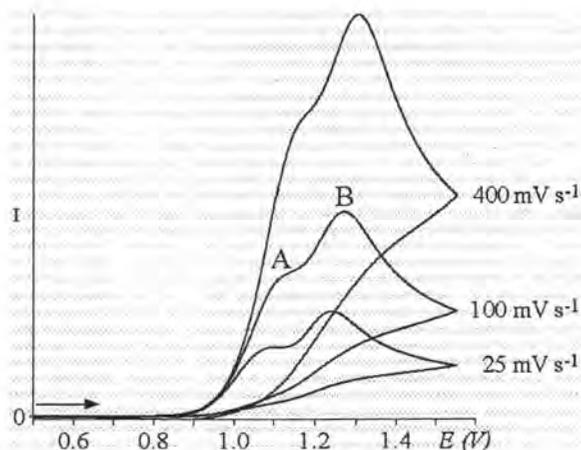
De esto puede deducirse que en la polimerización del pirrol también sucede lo mismo y que, conforme es mayor la velocidad de barrido, la capa de reacción es más delgada, dando como resultado una capa de polímero más delgada y una carga de oxidación menor.

Hasta este momento y con la discusión anterior, se puede explicar el comportamiento de la **Figura 5-3**, en la cual durante el crecimiento del copolímero, a velocidades mayores al máximo de carga de oxidación la carga disminuye conforme aumenta la velocidad de barrido de potencial. Sin embargo, debe haber otro efecto que provoca que la carga disminuya a velocidades menores a este máximo. Para proponer una explicación se estudió por simulación el comportamiento al electrodo de dos especies diferentes de pirrol durante una dimerización.

Consideremos el siguiente modelo:

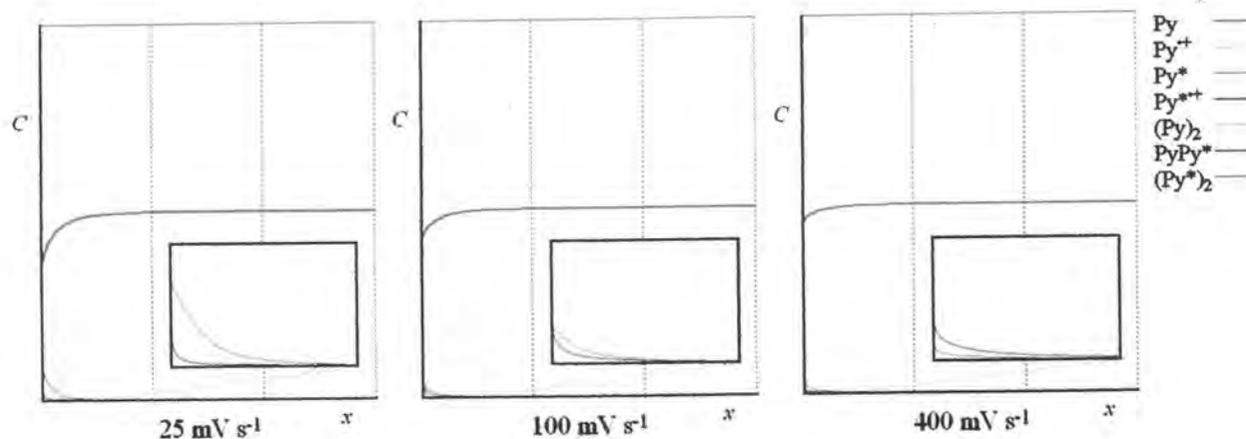


Donde Py es pirrol y Py\* es pirrol N-sustituido (por ejemplo 4Bpy-5-Py). Además,  $E_I < E_{II}$ ,  $k_I = k_{II}$  y  $k_1 > k_2 > k_3$ , los coeficientes de difusión son inversamente proporcionales al peso molecular de las especies y la concentración de Py es menor a la de Py\*. La simulación del voltamperograma cíclico se presenta en la **Figura 5-6**, donde el pico A corresponde a la oxidación de Py y el pico B a la oxidación de Py\*.



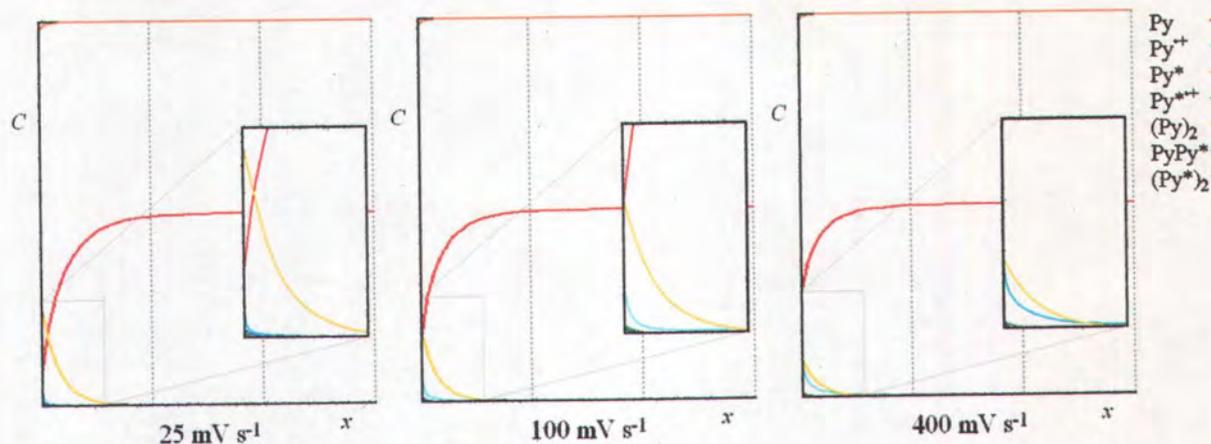
**Figura 5-6.** Simulación del voltamperograma cíclico de la co-dimerización de las especies Py y Py\*. La corriente en unidades arbitrarias. Las condiciones al inicio de la simulación:  $C_{\text{Py}} = 0.5 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{Py}^{2+}} = 0 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{Py}^{\bullet+}} = 1 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{Py}^{*\bullet+}} = 0 \text{ mM}$ ,  $C_{(\text{Py})_2} = 0 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{PyPy}^*} = 0 \text{ mM}$ ,  $C_{(\text{Py}^*)_2} = 0 \text{ mM}$ ,  $D_{\text{Py}} = D_{\text{Py}^{2+}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{Py}^{\bullet+}} = D_{\text{Py}^{*\bullet+}} = 0.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{(\text{Py})_2} = 0.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{PyPy}^*} = 0.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{(\text{Py}^*)_2} = 0.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_I = 1.0 \text{ V}$ ,  $E_{II} = 1.2 \text{ V}$ ,  $k_I = k_{II} = 3 \times 10^2$ ,  $\alpha_I = \alpha_{II} = 0.5$ ,  $k_1 = 300$ ,  $k_2 = 60$ ,  $k_3 = 12$ .

Los perfiles de concentración de las especies durante el barrido de potencial a cada una de las velocidades de barrido se muestran en las **Figuras 5-7 a 5-9**. La oxidación de Py inicia en 0.85 V a las tres velocidades de barrido de potencial, sin embargo, es a 0.95 V donde inicia la formación de  $(\text{Py})_2$ . Ya a 1.0 V (**Figura 5-7**), la formación de  $(\text{Py})_2$  (trazo amarillo) se observa perfectamente.



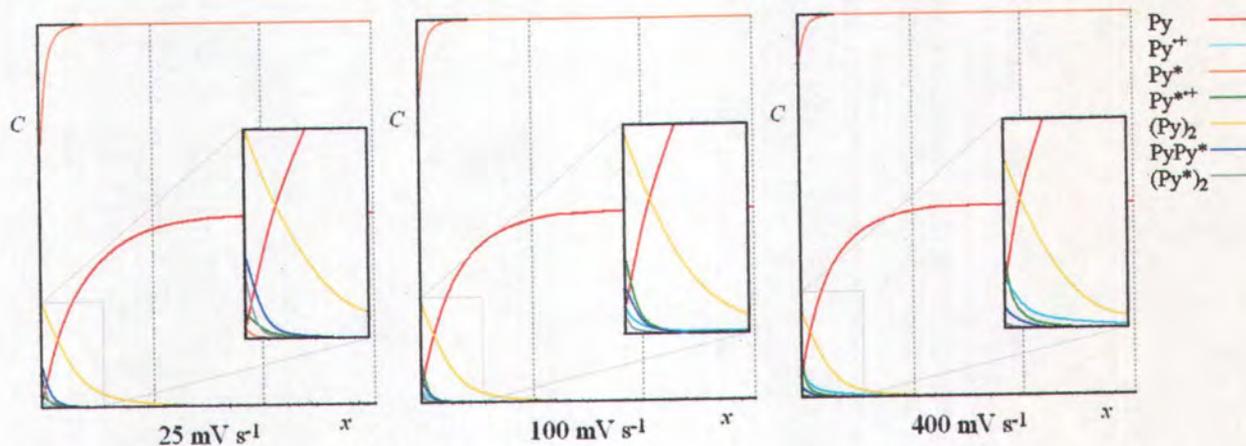
**Figura 5-7.** Simulación de los perfiles de concentración de las especies del **Modelo 2** en 1.0 V de la **Figura 5-6**.

La oxidación de  $\text{Py}^*$  inicia en 1.05 V a las tres velocidades y es hasta 1.1 V (**Figura 5-8**) donde existe ya la formación de  $\text{PyPy}^*$  (trazo azul). Ahora, conforme es mayor la velocidad de barrido de potencial, las concentraciones al electrodo de  $(\text{Py})_2$  y  $\text{PyPy}^*$  son cada vez menores mientras que el valor de la relación  $(\text{Py})_2/\text{PyPy}^*$  es cada vez mayor.



**Figura 5-8.** Simulación de los perfiles de concentración de las especies del Modelo 2 a 1.1 V de la Figura 5-6.

Lo anterior se ve más claramente a 1.2 V (**Figura 5-9**) donde, además, ya se ve la presencia de  $(\text{Py}^*)_2$ . En este potencial las relaciones de  $(\text{Py})_2/\text{PyPy}^*/(\text{Py}^*)_2$  son 100:39:29, 100:23:9 y 100:12:3 a 25, 100 y 400  $\text{mV s}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 5-9.** Simulación de los perfiles de concentración de las especies del Modelo 2 a 1.2 V de la Figura 5-6.

Los resultados de esta simulación demuestran cualitativamente:

- Que como el Py es más fácilmente oxidable y más reactivo que Py\* —por las razones que ya se mencionaron en el capítulo 1— la preferencia de la formación de los dímeros es  $(\text{Py})_2 > \text{PyPy}^* > (\text{Py}^*)_2$ .
- Y, que como el monómero más pequeño (Py) tiene un coeficiente de difusión mayor que el del monómero más grande (Py\*), aunque la concentración de Py\* en el seno de la disolución es mayor a la de Py, Py va a desplazarse más rápido que Py\* hacia el electrodo. Por lo tanto, a velocidades bajas el gradiente de concentración de las especies al electrodo es menor, lo que dará más tiempo a Py\* para desplazarse. De aquí que la relación  $(\text{Py})_2/\text{PyPy}^*/(\text{Py}^*)_2$  no sea tan dispar a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  (100/39/29) como a  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (100/12/3).

Ahora, en la copolimerización de Py y 4Bpy-5-Py debe pasar lo mismo, por lo que conforme se disminuye la velocidad de barrido de potencial, se debe formar polipirrol con una mayor proporción de pirrol N-sustituido, que está más disponible gracias a su concentración, y que por ser los monómeros menos reactivos, hay un menor crecimiento del polipirrol, fenómeno que se refleja en la carga detectada.

Retomando la **Figura 5-3**, podemos decir que a velocidades de barrido de potencial menores a  $78 \text{ mV s}^{-1}$  hay un efecto debido a la disponibilidad de las especies monoméricas (efecto difusivo) y a velocidades mayores a  $78 \text{ mV s}^{-1}$  hay un efecto del ancho de la capa de reacción (efecto cinético de reacción). Y retomando la **Figura 5-2**, hay un efecto con el número de ciclos voltamperométricos debidos al crecimiento (efecto estérico).

## 5.2. Conclusiones

De la copolimerización de pirrol (Py) y pirrol N-sustituido (Py\*) por voltamperometría cíclica, se puede concluir que con la velocidad de barrido de potencial se pueden controlar los efectos difusivos y cinéticos. El primero controlará la proporción de Py/Py\* en el copolímero, mientras que el segundo controlará su grosor principalmente. Y finalmente el número de ciclos de crecimiento controlará un tercer efecto: el estérico, el cual es pequeño a pocos ciclos de crecimiento y considerable conforme aumentan los ciclos.

### 5.3. Referencias del capítulo

- <sup>1</sup> Diaz, A. F., Bargon, J.. "Electrochemical synthesis of conducting polymers" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., 1986, pp. 81-115.
- <sup>2</sup> Mabbott, G. A.. "An introduction to cyclic voltammetry" *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 697-702.
- <sup>3</sup> Kissinger, P. T., Heineman, W. R.. "Cyclic voltammetry" *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 702-706.
- <sup>4</sup> Bard, A. J., Faulkner, L. R.. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, NY, John Wiley & Sons Inc., 2001, p. 164.
- <sup>5</sup> Scharifker, B. R., García-Pastoriza, E., Marino, W.. "The growth of polypyrrole films on electrodes" *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 300, 85-98.
- <sup>6</sup> Zhuang, Q. K., Chen, H. Y.. "Application of the concept of the reaction layer to the study of multistep-electrode processes at microelectrodes" *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 346, 471-475.
- <sup>7</sup> Zhuang, Q. K., Sun, D. D.. "The application of the concept of the reaction layer to the study of electrode processes coupled with the second-order chemical reactions at microelectrodes under steady-state conditions" *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 440, 103-109.
- <sup>8</sup> Laouenan, André. <http://www.softlookup.com/download.asp?id=3121>
- <sup>9</sup> Amatore, C., Savéant, J. M.. "ECE and disproportionation. Part V. Stationary state general solution application to linear sweep voltammetry" *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 85, 27-46.

## Conclusiones generales

Todos los complejos de rodio(III) sintetizados, del tipo  $[Rh(Bpy)(C_5Me_5)Cl]^+$ , son electroactivos en acetonitrilo y agua. En acetonitrilo, la señal del centro metálico en cada uno de los complejos es muy parecida, sin embargo en agua se comportan diferentes. Aquellos que no son polimerizables presentan un pico adsorptivo de oxidación mientras que los polimerizables, además, presentan un pico de reducción también adsorptivo.

La longitud de la cadena puente entre el pirrol y la bipyridina del complejo así como la geometría de ésta última afectan la polimerización y desempeño de la película. La longitud de la cadena afecta la actividad de los centros metálicos, mientras que la geometría afecta la polimerización. Siendo el complejo polimerizable **8** la mejor opción para crecer películas de polipirrol.

La geometría de la bipyridina de los complejos no polimerizables también afecta la reducción de  $NADP^+$  siendo  $[Rh(4Bpy)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$  (**6**) el mejor candidato para tal fin, pues lo hace a potenciales suficientemente negativos por debajo de la reducción directa de la  $NADP^+$ . Mientras que el polímero  $poli-[Rh(4bpy-4-Py)(C_5Me_5)(H_2O)]^{2+}$  (poli-**8**), con la misma geometría en la bipyridina, tiene una pequeña actividad frente a la reducción del  $NADP^+$ .

Finalmente, controlando las variables en voltamperometría cíclica durante la copolimerización de pirrol (Py) y pirrol N-sustituido (Py\*), se pueden controlar los efectos difusivos y cinéticos —que controlarán la proporción de Py/Py\* en el copolímero y su grosor, respectivamente— y con el número de ciclos de crecimiento se controlará el efecto estérico de las cadenas poliméricas.

## Perspectivas

- Evaluar como se afectan las propiedades mecánicas de las películas formadas, al copolimerizar con diferentes proporciones de pirrol en microelectrodo de carbón vítreo.
- Evaluar como se afectan las propiedades mecánicas de las películas formadas, al variar el método de electropolimerización (galvanostático, potencioestático o por voltamperometría cíclica) en microelectrodo de carbón vítreo.
- Evaluar como se afectan las propiedades electroquímicas de las películas formadas, al variar el método de electropolimerización (galvanostático, potencioestático o por voltamperometría cíclica) en microelectrodo de carbón vítreo.
- Caracterizar la morfología superficial de la película de polipirrol mediante técnicas de microscopia de fuerza atómica (AFM) y/o microscopia de efecto túnel (STM).
- Evaluar electroanalíticamente en microelectrodo de carbón vítreo, el desempeño de las mejores películas de polipirrol modificadas con el catalizador para la producción de NAD(P)H a partir de NAD(P)<sup>+</sup>.
- Evaluar el desempeño de las películas de polipirrol modificadas con el catalizador, depositadas sobre carbón vítreo reticulado de gran superficie, para la producción preparativa de NAD(P)H a partir de NAD(P)<sup>+</sup>.
- Conocer los límites de estabilidad y uso del sistema electrocatalítico.

- Acoplar el sistema electrocatalítico de regeneración de cofactores con dos reductasas modelo: alcohol deshidrogenasa de hígado de caballo (HLADH enzima comercial) y lactato deshidrogenasa (LDH enzima comercial).

---

# Parte experimental

---

# Capítulo 6

## Parte experimental

### 6.1. Reactivos

Las reacciones sensibles al aire se llevaron a cabo utilizando atmósfera inerte de nitrógeno (Praxair, 99.999%). El tetrahidrofurano (THF, Aldrich) se destiló de sodio y benzofenona<sup>(1)</sup>; el acetonitrilo (MeCN, Aldrich) se destiló de cloruro de calcio y de pentóxido de fósforo<sup>(1)</sup>; el benceno (Aldrich) se utilizó como se recibió; el pirrol (Aldrich) se destiló de hidruro de calcio<sup>(1)</sup> antes de utilizarse; el perclorato de tetrabutilamonio (TBAP, Aldrich) se secó a 90° C una noche antes de su uso; el hidróxido de potasio (KOH, grado técnico), el bromuro de tetrabutilamonio (TBAB, Aldrich), el 1,4-dibromobutano (Aldrich), el 1,3-dibromopropano (Aldrich), la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich), la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich), el bis-dicloro(pentametilciclopentadienil)rodio(III) ( $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2$ , Strem Chemicals) y diisopropilamiduro de litio (LDA, 2.0 M en heptano/THF/etilbenceno, Aldrich) se utilizaron como se recibieron. La nicotinamida (NA, Sigma) y la  $\beta$ -nicotinamida adenina dinucleótido fosfato ( $\text{NADP}^+$ , Sigma) se utilizaron para las electro-reducciones como se recibieron.

### 6.2. Técnicas utilizadas

#### 6.2.1. Técnicas espectroscópicas y de análisis

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos por la Q. Ángeles Peña en un equipo Gemini-200 MHz operando en una frecuencia de 200 MHz para protón y de 50 MHz para  $^{13}\text{C}$  y en un equipo Eclipse 300 MHz Jeol operando en una frecuencia de 300 MHz para protón y de 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ . La espectrometría de masas fue obtenida por el I.Q. Luis Velasco en un equipo Jeol JMS-5 X 102A.

### 6.2.2. Técnicas electroquímicas

Los experimentos de voltamperometría cíclica (VC) se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 acoplado a una computadora mediante una interfase GPIB, la cual emplea el software de adquisición de datos GPES versión 4.9. Se utilizó un sistema de tres electrodos que comprende un disco de carbono vítreo ( $0.12 \text{ cm}^2$ ) como electrodo indicador, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en acetonitrilo para los experimentos en acetonitrilo o un electrodo de calomel saturado (ECS) para los experimentos en agua. Antes de cada experimento el electrodo de carbono vítreo se pulía con alúmina ( $0.5 \mu$ ), se sonicaba durante 10 minutos y se lavaba con acetona, y entre cada barrido sólo se limpiaba con papel y acetona. Como electrolito soporte, en los experimentos en acetonitrilo se utilizó una disolución de TBAP 0.1 M y en los experimentos en agua se utilizó una disolución de KNO<sub>3</sub> 1 M. Además, antes de iniciar los experimentos las disoluciones se desoxigenaron por burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos, y se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno en todos los experimentos.

### 6.3. Síntesis y caracterización de productos

#### 6.3.1. *1-(3-bromopropan-1-il)pirrol (1) y 1-(4-bromobutan-1-il)pirrol (2)*

**1** y **2** se prepararon utilizando la metodología descrita por Sukata.<sup>(2)</sup> A una mezcla de benceno (15 mL), agua (7 mL), KOH (14 g), TBAB (0.4 g) y pirrol (50 mmol) se agregó el compuesto dibromado (1,3-dibromopropano ó 1,4-dibromobutano) (50 mmol) mientras se agitaba vigorosamente. Se continuó la agitación durante 2 horas más. Se extrajo con diclorometano (15 mL  $\times$  3) y se juntaron las fracciones orgánicas. La fase orgánica se trata con una disolución de HCl al 3.5 % (25 mL  $\times$  2), después con agua (25 mL  $\times$  3), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se removió el disolvente bajo presión reducida. La purificación se hizo por cromatografía en columna de sílica utilizando hexano como eluyente. El producto que se obtuvo es un líquido incoloro.

1-(3-bromopropan-1-il)pirrol (**1**). Rendimiento 30 %. RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 2.24 (q, 2H, *J* = 6.3 Hz); 3.30 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz); 4.07 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz); 6.15 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 6.67 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 30.2, 34.2, 47.0, 108.4, 120.6. EM (IE<sup>+</sup>) *m/z*: 189, 187, 108, 81, 80.

1-(4-bromobutan-1-il)pirrol (**2**). Rendimiento 39 %. RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.73-1.99 (m, 4H); 3.35 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz); 3.85 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz); 6.13 (t, 2H, *J* = 2.0 Hz); 6.63 (t, 2H, *J* = 2.0 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 29.62, 29.97, 32.94, 48.49, 108.00, 120.24. EM (IE<sup>+</sup>) *m/z*: 203, 201, 122, 80.

**6.3.2.** 4-(4-pirrol-1-il-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (**4Bpy-4-Py**) (**3**),  
4-(5-pirrol-1-il-pentil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (**4Bpy-5-Py**) (**4**) y  
5-(5-pirrol-1-il-pentil)-5'-metil-2,2'-bipiridina (**5Bpy-5-Py**) (**5**).

**3**, **4** y **5** se prepararon utilizando la metodología descrita por Ellison<sup>(3)</sup> y Ghosh.<sup>(4)</sup> A una disolución de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ó 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (5.5 mmol) en THF seco (25 mL) se agregó LDA (6.0 mmol) y se agitó durante 2 horas. Al cabo de este tiempo, se agregó **1** ó **2** (5.5 mmol) disueltos en la menor cantidad de THF seco y se agitó durante 2 horas más. Se agregó metanol y se removió el disolvente bajo presión reducida. La purificación se hizo por cromatografía en columna de sílica con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 4:1 como eluyente. El producto que se obtuvo es un sólido amarillento. La asignación de las señales en RMN<sup>1</sup>H se hizo por comparación con las reportadas por Cosnier y cols.<sup>(5)</sup>

4Bpy-4-Py (**3**). Rendimiento 28 %. RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.60-1.90 (m, 4H); 2.43 (s, 3H); 2.69 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz); 3.89 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz); 6.13 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 6.63 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 7.09 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 5.1 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.7 Hz); 7.14 (ddd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 5.1 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.6 Hz, *J*<sub>3</sub> = 0.6 Hz); 8.20-8.22 (m, 2H); 8.54 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz); 8.56 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 21.1, 27.4, 31.0, 34.9, 49.2, 107.9, 120.4, 121.3, 122.1, 123.8, 124.7, 148.2, 148.8, 149.0, 151.9, 155.8, 156.1. EM (IE<sup>+</sup>) *m/z*: 291, 211, 198, 197, 184, 80.

**4Bpy-5-Py (4).** Rendimiento 25 %. RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.25-1.43 (m, 2H); 1.63-1.87 (m, 4H); 2.44 (s, 3H); 2.68 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz); 3.86 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz); 6.13 (t, 2H, *J* = 2.0 Hz); 6.63 (t, 2H, *J* = 2.0 Hz); 7.10 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 4.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.6 Hz); 7.14 (ddd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 5.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.8 Hz, *J*<sub>3</sub> = 0.6 Hz); 8.22-8.24 (m, 2H); 8.54 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz); 8.55 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 5.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 0.6 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 21.2, 26.3, 29.9, 31.3, 35.3, 49.4, 107.8, 120.4, 121.2, 122.1, 123.9, 124.7, 148.2, 148.8, 148.9, 152.4, 155.8, 156.0. EM (IE<sup>+</sup>) *m/z*: 305, 184, 183.

**5Bpy-5-Py (5).** Rendimiento 10 %. RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.25-1.43 (m, 2H); 1.66 (q, 2H, *J* = 7.6 Hz); 1.80 (q, 2H, *J* = 7.0 Hz); 2.38 (s, 3H); 2.64 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz); 3.86 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz); 6.14 (t, 2H, *J* = 2.2 Hz); 6.64 (t, 2H, *J* = 2.0 Hz); 7.58 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 8.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.2 Hz); 7.61 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 8.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.0 Hz); 8.24 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 8.25 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 8.47 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz); 8.49 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 18.3, 26.2, 30.6, 31.3, 32.6, 49.4, 107.8, 120.4, 133.1, 136.7, 137.4, 149.1, 149.5, 153.6, 154.0. EM (IE<sup>+</sup>) *m/z*: 306, 211, 197, 185, 80.

**6.3.3.** *[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy)Cl]Cl*<sup>(a)</sup> (**6**), *[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(5Bpy)Cl]Cl*<sup>(b)</sup> (**7**),  
*[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy-4-Py)Cl]Cl* (**8**), *[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy-5-Py)Cl]Cl* (**9**) y  
*[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(5Bpy-5-Py)Cl]Cl* (**10**)

Los complejos **6**, **7**, **8**, **9** y **10** se prepararon utilizando la metodología descrita por Kölle.<sup>(6)</sup> A una suspensión de (Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl(μ-Cl))<sub>2</sub> (0.1 mmol) en metanol (2 mL) se agregó 0.2 mmol de **4Bpy** (para **6**), **5Bpy** (para **7**), **4Bpy-4-Py** (para **8**), **4Bpy-5-Py** (para **9**) y **5Bpy-5-Py** (para **10**). La mezcla se agitó hasta disolución calentando en baño maría a 40° C. A la disolución anaranjada-amarilla que resultó se le evaporó el disolvente bajo presión reducida. El rendimiento es cuantitativo y no es necesaria su purificación. La asignación de las señales en RMN<sup>1</sup>H se hizo por comparación con las reportadas por Kölle.

<sup>a</sup> 4Bpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina

<sup>b</sup> 5Bpy = 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina

[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy)Cl]Cl (**6**). RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.73 (s, 12H); 2.18 (s, 3H); 2.64 (s, 6H); 7.65 (d, 2H, *J* = 5.8 Hz); 8.70 (s, 2H); 8.71 (d, 2H, *J* = 5.8 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 9.0, 21.3, 30.8, 96.6, 96.8, 125.3, 129.2, 150.5, 153.0, 153.9. EM (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: 459, 458, 457, 422, 421.

[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(5Bpy)Cl]Cl (**7**). RMN<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.73 (s, 15H); 2.56 (s, 6H); 8.06 (dd, 2H, *J*<sub>1</sub> = 8.2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.4 Hz); 8.54 (d, 2H, *J* = 1.4 Hz); 8.84 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz). RMN<sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 9.0, 18.6, 96.7, 96.9, 124.3, 138.5, 141.2, 150.5, 152.1. EM (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: 459, 458, 457, 422, 421.

[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy-4-Py)Cl]Cl (**8**). RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.65-1.93 (m, 4H); 1.72 (s, 15H); 2.65 (s, 3H); 2.88 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz); 3.95 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz); 6.11 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 6.66 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 7.57 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 5.2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz); 7.62 (d, 1H, *J* = 6.5 Hz); 8.65 (s, 1H); 8.72 (s, 1H), 8.68 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz); 8.69 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz). RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 9.0, 21.3, 26.9, 30.8, 34.5, 49.0, 96.6, 96.7, 107.7, 120.4, 124.6, 125.4, 128.3, 129.1, 150.4, 150.6, 153.1, 153.9, 154.1, 156.7. EM (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: 566, 565, 564, 529, 528.

[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(4Bpy-5-Py)Cl]Cl (**9**). RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.30-1.45 (m, 2H); 1.68-1.90 (m, 4H); 1.73 (s, 15H); 2.65 (s, 3H); 2.68 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz); 3.89 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz); 6.10 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 6.66 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 7.56 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 6.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz); 7.63 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 6.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.2 Hz); 8.68 (s, 1H), 8.75 (s, 1H); 8.70 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz); 8.73 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz). RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 9.0, 21.3, 26.1, 29.5, 31.0, 35.0, 49.2, 96.6, 96.8, 107.6, 120.4, 124.7, 125.5, 128.3, 129.2, 150.4, 150.6, 153.1, 153.9, 154.1, 157.0. EM (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: 578, 542.

[Rh(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(5Bpy-5-Py)Cl]Cl (**10**). RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 1.23-1.50 (m, 2H); 1.6-1.9 (m, 4H); 1.63 (s, 6H), 1.70 (s, 9H); 2.54 (s, 3H); 2.77 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz); 3.90 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz); 6.12 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 6.66 (t, 2H, *J* = 2.1 Hz); 8.05 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz); 8.08 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz); 8.46 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 8.51 (s, 1H); 8.83 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz); 8.88 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz). RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) vs. TMS: 9.0, 9.2, 18.6, 26.2, 30.1, 31.1, 32.7,

49.2, 96.7, 96.8, 107.8, 120.4, 124.7, 124.8, 138.5, 140.7, 141.4, 142.5, 150.0, 150.4, 152.2, 152.6. EM (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: 579, 543.

#### 6.4. Referencias del capítulo

- <sup>1</sup> Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Perrin, D. R.. *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Press, Great Britain, **1980**, 568 p.
- <sup>2</sup> Sukata, K.. "N-alkylation of pyrrol, indole, and several other nitrogen heterocycles using potassium hydroxide as a base in the presence of polyethylene glycols or their dialkyl ethers" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56, 280-284.
- <sup>3</sup> Ellison, D. K., Iwamoto, R. T.. "Synthesis of unsymmetrical 4,4'-dialkyl-2,2'bipyridines" *Tet. Letters*, **1983**, 24, 31-32.
- <sup>4</sup> Ghosh P. K., Spiro T. G.. "Photoelectrochemistry of tris(bipyridyl)ruthenium(II) covalently attached to n-type SnO<sub>2</sub>" *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5543-5549.
- <sup>5</sup> Cosnier, S., Deronzier, A., Moutet, J.-C.. "Electrochemical coating of platinum electrode by a poly(pyrrole) film containing the fac-Re(2,2'bipiridine)(CO)<sub>3</sub>Cl system" *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 207, 315-321.
- <sup>6</sup> Kölle U., Grützel M.. "Organometallic rhodium(III) complexes as catalysts for the photoreduction of protons to hydrogen on colloidal TiO<sub>2</sub>" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 567-570.