



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

Polimerización electroquímica del N-etanolcarbazol  
sobre electrodos de platino utilizando  $\text{ClO}_4^-$  como  
anión dopante

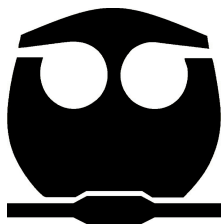
### TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

### QUÍMICA

PRESENTA

**ELIZABETH KATINKA GALVÁN MIRANDA**



México, D.F.

2010



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.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Dra. Martha Aguilar Martínez

VOCAL: Dr. Pedro Roquero Tejeda

SECRETARIO: Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

1er. SUPLENTE: Dr. Julio César Aguilar Cordero

2° SUPLENTE: Dr. Juan Manuel Reyna González

**Lugar donde se desarrolló el trabajo de investigación:**

Laboratorio de Electroquímica Molecular, 4-F anexo, Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

**Tutora:**

---

Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

**Sustentante:**

---

Elizabeth Katinka Galván Miranda

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi asesora, la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por permitirme trabajar en este proyecto bajo su excelente dirección y por la confianza, paciencia y enseñanzas otorgadas durante este tiempo.

A los miembros del jurado, quienes participaron en la revisión y enriquecimiento de este documento.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por la excelente formación y apoyo académico que me han proporcionado.

Al Departamento de Superación Académica (DSA) de la Facultad de Química, por el apoyo otorgado a través del subprograma 127 para la elaboración e impresión de esta tesis.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, en especial al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), proyecto IN-203208 a cargo de la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), proyecto 49796-Q a cargo de Dra. Martha Aguilar Martínez, por el apoyo proporcionado para el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez, por su valiosa asesoría durante la realización de este proyecto.

A Iván Puente Lee, por su apoyo en la caracterización de las películas por microscopía electrónica de barrido.

A la M. en C. Rosa Isela del Villar Morales, por su apoyo en el registro de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H.

A mis compañeros del laboratorio 4-F anexo, por su apoyo y su grata compañía durante el desarrollo de este trabajo.



A la M. En C. Isabel Rivero Cruz, gracias por su amistad y su compañía durante estos años.

A Mario, gracias por todo lo que me has enseñado, por tu cariño y por acompañarme en esta etapa de mi vida.

Finalmente, a mi familia, gracias por el apoyo incondicional, el cariño y la educación que me han dado. Los quiero mucho.

## DEDICATORIAS

## ÍNDICE

Lista de figuras	i
Lista de tablas	iii
Abreviaturas y símbolos	iv
Resumen	vi
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
2.1 Polímeros conductores	3
2.1.1 Clasificación	3
2.1.2 Polímeros intrínsecamente conductores	4
2.1.3 Dopaje y mecanismo de conducción	5
2.1.4 Síntesis	9
2.2 Polimerización electroquímica	10
2.2.1 Descripción general de la técnica	10
2.2.2 Selección del electrolito soporte, disolvente y electrodos	11
2.2.3 Estudio del comportamiento redox del monómero	13
2.2.4 Polimerización electroquímica por barridos de potencial	15
2.2.5 Mecanismo general de la polimerización de compuestos aromáticos	16
2.3 Aplicaciones de los polímeros conductores	18
2.4 Polímeros que contienen carbazol	20
<b>3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
<b>4. SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>

4.1 Equipos y materiales	25
4.2 Reactivos	26
4.3 Metodología	27
4.3.1 Síntesis electroquímica del poli(N-etanolcarbazol)	27
4.3.2 Caracterización	28
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>29</b>
5.1 Síntesis del poli(N-etanolcarbazol)	29
5.1.1 Comportamiento voltamperométrico del N-etanolcarbazol	29
5.1.2 Síntesis de películas conductoras del poli(N-etanolcarbazol)	36
5.2 Caracterización del poli(N-etanolcarbazol)	41
5.2.1 Comportamiento voltamperométrico de las películas poliméricas	41
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido	48
5.2.3 Espectroscopia de infrarrojo	50
5.2.4 Espectroscopia de UV-vis	54
5.2.5 Crecimiento potenciodinámico del poli(N-etanolcarbazol)	54
5.2.6 Espectroscopia de RMN- <sup>1</sup> H	55
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>
<b>7. PERSPECTIVAS</b>	<b>60</b>
<b>8. REFERENCIAS</b>	<b>61</b>
Anexo: Voltamperometría cíclica	

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Ejemplos selectos de PICs.	4
<b>Figura 2.</b> Escala comparativa de la conductividad de los PICs.	5
<b>Figura 3.</b> Escala de conductividad de polímeros con diferente grado de dopaje.	7
<b>Figura 4.</b> Representación del polarón y bipolarón del poli( <i>p</i> -fenileno).	8
<b>Figura 5.</b> Representación del transporte de carga a lo largo de la cadena ( <b>A</b> ), entre cadenas ( <b>B</b> ) y entre dominios ( <b>C</b> ).	8
<b>Figura 6.</b> Aniones y cationes usados comúnmente como electrolitos soporte.	13
<b>Figura 7.</b> Voltamperograma cíclico de dibenzo18-corona-6 (8.1 mM) en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN, Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , electrodo de trabajo de Pt.	14
<b>Figura 8.</b> Polimerización del 2,2'-(etilendioxi)dianisol en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN, Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 0.2 M. Velocidad de barrido 100 mV/s	16
<b>Figura 9.</b> Mecanismo general propuesto para la electropolimerización de compuestos aromáticos.	18
<b>Figura 10.</b> Posibles aplicaciones de los polímeros intrínsecamente conductores de acuerdo a sus propiedades funcionales.	20
<b>Figura 11.</b> Estructura del carbazol.	21
<b>Figura 12.</b> Arreglo de tres electrodos.	25
<b>Figura 13.</b> Estructura del N-etanolcarbazol (9 <i>H</i> -carbazol-9-etanol).	26
<b>Figura 14.</b> Convención de la IUPAC para las gráficas <i>i</i> vs E.	28
<b>Figura 15.</b> Voltamperogramas cíclicos típicos del N-etanolcarbazol 10 mM en: <b>A</b> y <b>C</b> ) Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> 0.1 M/CH <sub>3</sub> CN; <b>B</b> y <b>D</b> ) Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> 0.1 M/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . Velocidad de barrido: 0.5 V/s. Electrodo de trabajo de platino. <b>A</b> ) y <b>C</b> ) E <sub>λ</sub> = 2.3 V; <b>B</b> ) E <sub>λ</sub> = 1.15 V y <b>D</b> ) E <sub>λ</sub> = 1.35 V.	31
<b>Figura 16.</b> Esquema de reacciones propuesto para la oxidación del carbazol, la formación de dímeros y la oxidación del 3,3'-dicarbazol.	33
<b>Figura 17.</b> Voltamperogramas cíclicos típicos del N-etanolcarbazol 10 mM en HClO <sub>4</sub> 0.1 M en metanol. Velocidad de barrido: <b>A</b> ) y <b>B</b> ) 500	35

mV/s, **C**) y **D**) 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino. **A**) y **C**)  $E_{\lambda} = 1.35$  V; **B**) y **D**)  $E_{\lambda} = 1.07$  V.

**Figura 18.** Voltamperogramas cíclicos típicos del N-etanolcarbazol 10 mM en: **A**)  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$  **B**)  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y **C**)  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$  haciendo dos barridos consecutivos. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino. **Insertos:** acercamiento de la onda **la'**. 36

**Figura 19.** Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización del N-etanolcarbazol 10 mM en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  $E_i = 0.0$  V,  $E_{\lambda} = 1.25$  V. 38

**Figura 20.** Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización del N-etanolcarbazol 10 mM en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en diclorometano. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  $E_i = -0.5$  V,  $E_{\lambda} = 1.04$  V. 39

**Figura 21.** Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización del N-etanolcarbazol 10 mM en  $\text{HClO}_4$  (0.1 M) en metanol. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  $E_i = 0.15$  V,  $E_{\lambda} = 1.07$  V. 40

**Figura 22.** Voltamperogramas cíclicos en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo de las películas poliméricas depositadas sobre el electrodo de platino. Película obtenida en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**A**),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**B**) y  $\text{MeOH}$  (**C**). **Insertos:** relación entre la velocidad de barrido y la corriente. 43

**Figura 23.** Voltamperogramas cíclicos en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en diclorometano de las películas poliméricas depositadas sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**A**),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**B**) y  $\text{MeOH}$  (**C**). **Insertos:** relación entre la velocidad de barrido y la corriente. 45

**Figura 24.** Voltamperogramas cíclicos en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en metanol de las películas poliméricas depositadas sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**A**),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**B**) y  $\text{MeOH}$  (**C**). **Insertos:** relación entre la velocidad de barrido y la corriente. 47

**Figura 25.** Microfotografía por SEM del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$ . 49

**Figura 26.** Microfotografía por SEM del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 49

<b>Figura 27.</b> Microfotografía por SEM del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .	50
<b>Figura 28.</b> Espectro de infrarrojo del monómero N-etanolcarbazol (pastilla de KBr).	51
<b>Figura 29.</b> Espectro de infrarrojo del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt sintetizado en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .	52
<b>Figura 30.</b> Espectro de infrarrojo del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt sintetizado en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .	53
<b>Figura 31.</b> Espectro de infrarrojo del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt sintetizado en $\text{HClO}_4$ 0.1 M/MeOH.	53
<b>Figura 32.</b> Espectro UV-vis. (A y B) en disolución ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) del poli(N-etanolcarbazol) sintetizado en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y $\text{HClO}_4$ 0.1 M/MeOH.	54
<b>Figura 33.</b> Espectro de RMN- $^1\text{H}$ en $\text{CD}_3\text{CN}$ del poli(N-etanolcarbazol) sintetizado por barridos de potencial en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Región del espectro correspondiente a los hidrógenos aromáticos.	56
<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN- $^1\text{H}$ en $\text{CD}_3\text{CN}$ del poli(N-etanolcarbazol) sintetizado por barridos de potencial en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Región del espectro correspondiente a los hidrógenos alifáticos.	57
<b>Figura 35.</b> Esquema de una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos.	A2
<b>Figura 36.</b> Pulso triangular aplicado en cada ciclo.	A3
<b>Figura 37.</b> Voltamperograma cíclico del sistema ferroceno/ferricinio en $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ . Velocidad de barrido 0.1 V/s ( $E_{\text{ref}}$ Ag/AgNO $_3$ ).	A4

### Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Comparación entre la polimerización química y electroquímica.	10
<b>Tabla 2.</b> Densidades de spin para el catión radical del N-etanolcarbazol calculadas mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad al nivel de teoría B3LYP 6-311G*.	33

## Abreviaturas y símbolos

AcOEt	Acetato de etilo
Ar	Compuesto aromático
Ar <sup>+</sup>	Radical catión del compuesto aromático
Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrilo
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Anión perclorato
Cz <sup>+</sup>	Radical catión del carbazol
DCz	Dímero del carbazol
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
DMSO	Dimetil sulfóxido
E	Potencial
E <sub>i</sub>	Potencial inicial
E <sub>λ</sub>	Potencial de inversión
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
E <sub>aux</sub>	Electrodo auxiliar
E <sub>ref</sub>	Electrodo de referencia
E <sub>T</sub>	Electrodo de trabajo
ECE	Proceso de transferencia de electrón seguido de una reacción química y una segunda transferencia de electrón
Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Perclorato de tetraetilamonio
HClO <sub>4</sub>	Ácido perclórico
Hex	Hexano



i	Corriente
$i_{pa}$	Corriente de pico anódico
$i_{pc}$	Corriente de pico catódico
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio - estaño
LEDs	Diodos emisores de luz
M	Molar
mM	Milimolar
MeOH	Metanol
OLEDs	Diodos emisores de luz orgánicos
PICs	Polímeros intrínsecamente conductores
PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
RMN- $^1H$	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
S/m	Siemens por metro
SEM	Microscopía electrónica de barrido
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Ultravioleta-visible
V	Voltios
VC	Voltamperometría cíclica
mV/s	Milivoltios por segundo
$\lambda^{-1}$	Número de onda
$\mu$	Movilidad
$\Omega$	Ohms
$\sigma$	Conductividad

## Resumen

La electrosíntesis de películas conductoras del poli(N-etanolcarbazol) se llevó a cabo mediante la aplicación de barridos de potencial empleando tres diferentes medios electrolíticos,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$  (25/75).

Se estudió el comportamiento voltamperométrico del monómero y se encontró la presencia de un segundo pico de oxidación a potenciales más positivos que la formación del radical catión. Este pico no ha sido reportado previamente para derivados del carbazol N-sustituidos.

El comportamiento electroquímico y la estabilidad de las películas sintetizadas se analizaron por voltamperometría cíclica en los tres medios libres de monómero. Las películas del poli(N-etanolcarbazol) sintetizadas en los tres medios presentaron un buen comportamiento redox y son estables en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A partir de los resultados obtenidos, se demostró que las mejores condiciones de síntesis del poli(N-etanolcarbazol) son las utilizadas para la electropolimerización en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ya que durante la síntesis en el medio  $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$ , se observó la pasivación del electrodo y en el  $\text{Et}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  se obtiene un depósito poco homogéneo. Se encontró que el polímero es muy soluble en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y parcialmente soluble en THF y DMSO.

La caracterización química del polímero también se realizó mediante espectroscopia FT-IR de reflectancia especular, UV-vis y RMN- $^1\text{H}$ . La optimización de la geometría y determinación de la densidad de spin del monómero radical catión utilizando el nivel de teoría DFT B3LYP 6-311G\*, así como los resultados obtenidos por IR y RMN- $^1\text{H}$ , indican que la polimerización ocurre principalmente en las posiciones 3- y 6- del anillo del carbazol.

## 1. INTRODUCCIÓN

A partir del descubrimiento de los polímeros intrínsecamente conductores (PIC's) surgió la oportunidad de crear una nueva generación de materiales que mantengan las características ópticas y eléctricas de los metales y los semiconductores, así como las propiedades mecánicas de los polímeros. Debido a su gran capacidad redox, es posible controlar la conductividad de estos polímeros desde un comportamiento de aislante, hasta uno de altamente conductor (metálico), mediante el proceso de dopado. Estos materiales son, generalmente, cadenas de compuestos orgánicos con dobles enlaces conjugados, *i.e.* compuestos aromáticos. Para obtener este tipo de polímeros, la síntesis electroquímica ofrece algunas ventajas sobre otros métodos de síntesis ya que en esta, la polimerización y dopado se llevan a cabo simultáneamente, además permite obtener películas poliméricas conductoras, de manera eficiente y reproducible.

Mediante la modificación estructural del monómero de partida, así como del tipo y concentración del ión dopante, se pueden inducir cambios en algunas propiedades del polímero, como la solubilidad, conductividad, estabilidad, porosidad, etc. Esto ha permitido obtener una gran diversidad de materiales con importantes aplicaciones en la industria y particularmente en el desarrollo de dispositivos como membranas, sensores químicos y biológicos, pantallas electrocrómicas, capacitores, baterías, entre otros. Un aspecto muy importante relacionado con la modificación estructural del monómero, es la posibilidad de obtener polímeros funcionalizables que permitan incorporar posteriormente diferentes unidades de reconocimiento en la red polimérica, por ejemplo: anticuerpos, enzimas, ionóforos, etc.

Además de la estructura del monómero y del ión dopante, las condiciones experimentales de polimerización juegan también un papel importante en determinar ciertas propiedades químicas y electroquímicas de las películas obtenidas. Por esto, durante la polimerización electroquímica es importante considerar el método de síntesis, galvanostático, potencioestático o por barrido de potencial (potenciodinámico); así como también parámetros experimentales como: el medio

electrolítico, que incluye al disolvente y al electrolito soporte, la concentración de monómero, el potencial de oxidación y la velocidad de barrido.

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo fue optimizar las condiciones experimentales para la síntesis por vía electroquímica de películas conductoras del poli(N-etanolcarbazol) depositadas sobre un electrodo metálico, de manera que el grupo hidroxilo quede libre para su posterior funcionalización, lo que permitirá desarrollar diferentes sensores. Así, este trabajo de investigación incluye el estudio comparativo del comportamiento electroquímico del monómero, N-etanolcarbazol, y la síntesis electroquímica por barridos de potencial del poli(N-etanolcarbazol) en tres diferentes medios electrolíticos que contienen el mismo anión dopante ( $\text{ClO}_4^-$ ) disuelto en acetonitrilo, diclorometano o metanol. Además, se realizó la caracterización química del polímero por espectroscopias de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN)  $^1\text{H}$ , así como un cálculo teórico de la densidad de spin del radical catión del monómero en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) al nivel de teoría B3LYP 6-311G\*, los que permitieron determinar las posiciones en las que la polimerización se lleva a cabo.

Finalmente, se describe el comportamiento voltamperométrico de las películas sintetizadas en los tres medios electrolíticos libres de monómero. Cabe destacar que el estudio cualitativo por espectroscopia de IR confirma la presencia del grupo hidroxilo libre, demostrando la obtención de una película polimérica conductora que puede ser funcionalizada para el desarrollo de electrodos modificados con aplicaciones en futuras investigaciones.

## 2. ANTECEDENTES

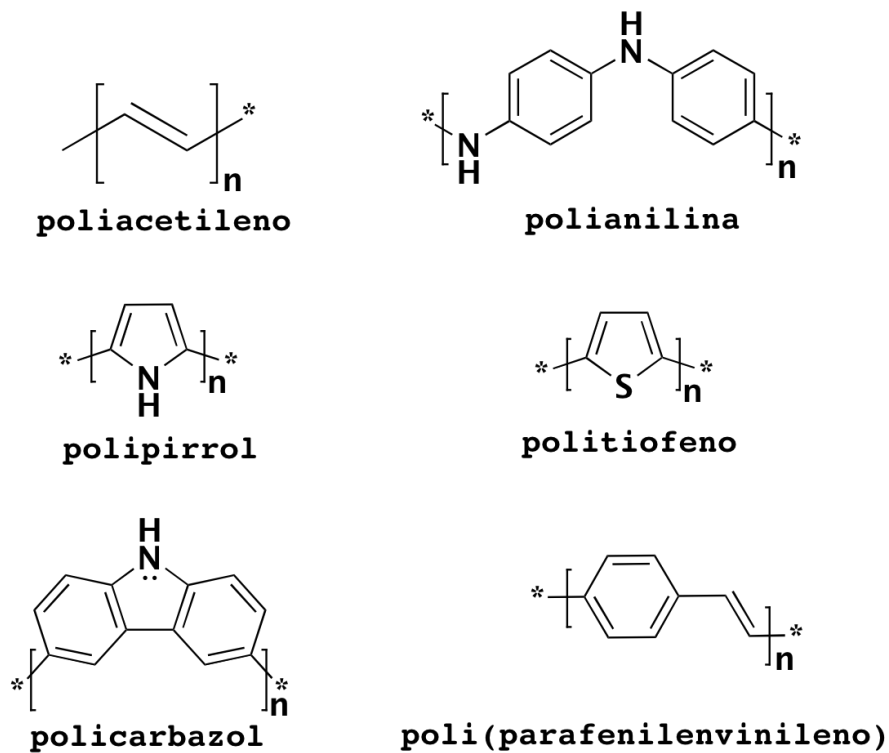
### 2.1 Polímeros conductores

Los polímeros conductores se conocen desde 1862, cuando H. Letheby sintetizó por primera vez la polianilina. En 1958, Natta y colaboradores obtuvieron poliacetileno como un polvo negro insoluble sensible al aire. A principios de los 70 se conocían algunos compuestos orgánicos conductores descubiertos por K. Berchgaard y D. Jerome, y se sabía que el explosivo polimérico inorgánico poli(nitruro de azufre), era conductor a muy bajas temperaturas. También durante esa década, H. Shirakawa, junto con A. Heeger y A. MacDiarmid, lograron obtener películas de poliacetileno, que al ser tratadas con yodo, mostraban conductividades de  $10^3$  S/m [1]. Estos tres investigadores recibieron en el año 2000, el premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. A partir de este trabajo, el estudio de otros polímeros como el polipirrol, politiofeno, polifenilenvinileno, polianilina, entre otros, ha tenido un gran impulsó tanto en la academia como en la industria [2, 3].

#### 2.1.1 Clasificación

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), los polímeros conductores se definen de forma general como “material polimérico que exhibe conductividad eléctrica” [4]. De manera general, estos materiales se clasifican en tres tipos: a) los polímeros conductores compositos, formados por un material conductor dentro de una matriz polimérica no conductora (por ejemplo, mezclas de negro de carbón con partículas metálicas); b) los polímeros conductores de iones, en los que la conductividad eléctrica se debe al transporte de iones y que son generalmente cadenas poliméricas sulfonadas (por ejemplo, Udel®) [5]; y c) los polímeros intrínsecamente conductores (PICs), que son polímeros con dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena, cuya conductividad resulta por la generación de carga (positiva o negativa) cuando el polímero es oxidado o reducido. El proceso por el cual la carga del polímero se

neutraliza mediante la captación de iones se denomina dopado, y es en este estado dopado que el polímero presenta propiedades conductoras; la propagación de la carga se da a través de portadores de carga (huecos o electrones). Algunos de los PICs más importantes son el poliacetileno, la polianilina, el polipirrol, el politiofeno, el policarbazol (**Figura 1**), así como muchos otros derivados de éstos [2].

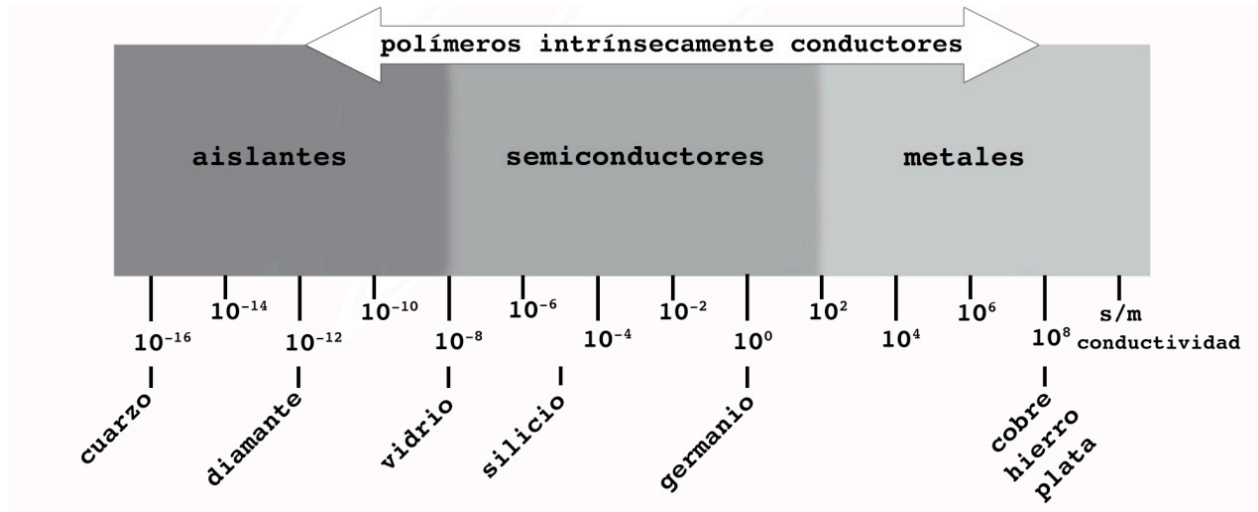


**Figura 1.** Ejemplos selectos de PICs.

### 2.1.2 Polímeros intrínsecamente conductores

Los polímeros intrínsecamente conductores, en su estado dopado, pueden tener conductividades comparables con las de algunos metales (**Figura 2**), razón por la cual se les conoce como “metales sintéticos” [6]. La conductividad de estos polímeros no es la única propiedad interesante; quizás su característica más atractiva es la facilidad con la que estos materiales pueden cambiar entre su forma aislante y su forma conductora. Cuando se varia el potencial de oxidación del

polímero, no sólo cambia su conductividad, sino también otras propiedades como el color y la morfología, mismas que pueden ser explotadas en muchas aplicaciones prácticas [5].



**Figura 2.** Escala comparativa de la conductividad de los PICs.

Debido a sus propiedades químicas y electroquímicas, los polímeros intrínsecamente conductores se han convertido en una importante clase de materiales con una enorme variedad de aplicaciones electrónicas y biotecnológicas, tales como baterías recargables, celdas solares, pantallas electrónicas, membranas intercambiadoras de iones, diodos emisores de luz (LEDs), capacitores, sensores químicos, sensores biológicos, electrocatalizadores, entre otras [6-8].

Más adelante en el texto, al referirnos a “polímeros conductores” o “polímeros conjugados” se estarán considerando únicamente los polímeros intrínsecamente conductores y no los compositos, ni los polímeros conductores de iones.

### *2.1.3 Dopaje y mecanismo de conducción*

Los polímeros conjugados presentan una gran deslocalización de electrones en orbitales  $\pi$ . Este fenómeno permite la movilidad de la carga a lo largo de la cadena

polimérica, sin embargo, la deslocalización no es suficiente para convertir al polímero en un material conductor. La conductividad  $\sigma$ , depende de la cantidad de portadores de carga ( $n$ ) y de su movilidad ( $\mu$ ):

$$\sigma = n\mu e$$

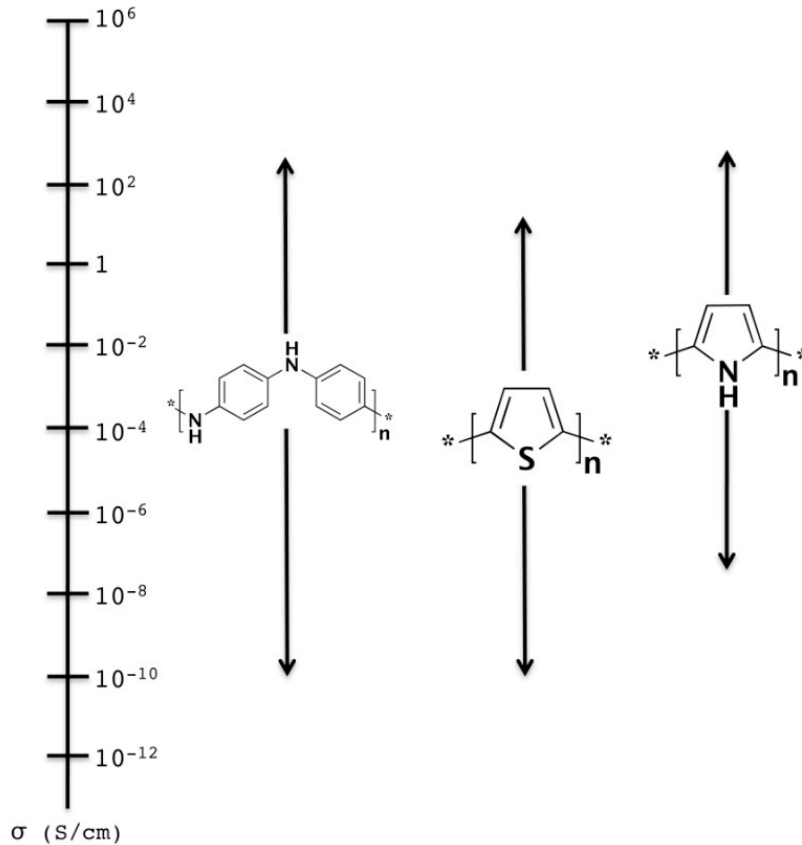
donde  $e$  es la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C).

En su estado neutro, los polímeros conductores presentan conductividades del orden de  $10^{-12}$  S/m. A pesar de las condiciones favorables de conjugación y eficiencia en la movilidad de carga, en el estado neutro los polímeros orgánicos se comportan como aislantes debido a la baja concentración de portadores de carga [2].

La alta conductividad de los PICs resulta de la formación de portadores de cargas y del proceso de dopado de la cadena conjugada. Éste último se realiza por exposición directa del polímero a vapores o disoluciones del dopante (dopaje químico), o por medios electroquímicos [2]. Los métodos de dopaje electroquímico y químico son los más utilizados por su facilidad y su bajo costo, aunque también se han utilizado los métodos de implantación de iones y el dopaje inducido por radiación [1, 9].

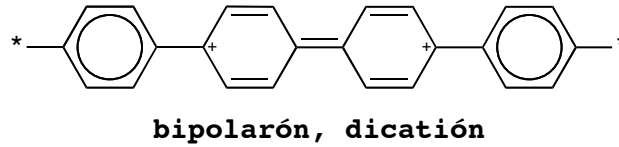
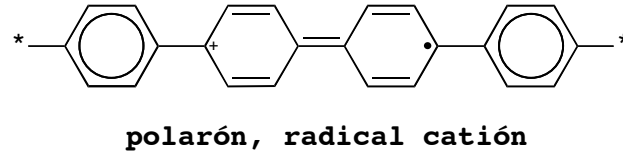
En el dopaje químico, si el dopante es un aceptor de electrones (dopante tipo p), se formará un hueco en la cadena; si se trata de un donador de electrones (dopante tipo n), se agregará un electrón a la cadena. Este tipo de dopaje es efectivo pero, cuantitativamente, es poco reproducible. Por otra parte, el dopaje electroquímico permite controlar el nivel de dopaje al modificar el potencial de oxidación o reducción [10]. Al ajustar el nivel de dopado, se pueden conseguir polímeros con valores de conductividad en cualquier punto entre el estado no-dopado (aislante o semiconductor) y el estado completamente dopado (semiconductor o conductor), de acuerdo con las características que se desean obtener [3] (**Figura 3**).





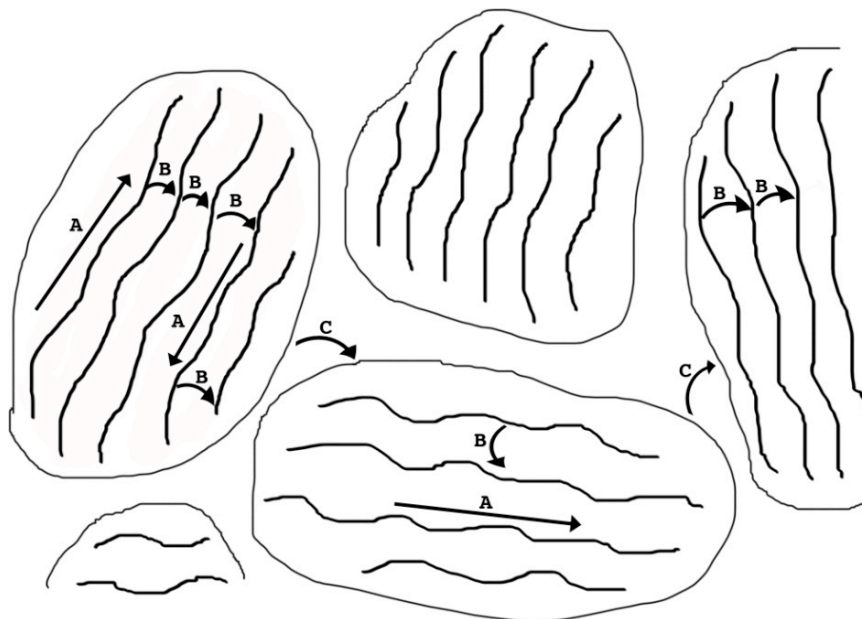
**Figura 3.** Escala de conductividad de polímeros con diferente grado de dopaje [11].

El mecanismo de conducción de carga a lo largo de una cadena conjugada se puede explicar por la generación de defectos conformacionales, a partir de la oxidación o reducción del polímero [2]. Cuando se oxida al polímero neutro, se obtiene un radical catión. Este radical, también llamado polarón, está localizado en parte por la atracción electrostática con el dopante y, en parte, por un cambio local en la geometría. A medida que la concentración de dopante se incrementa, la cadena polimérica se ioniza más y va creciendo la cantidad de polarones, que al interactuar, forman una red polarónica. En la cadena también se forman dicaciones, llamados bipolarones, aunque no está claro si su formación es a partir de la interacción de dos polarones o de la ionización de un polarón [2] (**Figura 4**).



**Figura 4.** Representación del polarón y bipolarón del poli(*p*-fenileno).

El mecanismo de conducción en los polímeros intrínsecamente conductores es muy complejo y no es del todo comprendido. En principio, la transferencia de carga se puede explicar por saltos entre polarones y bipolarones debidos a vibraciones de la red polimérica, sin embargo, para explicar este fenómeno se debe considerar la conducción a lo largo de la cadena, entre las cadenas y también a nivel macroscópico entre los diferentes dominios cristalinos del material [1] (**Figura 5**).



**Figura 5.** Representación del transporte de carga a lo largo de la cadena (**A**), entre cadenas (**B**) y entre dominios (**C**).

#### 2.1.4 Síntesis

La síntesis de los polímeros conductores se puede llevar a cabo por métodos químicos o electroquímicos. Para obtener este tipo de polímeros, es necesario mantener la conjugación de electrones en enlaces  $\pi$ , por lo que usualmente se parte de estructuras monoméricas aromáticas o estructuras con enlaces múltiples carbono-carbono. Alternativamente, se pueden obtener polímeros conjugados a partir de uno no conjugado en un paso posterior a la polimerización [12].

Los métodos de síntesis química utilizados son las polimerizaciones por condensación y por adición. La primera procede mediante la reacción entre los grupos funcionales de los reactivos, seguida de la pérdida de moléculas pequeñas, por ejemplo moléculas de agua. En la polimerización por adición se usa un iniciador para producir un centro activo (radical libre, catión o anión), y la polimerización ocurre al propagarse este centro reactivo por adiciones sucesivas de una gran cantidad de moléculas del monómero [6, 8, 12]. Los métodos de síntesis química no sólo proveen diferentes rutas para obtener polímeros conductores, sino que también permiten sintetizarlos a gran escala. Desafortunadamente, con este tipo de síntesis pueden surgir defectos en la estereoquímica del polímero cuando se parte de un monómero asimétrico, lo cual puede afectar sus propiedades físicas y químicas [2].

La síntesis electroquímica se ha convertido en el método más utilizado debido a su simplicidad y su reproducibilidad. Esta técnica se utiliza principalmente para obtener películas poliméricas sobre sustratos conductores [10]; el grosor de las películas se puede controlar mediante la variación del potencial o la corriente en función del tiempo, así como también modificando la concentración del monómero en solución. En la **Tabla 1** se resumen las ventajas y desventajas de los dos tipos de síntesis [8].

**Tabla 1.** Comparación entre la polimerización química y electroquímica.

<b>Tipo de polimerización</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Química	<ul style="list-style-type: none"><li>• producción a gran escala</li><li>• más alternativas para modificar covalentemente a la cadena polimérica</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• no se pueden producir películas delgadas</li><li>• la síntesis es más complicada</li><li>• el dopaje se realiza como un paso posterior a la síntesis</li></ul>
Electroquímica	<ul style="list-style-type: none"><li>• se pueden producir películas delgadas</li><li>• la síntesis es generalmente sencilla</li><li>• se pueden atrapar moléculas dentro del polímero</li><li>• el dopaje es simultáneo</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• a veces es difícil remover la película del electrodo</li><li>• el polímero se obtiene en menores cantidades</li></ul>

## **2.2 Polimerización electroquímica**

### *2.2.1 Descripción general de la técnica*

Una gran cantidad de monómeros conjugados pueden ser oxidados electroquímicamente para obtener el polímero correspondiente. La síntesis de estos polímeros generalmente se realiza en una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos, de trabajo, de referencia y auxiliar, en un medio en el que estén disueltos el monómero y un electrolito soporte.

La electropolimerización puede ser: a) galvanostática, a corriente constante; b) potencioestática, a potencial constante; y c) potenciodinámica, mediante barridos de potencial [2, 6]. Las condiciones de trabajo se controlan empleando un potencioestato-galvanostato. El método potencioestático se usa generalmente para obtener películas delgadas, mientras que para obtener películas de mayor grosor se emplean condiciones galvanostáticas. La síntesis de polímeros conductores mediante barridos de potencial permite obtener películas muy homogéneas [13].

Para iniciar la polimerización, se requiere aplicar un potencial en el que ocurra la oxidación o reducción del monómero para formar una especie activa (anión radical o catión radical) sobre la superficie del electrodo. La especie activa reacciona con otras especies activas o con moléculas del monómero para producir cadenas poliméricas. El polímero obtenido, usualmente, se deposita sobre la superficie del electrodo y, en algunos casos, se disuelve en el medio de reacción [14].

La polimerización anódica es el proceso más utilizado [15], aunque también se pueden obtener polímeros mediante síntesis catódica. Comúnmente se trabaja con monómeros aromáticos y heterocíclicos, que por su estructura química, tienen una alta afinidad electrónica (son fácilmente oxidados) y un bajo potencial de ionización (son fácilmente reducidos).

Una de las ventajas que presenta la polimerización electroquímica sobre la química es que el polímero se sintetiza y dopa al mismo tiempo. Debido a que el potencial de oxidación del monómero es mayor que el del polímero, éste se oxida al mismo tiempo que es sintetizado; la electroneutralidad se mantiene al incorporarse iones del electrolito soporte dentro de la red polimérica.

Algunas variables importantes que se deben considerar durante la síntesis electroquímica de los polímeros son el disolvente, el electrolito soporte, los electrodos utilizados y el potencial aplicado. Cada uno de estos parámetros tiene un efecto en la morfología de la película, así como en sus propiedades mecánicas y su conductividad [8].

### *2.2.2 Selección del electrolito soporte, disolvente y electrodos*

Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en un medio que generalmente consiste de un disolvente y un electrolito soporte. Las características del medio afectan a la reacción de manera importante ya que éste influye en el transporte de masa, la transferencia electrónica y en las reacciones químicas que ocurren [16].

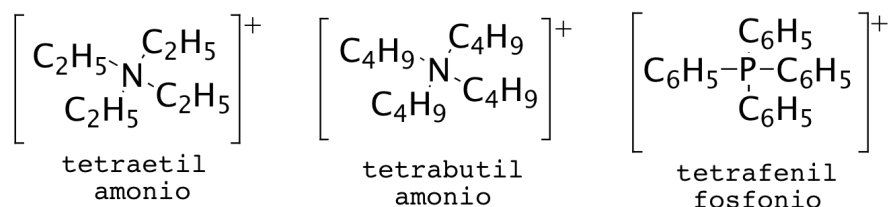
En general, se requiere que el medio electrolítico, constituido por el electrolito soporte y el disolvente, sea capaz de disolver al monómero, tenga alta conductividad y baja viscosidad, además debe ser inerte frente a los electrodos y a las especies reactivas formadas durante la polimerización.

Las propiedades del disolvente que se deben considerar son: su capacidad de disolver y disociar al electrolito para alcanzar una alta conductividad y su reactividad, incluyendo el carácter ácido-base y nucleofílico-electrofílico, así como también la susceptibilidad a ser oxidado o reducido, ya que éste, junto con las características del electrolito, determinarán los límites de potencial anódico y catódico (ventana del medio). También son importantes su viscosidad, volatilidad, toxicidad y costo.

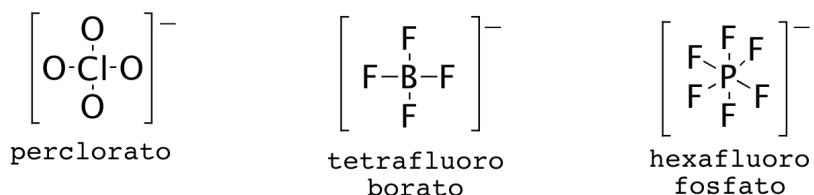
Los disolventes próticos comunes son el agua, el metanol y el etanol; en cuanto a los disolventes orgánicos apróticos polares encontramos al acetonitrilo, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, entre otros.

El electrolito soporte regula la resistencia en la celda y la migración, puede formar pares iónicos con el compuesto electroactivo, modificar el pH del medio; además, sus propiedades redox pueden limitar la ventana de trabajo. Por lo tanto, durante la selección del electrolito se deben considerar su solubilidad, grado de disociación, movilidad, reactividad y capacidad de formar pares iónicos, ya que esta última disminuye la concentración de iones libres y por tanto la conductividad. Generalmente, en los medios electroquímicos se utilizan electrolitos ionóforos. En la **Figura 6** se ilustran las estructuras de algunos cationes y aniones que son componentes de sales comúnmente usadas para preparar electrolitos orgánicos [17].

### CATIONES



### ANIONES



**Figura 6.** Cationes y aniones usados comúnmente como electrolitos soporte.

Los electrodos de trabajo utilizados para una polimerización electroquímica son generalmente de Pt, Au, Pd, carbón vítreo y vidrio recubierto con óxido de indio-estaño (ITO); estos materiales se eligen porque son químicamente estables en diferentes condiciones, además de ser inertes en un amplio intervalo de potencial. Recientemente se ha reportado el uso de metales electroquímicamente activos, *i.e.* aluminio y hierro, como electrodos de trabajo para la síntesis de polímeros conductores que sirven como recubrimiento para proteger de la corrosión [18].

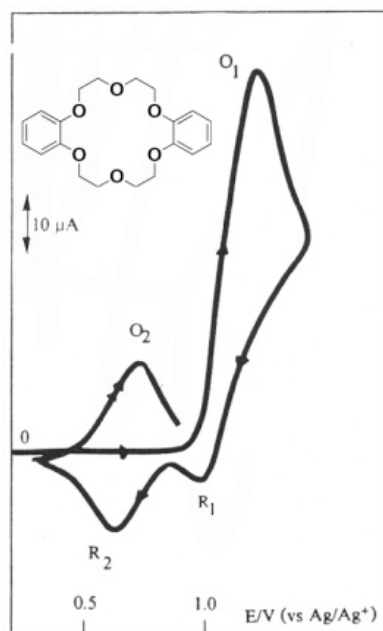
Un buen electrodo de referencia debe de tener una composición que permanezca constante con el tiempo con el fin de mantener el potencial estable a lo largo del experimento. Los sistemas con sales de plata ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) se usan como electrodos de referencia. El electrodo auxiliar normalmente es un electrodo de platino con un área superficial mayor a la del electrodo de trabajo.

#### 2.2.3 Estudio del comportamiento redox del monómero

Antes de llevar a cabo la síntesis electroquímica de un polímero, es necesario realizar un estudio preliminar para encontrar las condiciones experimentales óptimas para la reacción. El primer paso es encontrar un disolvente en el que el monómero sea soluble y determinar el potencial en el que la polimerización se pueda llevar a

cabo. La voltamperometría cíclica (**Anexo 1**) es una excelente herramienta para determinar las condiciones de polimerización.

El comportamiento voltamperométrico de algunos monómeros, como los presentados en la **Figura 1**, y de muchos otros compuestos aromáticos, indica que generalmente éstos se oxidan de manera irreversible. Un ejemplo característico del comportamiento voltamperométrico de este tipo de monómeros se ilustra **Figura 7**. El voltamperograma muestra, en el barrido inicial en dirección positiva, la presencia de un pico anódico ( $O_1$ ), correspondiente a la oxidación del monómero. Al invertir la dirección del barrido después del pico de oxidación ( $O_1$ ), se observa que la onda de reducción ( $R_1$ ) es muy pequeña. Además, a potenciales menos positivos, aparece una onda catódica ( $R_2$ ) que se atribuye a la reducción de la película oxidada que se ha formado en la superficie del electrodo. En el segundo barrido, generalmente se aprecia una onda anódica ( $O_2$ ) que corresponde a la oxidación de la película que fue reducida en  $R_2$  [19]



**Figura 7.** Voltamperograma cíclico de dibenzo18-corona-6 (8.1 mM) en  $CH_2Cl_2/CH_3CN$ ,  $Bu_4NBF_4$ , electrodo de trabajo de Pt [15].



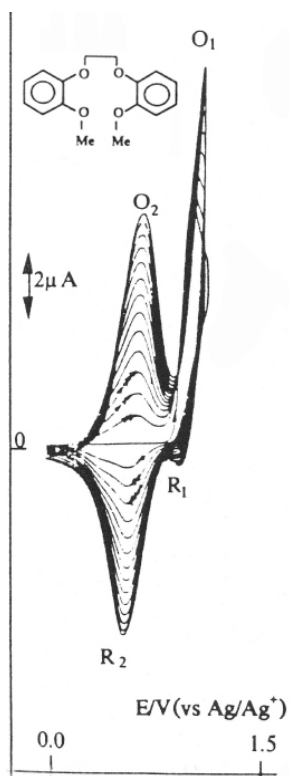
Este tipo de voltamperograma, característico de una reacción ECE (proceso de transferencia de electrón seguido de una reacción química y una segunda transferencia de electrón), son una condición necesaria para considerar al monómero como un candidato para producir películas poliméricas [15].

#### *2.2.4 Polimerización electroquímica por barridos de potencial*

Es posible sintetizar películas poliméricas conductoras muy delgadas mediante barridos de potencial consecutivos, empleando la técnica de voltamperometría cíclica. El valor del potencial anódico alcanzado en cada barrido es un parámetro crucial que se define a partir del estudio previo del monómero; la evolución de los voltamperogramas consecutivos depende del límite de potencial.

El potencial de oxidación aplicado en el electrodo de trabajo se debe elegir cerca del correspondiente al máximo del pico de oxidación del monómero ( $\pm 0.1$  V). Si el potencial es demasiado bajo, la polimerización procederá muy lentamente formándose oligómeros solubles. En cambio, si el potencial es demasiado alto, el polímero se sobreoxida haciéndolo no conductor [15]. Cuando el potencial elegido es el adecuado, en cada barrido se observa un incremento en la magnitud de la corriente de los picos  $O_2$  y  $R_2$  correspondientes a la oxidación y reducción de la película polimérica (**Figura 8**). Esto es indicativo del depósito progresivo de una especie electroactiva; la corriente también se incrementa porque, al crecer el polímero, el área efectiva del electrodo aumenta.

Otro parámetro importante en la obtención de películas poliméricas es la velocidad de barrido, en general se ha observado que cuando la polimerización se lleva a cabo a bajas velocidades de barrido, del orden de 10 a 25 mV/s, se obtienen películas más homogéneas que si el barrido se lleva a cabo a velocidades de barrido más altas.



**Figura 8.** Polimerización del 2,2'-(etilendioxi)dianisol en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M. Velocidad de barrido 100 mV/s [15].

### 2.2.5 Mecanismo general de la polimerización de compuestos aromáticos

En principio, todos los sistemas aromáticos son buenos candidatos para ser polimerizados; sin embargo, la obtención de polímeros conductores a partir de estos sistemas depende de las condiciones experimentales y de factores estructurales; la presencia de sustituyentes modificará, entre otros factores, la planaridad de la molécula, y por tanto las propiedades de la película polimérica [20].

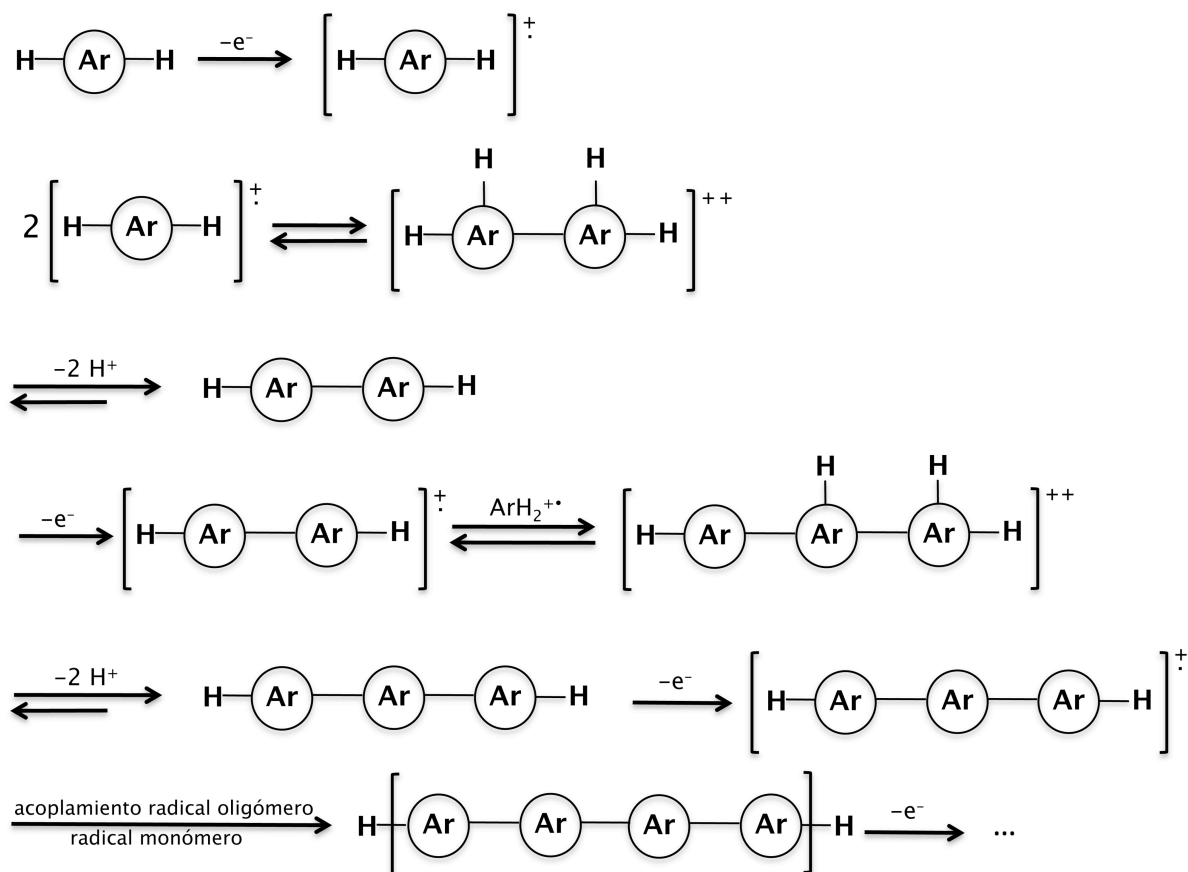
Los monómeros aromáticos de los que se puede partir para formar polímeros conductores se pueden clasificar en:

- Benceno como unidad fundamental: benceno, bifenilo, trifenileno, pireno, fluoreno
- Heterociclos como unidad fundamental: pirrol, tiofeno, furano, carbazol
- Otros: anilina, fenol, estilbena, azuleno.

De acuerdo al comportamiento observado en el voltamperograma de la **Figura 7**, este tipo de compuestos polimerizan a través de una cascada de reacciones ECE.

La primera oxidación, activación anódica del monómero ( $Ar$ ), da como resultado la formación de un radical catión ( $Ar^{+\bullet}$ ) sobre la superficie del electrodo. La reacción de transferencia electrónica es más rápida que la difusión de  $Ar$  del seno de la solución a la superficie del electrodo, así en la superficie del electrodo se encuentran sólo moléculas del tipo  $Ar^{+\bullet}$  y dependiendo de su estabilidad, los radicales pueden experimentar diferentes reacciones. Si  $Ar^{+\bullet}$  es muy estable, se puede alejar del electrodo por difusión y formar productos solubles de bajo peso molecular. Si  $Ar^{+\bullet}$  es muy poco estable, puede reaccionar con el disolvente formando también productos de bajo peso molecular.

Cuando la estabilidad del radical es intermedia éste se puede dimerizar y dar lugar a la electropolimerización. Se piensa que estas reacciones ocurren vía el acoplamiento de dos radicales catión. La reacción de polimerización se considera como una extensión de la reacción de dimerización, es decir, se da el acoplamiento del radical catión  $Ar^{+\bullet}$  con el dímero radical catión formando el oligómero radical catión, el cual tiene una longitud de cadena cada vez mayor siendo más fácil de electrooxidar y también menos reactivo [19]. A pesar de que el oligómero es menos reactivo, la electropolimerización continua porque los cationes radicales monoméricos reactivos se están produciendo continuamente; llegando finalmente a la formación del polímero. El esquema de reacción está representado en la **Figura 9**. Se ha observado que conforme avanza la polimerización el medio se vuelve cada vez más ácido, esto concuerda con la eliminación de protones propuesta en el mecanismo de la **Figura 9**.



**Figura 9.** Mecanismo general propuesto para la electropolimerización de compuestos aromáticos [19].

### 2.3 Aplicaciones de los polímeros conductores

Un polímero intrínsecamente conductor ideal se puede describir como un material que en su estado dopado posee conductividad similar a los metales, buena reversibilidad entre el estado dopado y neutro, estabilidad en presencia de aire y propiedades mecánicas que permitan su fácil manejo [15]. Desafortunadamente, este material no se ha logrado obtener y aún se requiere mejorar las propiedades de los polímeros que ya se han sintetizado. Sin embargo, muchos de los polímeros conocidos han encontrado aplicaciones en diferentes áreas.

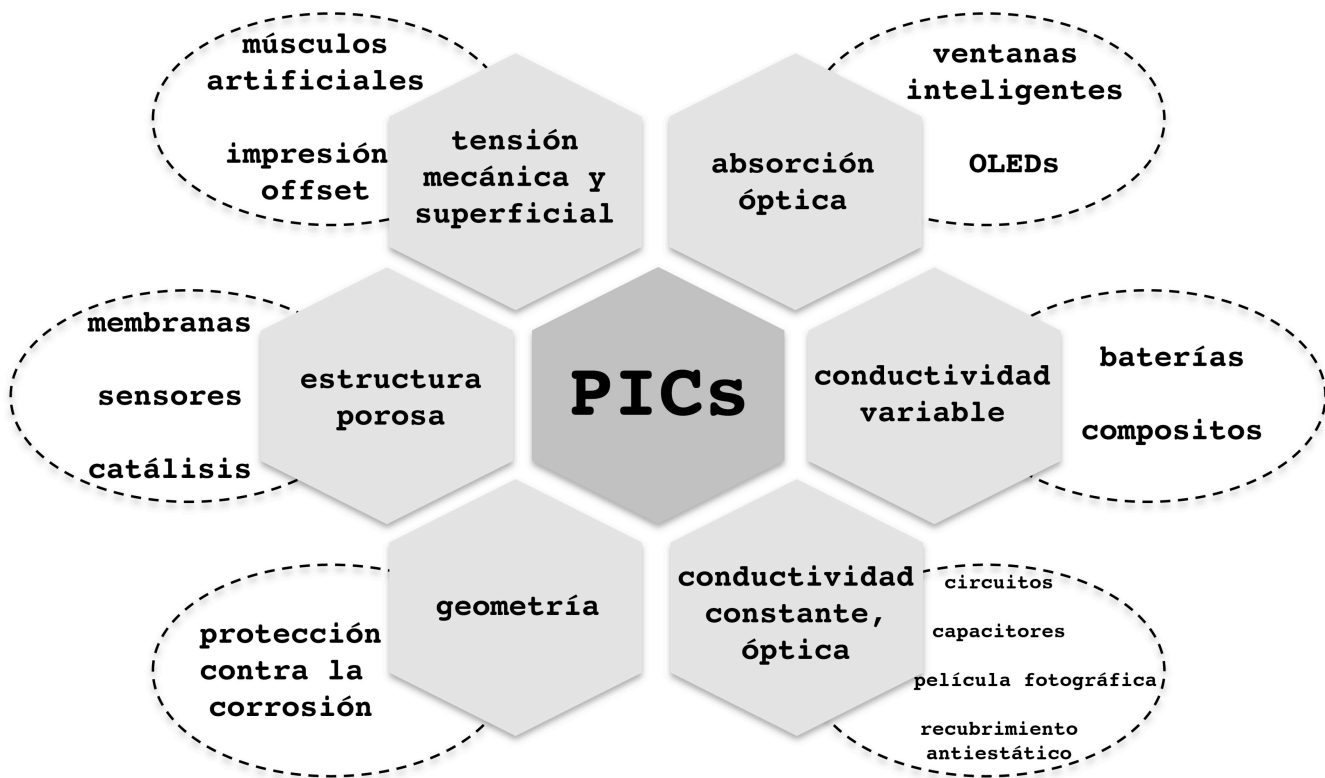
En el campo de los sensores, los PICs han impulsado la investigación y el desarrollo durante los últimos 20 años. Su uso consiste en modificar un electrodo con el fin de

impartir o mejorar la selectividad hacia la molécula de interés, o bien como matriz de soporte para las unidades de detección en la construcción de los sensores. Se han fabricado una gran cantidad de sensores químicos para la detección de gases, drogas, herbicidas, surfactantes, alcoholes, para la determinación del pH, de la humedad, selectivos a iones y biológicos como sensores de olor, sabor y tacto, con cadenas de ADN para la detección de ciertas mutaciones, con enzimas inmovilizadas para detectar, por ejemplo, la cantidad de un sustrato, o con anticuerpos como unidad de reconocimiento para realizar inmunoensayos [5-8, 10, 21].

También, los polímeros conductores tienen un gran potencial como materiales con aplicaciones electro-ópticas debido a sus propiedades electroluminiscentes y electrocromáticas. Actualmente encontramos LEDs en muchos dispositivos y ventanas inteligentes [5, 22].

Otras de sus aplicaciones se encuentran en el desarrollo de baterías, celdas solares y supercapacitores para el almacenamiento de energía, así como recubrimientos contra la corrosión, membranas e intercambiadores de iones, sustratos para catálisis, tejidos artificiales usados en ingeniería biomédica y en transductores [5, 23].

En resumen, los polímeros intrínsecamente conductores representan una alternativa interesante a los materiales tradicionalmente usados en las aplicaciones mencionadas. Su variabilidad estructural y la posibilidad de modificar sus propiedades son una gran ventaja. En la **Figura 10** se presentan posibles aplicaciones de los PICs de acuerdo a sus propiedades funcionales [24].

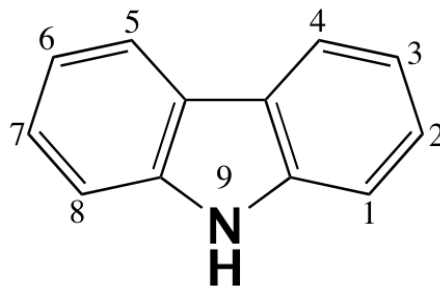


**Figura 10.** Posibles aplicaciones de los polímeros intrínsecamente conductores de acuerdo a sus propiedades funcionales.

## 2.4 Polímeros que contienen carbazol

Desde hace 30 años, se han estudiado materiales poliméricos y oligoméricos basados en el carbazol; éstos presentan propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas únicas. El carbazol (**Figura 11**) es un monómero atractivo para la producción de polímeros conductores por varias razones: 1) es una materia prima barata; 2) es una unidad completamente aromática, lo que le confiere mayor estabilidad química y ambiental; 3) el hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno puede ser fácilmente sustituido por una gran variedad de grupos funcionales permitiendo variar, según el propósito, las propiedades ópticas, eléctricas y químicas del polímero, *i.e.* su solubilidad. Además, se pueden introducir diversos sustituyentes en las posiciones 3- y 6- para obtener derivados del tipo poli(3,6-carbazol), así como también en las posiciones 2- y 7- para formar derivados del tipo poli(2,7-carbazol).

Los primeros son interesantes para aplicaciones electroquímicas y de fosforescencia, mientras que los segundos muestran propiedades ópticas que se pueden utilizar para el desarrollo de LEDs [25]. También existen polímeros que contienen grupos carbazol unidos a la cadena polimérica.



**Figura 11.** Estructura del carbazol.

Inicialmente, el interés por estudiar los polímeros que contienen carbazol surgió por el descubrimiento de H. Hoegl en 1957 sobre la fotoconductividad en el poli(N-vinilcarbazol) (PVK); este polímero se empezó a utilizar para la fabricación de fotocopiadoras en la década de los 70 [26]. Actualmente el interés se dirige hacia aplicaciones en dispositivos orgánicos electroluminiscentes.

A pesar del potencial que tienen los polímeros conductores basados en el carbazol, exceptuando el PVK, sus aplicaciones son aún muy limitadas. Se sabe que durante la electropolimerización del carbazol y de sus derivados, se forman dímeros y tetrámeros solubles en el medio [25-27], esto dificulta la formación de películas poliméricas por lo que su uso para el desarrollo de sensores es bastante limitado. Por otra parte, también se dificulta la obtención de polímeros de alto peso molecular y ésto, además de las torsiones en la estructura, disminuye la conjugación alterando su propiedades ópticas y eléctricas [25].

Los oligómeros que se forman por la electrooxidación del carbazol se unen principalmente en las posiciones 3,6- pero también se pueden formar dímeros unidos por los átomos de nitrógeno (9,9'-). La formación del dímero N,N' no se

observa en derivados del carbazol con sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno [28].

La sustitución en el átomo de nitrógeno por un grupo funcional puede conferirle al polímero propiedades atractivas para aplicaciones en el campo de la óptica, la electrónica y el desarrollo de sensores. Por esto es de interés investigar las condiciones experimentales que permitan la obtención de películas poliméricas de este tipo de derivados N-sustituidos del carbazol.



### 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Actualmente, la posibilidad de sintetizar polímeros conductores con propiedades nuevas o mejoradas resulta muy atractiva para el desarrollo de materiales con aplicaciones novedosas en el campo de la electrónica, la óptica y la química analítica, en este último se ha impulsado principalmente el desarrollo de sensores químicos y biológicos. En el área de los sensores, el desarrollo de nuevos polímeros orgánicos conductores conteniendo grupos funcionalizables en su estructura es de gran importancia, ya que es a través de estos grupos que se incorporan las unidades de reconocimiento.

Los derivados N-sustituidos del carbazol se consideran como monómeros prometedores para el desarrollo de nuevos sensores. La síntesis del poli(N-etanolcarbazol) sobre electrodos de fibra de carbono [29] se reportó recientemente en la literatura encontrándose que el grupo hidroxilo interacciona con el electrodo de trabajo dificultando así la incorporación de unidades de reconocimiento para la posible fabricación de un sensor. Por otra parte, se ha demostrado que las condiciones de síntesis influyen de manera importante sobre las propiedades conductoras del polímero, así como en el grosor, la morfología y las propiedades mecánicas de las películas.

Con base en las consideraciones anteriores, el objetivo principal de este trabajo es optimizar las condiciones experimentales para la síntesis por vía electroquímica de películas conductoras del poli(N-etanolcarbazol) depositadas sobre un electrodo metálico de manera que el grupo hidroxilo esté libre para su posterior funcionalización.

Para el cumplimiento del objetivo principal propuesto, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar el comportamiento electroquímico del N-etanolcarbazol mediante la técnica de voltamperometría cíclica en diferentes medios electrolíticos

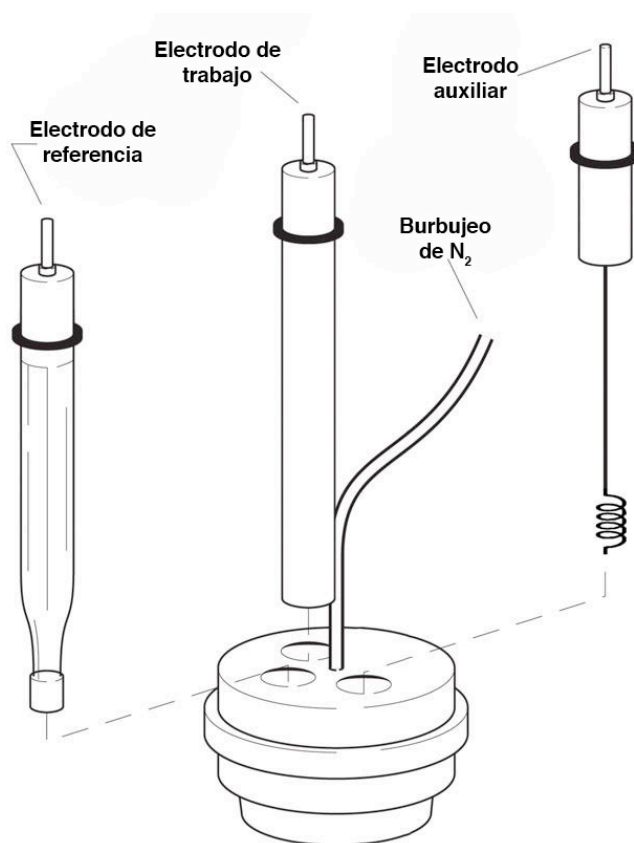
formados por acetonitrilo, diclorometano o metanol como disolvente y  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  o  $\text{HClO}_4$  como electrolito soporte.

2. Sintetizar, por medio de la aplicación de barridos de potencial eléctrico, películas de poli(N-etanolcarbazol) sobre un electrodo de platino. Analizar el efecto que tienen la variación del potencial de oxidación, la velocidad de barrido y el disolvente, en la electropolimerización del compuesto.
3. Caracterizar las películas poliméricas mediante voltamperometría cíclica, espectroscopia de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido.
4. Realizar el crecimiento potenciodinámico del N-etanolcarbazol en placas de platino con área superficial de  $1 \text{ cm}^2$  para obtener el polímero en cantidad suficiente y así poder realizar la caracterización por RMN- $^1\text{H}$  y espectroscopia de UV-vis.
5. Comparar los resultados obtenidos en cada uno de los medios con el fin de determinar las condiciones óptimas para la síntesis de películas poliméricas conductoras.

## 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 4.1 Equipos y Materiales

El estudio electroquímico del N-etanolcarbazol y la síntesis y caracterización del poli(N-etanolcarbazol) se llevaron a cabo en un potenciostato Autolab PGSTAT302N conectado a una computadora, los datos obtenidos fueron registrados mediante el software GPES. Se utilizó una celda cónica no dividida con un arreglo de 3 electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar ( $E_T$ ,  $E_{aux}$  y  $E_{ref}$ ) y un burbujeador de  $N_2$  (**Figura 12**). Para la síntesis electroquímica del polímero el  $E_T$  fue un electrodo de disco de Pt ( $A= 0.02 \text{ cm}^2$ ) o una placa de Pt de  $1 \text{ cm}^2$ , el  $E_{aux}$  empleado fue un alambre de Pt o una placa de  $2 \text{ cm}^2$ , y como  $E_{ref}$  se usaron los sistemas  $Ag/AgCl$  y  $Ag/AgNO_3$  para medios acuosos y no acuosos, respectivamente.

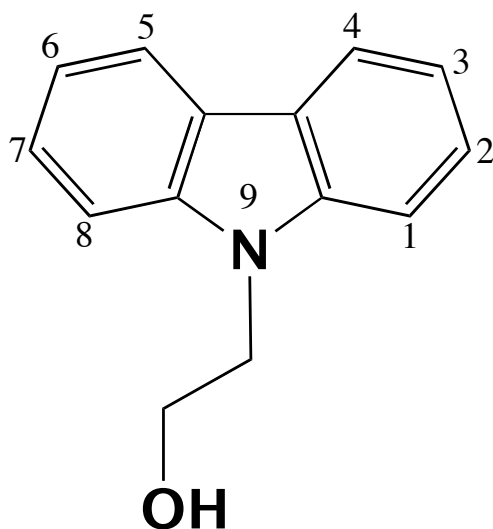


**Figura 12.** Arreglo de tres electrodos.

La microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en un microscopio JEOL 5900-LV. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet FT-IR 380 con un accesorio de reflectancia especular. La espectroscopia de UV-vis se realizó en un espectrofotómetro Agilent 8453. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H se registro en un espectrómetro Varian 400-MR.

## 4.2 Reactivos

El 9*H*-carbazol-9-etanol (95%, Aldrich) se recristalizó de una mezcla etanol-agua y su pureza se comprobó por cromatografía en capa fina (Hex-AcOEt 75:25). Los disolventes diclorometano anhidro (99.8%, < 0.001 % H<sub>2</sub>O, Aldrich), acetonitrilo anhidro (99.8%, < 0.001 % H<sub>2</sub>O, Aldrich), metanol (99.9%, Aldrich) y etanol absoluto (Aldrich), se utilizaron sin purificación previa. Los electrolitos soporte, perclorato de tetraetilamonio (> 99 %, Fluka) y ácido perclórico (69-72 %, Aldrich), tampoco se purificaron antes de su uso. Para burbujear las soluciones se utilizó N<sub>2</sub> de alta pureza (Infra).



**Figura 13.** Estructura del N-etanolcarbazol (9*H*-carbazol-9-etanol).

## 4.3 Metodología

### 4.3.1 Síntesis electroquímica del poli(*N*-etanolcarbazol)

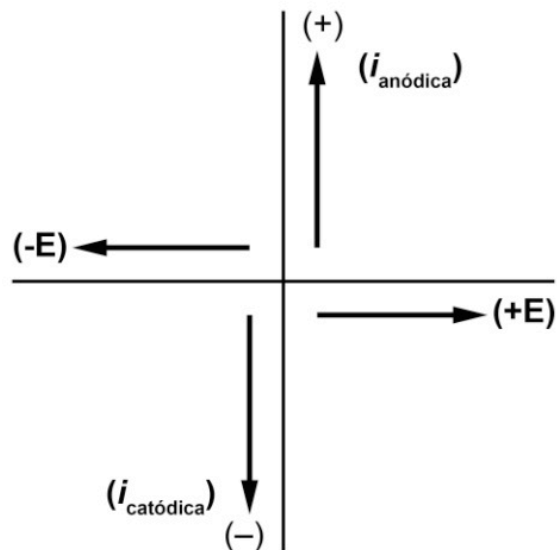
La obtención de películas poliméricas se logró mediante barridos de potencial consecutivos en tres diferentes medios electrolíticos:  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$  (25% de solución acuosa 0.1 M de  $\text{HClO}_4$  y 75% de metanol), en todos los casos la concentración de monómero fue 10 mM. Antes de cada experimento, las soluciones se burbujearon con  $\text{N}_2$  durante 60 minutos para remover oxígeno. El electrodo de trabajo se pulió con alúmina (Buehler) de 5.0, 1.0, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$  sobre un paño para pulir y se enjuagó con agua y acetona antes de cada experimento. Se determinó la ventana de trabajo de los tres medios, para el  $\text{CH}_3\text{CN}$  y el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el electrodo de referencia fue  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , mientras que para el  $\text{MeOH}$  se utilizó  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio del monómero por voltamperometría cíclica en cada medio para determinar su potencial de oxidación. Las velocidades de barrido utilizadas fueron 25 y 500 mV/s.

Una vez determinado el comportamiento del monómero, se realizaron barridos consecutivos a 25 mV/s para depositar películas poliméricas sobre el electrodo de disco de Pt.

Con el fin de obtener el polímero en cantidad suficiente para su caracterización, se llevaron a cabo barridos consecutivos en una celda no dividida utilizando placas de Pt de 1.0 y 2.0  $\text{cm}^2$  como  $E_T$  y  $E_{\text{aux}}$ , respectivamente. En estos experimentos se utilizó una concentración 15 mM de monómero manteniendo la solución bajo atmósfera de nitrógeno y agitación suave. Las películas obtenidas se disolvieron en acetonitrilo puro, el cual se eliminó posteriormente con la aplicación de vacío a temperatura ambiente.

En todos los casos, los voltamperogramas se trabajaron como barridos en sentido positivo (anódico) usando la convención de la IUPAC que se ilustra en la **Figura 14**.



**Figura 14.** Convención de la IUPAC para las gráficas  $i$  vs  $E$ .

#### 4.3.2 Caracterización

El comportamiento electroquímico y la estabilidad de las películas obtenidas se analizó por voltamperometría cíclica en los 3 medios libres de monómero a 25, 50, 100, 200 y 300 mV/s.

Las películas depositadas sobre el electrodo de disco de Pt se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para la espectroscopia de IR se utilizó un accesorio de reflectancia especular. Los espectros se obtuvieron en estado oxidado (dopado).

Se realizó la espectroscopia de UV-vis del polímero dopado disuelto en  $\text{CH}_3\text{CN}$  en el intervalo de 200 a 1100 nm. Para la espectroscopia por RMN- $^1\text{H}$  se disolvió la muestra en  $\text{CD}_3\text{CN}$  y el espectro se registró a 400 MHz y  $18^\circ\text{C}$ .

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presentación y discusión de los resultados obtenidos en este proyecto se ha dividido en dos partes principales.

En la primera se describe la síntesis del poli(N-etanolcarbazol) que involucra el estudio del monómero y la obtención de películas poliméricas empleando el método potenciodinámico en tres diferentes medios electrolíticos.

La segunda parte se refiere al análisis de las películas poliméricas por medio de voltamperometría cíclica, SEM y las espectroscopias de infrarrojo, UV-vis y RMN-<sup>1</sup>H.

### 5.1 Síntesis del poli(N-etanolcarbazol)

#### 5.1.1 Comportamiento voltamperométrico del N-etanolcarbazol

Se llevó a cabo un estudio voltamperométrico del monómero N-etanolcarbazol (concentración 10 mM) en tres diferentes medios electrolíticos, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 M/CH<sub>3</sub>CN, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y HClO<sub>4</sub> 0.1 M/MeOH, a dos velocidades de barrido, 25 y 500 mV/s, iniciando los barridos hacia potenciales positivos. Al trabajar en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se aplicó una compensación de la resistencia de aproximadamente 500 Ω debido a que la baja constante dieléctrica del diclorometano provoca un incremento notable en la resistencia del medio. El electrodo de trabajo consistió de un disco de platino, como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino y el electrodo de referencia fue Ag/AgCl cuando se usó MeOH como disolvente y Ag/AgNO<sub>3</sub> para los disolventes CH<sub>3</sub>CN y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Los voltamperogramas cíclicos del N-etanolcarbazol en acetonitrilo y diclorometano presentan un comportamiento similar entre sí, el cual difiere del comportamiento observado en MeOH/HClO<sub>4</sub>.

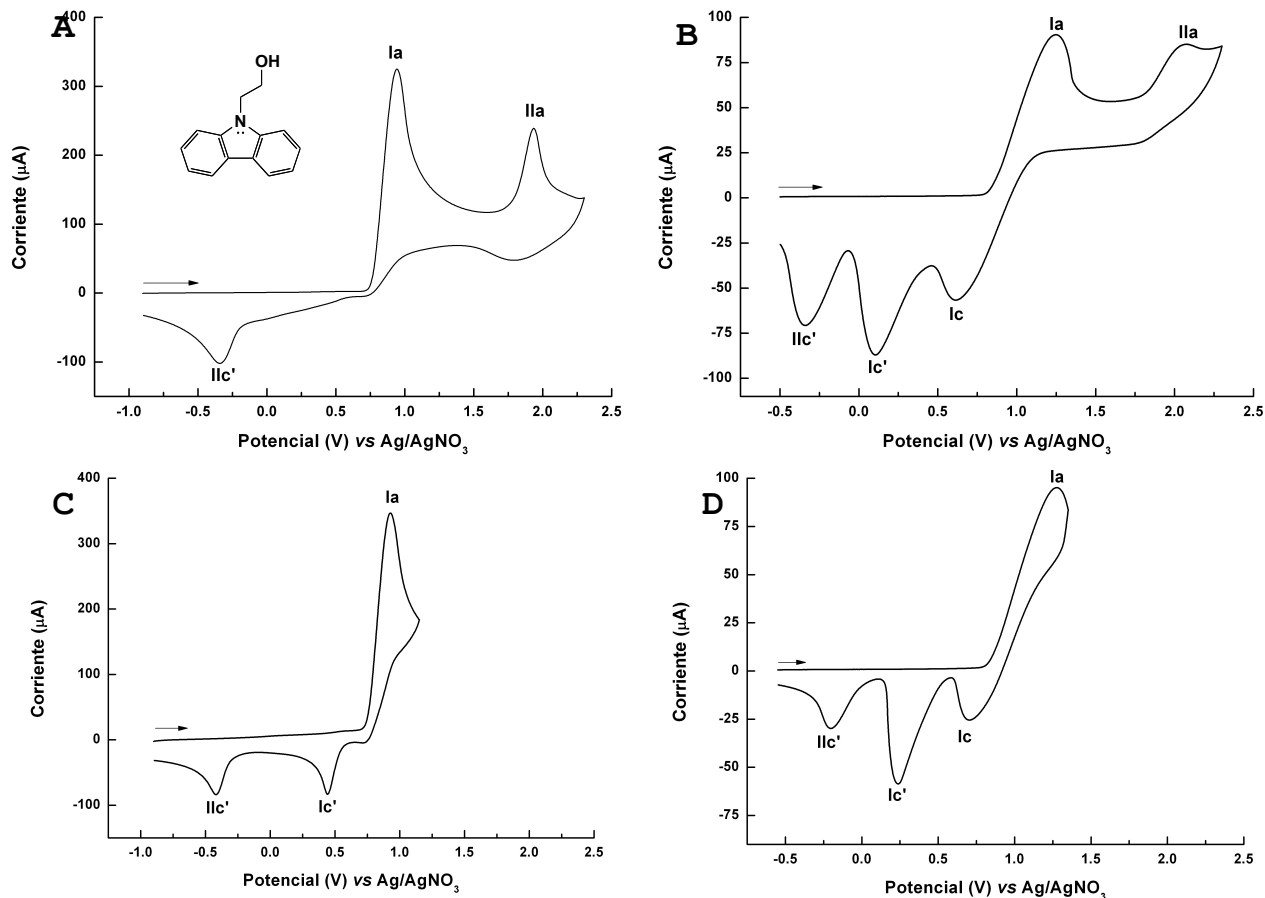
#### Comportamiento del N-etanolcarbazol en CH<sub>3</sub>CN y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Los voltamperogramas cíclicos del N-etanolcarbazol en acetonitrilo (**Figura 15 A**) y diclorometano (**Figura 15 B**), obtenidos a una velocidad de barrido de 500 mV/s,

muestran la presencia de dos ondas de oxidación, denominadas **la** y **IIa**. En el voltamperograma registrado en acetonitrilo, el  $E_{pa}$  de la onda **la** es 0.94 V y de la onda **IIa** es 1.94 V, el  $E_{pc}$  de **IIc'** es  $-0.34$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>; en diclorometano las señales anódicas **la** y **IIa** tienen potenciales de pico en 1.25 y 2.07 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, respectivamente; mientras que las señales catódicas **lc**, **lc'** y **IIc'** aparecen en 0.61, 0.11 y  $-0.33$  V, respectivamente. Un comportamiento voltamperométrico similar al mostrado en la **Figura 15** se ha descrito para la oxidación de carbazol en acetonitrilo y perclorato de tetraetilamonio [28]. La primera onda anódica corresponde a la pérdida de un electrón del átomo de nitrógeno para formar el radical catión, que aún cuando logra cierta estabilidad por resonancia, continúa siendo una especie bastante inestable, por lo que al invertir el barrido de potencial pasando el primer pico de oxidación (**la**) (**Figura 15, C y D**), el pico catódico (**lc**) que estaría asociado a la oxidación del radical catión formado en el pico **la** está prácticamente ausente en el caso del acetonitrilo y en diclorometano la intensidad de la corriente es mucho menor en el pico catódico **lc** que en el pico anódico **la**. La presencia del pico **lc** en el voltamperograma cíclico obtenido en diclorometano (**Figura 15, B y D**), sugiere que en este medio el radical catión del N-etanolcarbazol es más estable que en acetonitrilo.

La estabilidad del radical catión es importante en la polimerización electroquímica. Un radical catión muy reactivo puede reaccionar fácilmente con moléculas del disolvente o de otros nucleófilos que se encuentren cerca de la superficie del electrodo; estas reacciones secundarias ocurren más fácilmente al incrementar la nucleofilicidad del disolvente provocando que se inhiba el crecimiento de las películas poliméricas [30]. Debido a que el carácter nucleofílico del CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es menor que el del CH<sub>3</sub>CN, es menos probable que ocurra una reacción entre el radical catión y el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lo cual concuerda con lo observado en los voltamperogramas del monómero en los dos disolventes.



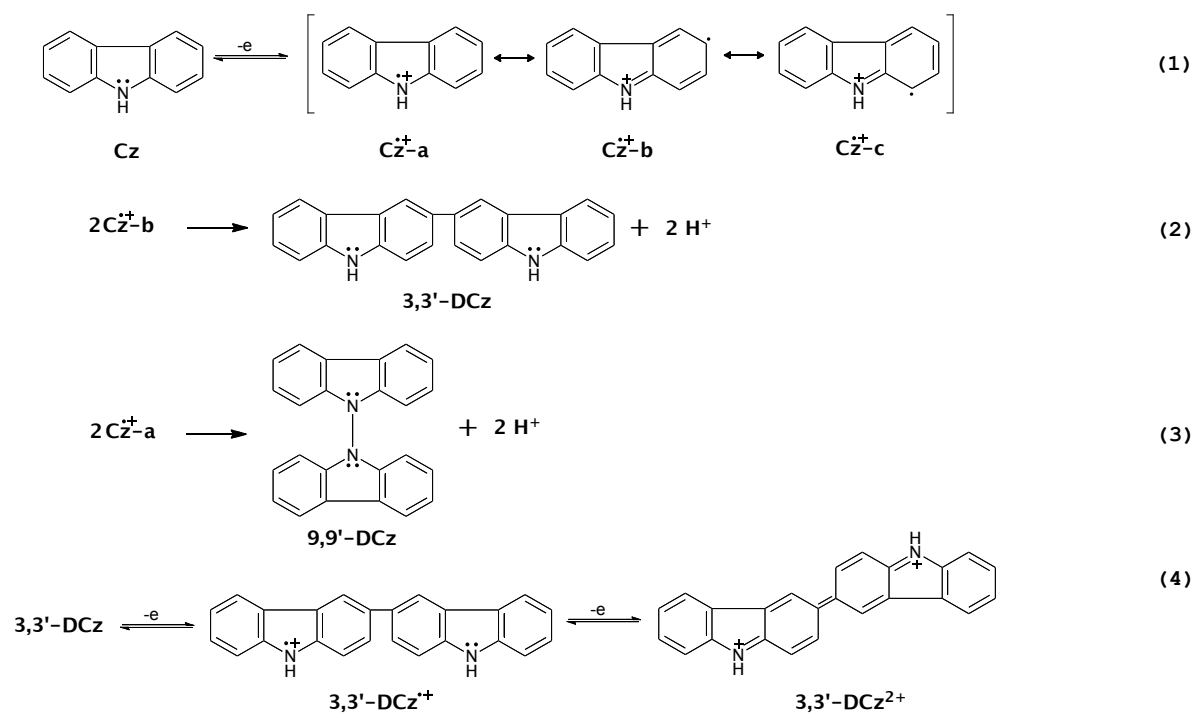


**Figura 15.** Voltamperogramas cíclicos típicos del N-etanolcarbazol 10 mM en: **A y C)**  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ; **B y D)**  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidad de barrido: 0.5 V/s. Electrodo de trabajo de platino. **A) y B)**  $E_\lambda = 2.3$  V; **C)**  $E_\lambda = 1.15$  V y **D)**  $E_\lambda = 1.35$  V.

Ambrose *et al* [28] han demostrado que el radical catión del carbazol ( $\text{Cz}^{+\bullet}$ ) es altamente reactivo, por lo que rápidamente se acopla ya sea con otro radical catión o con una molécula neutra para formar, después de la pérdida de dos protones, el correspondiente dicarbazol (DCz). En el esquema de reacción de la **Figura 16, reacción 1** se muestra que el radical catión del carbazol presenta diferentes estructuras resonantes dominantes, lo que indica que el acoplamiento de los radicales cationes puede dar lugar a diferentes isómeros del dicarbazol. En el caso particular del carbazol, se ha reportado que el producto predominante es el isómero 3,3'-DCz, con una menor cantidad del isómero 9,9'-DCz. Estudios previos han demostrado que el isómero 3,3'-DCz es más fácilmente oxidable que el carbazol, por lo que al potencial de la onda **Ia**, este isómero se oxida reversiblemente vía dos

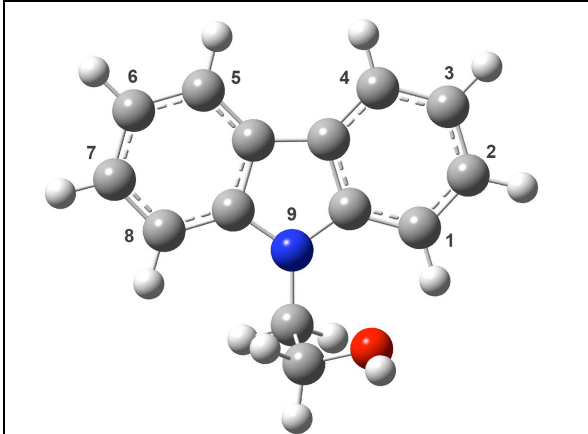
pasos de un electrón cada uno, produciendo el dicatión quinoidal ( $3,3'$ -DCz<sup>2+</sup>) (**Figura 16, reacción 4**). Por otra parte, la oxidación del isómero  $9,9'$ -DCz, ocurre a potenciales aproximadamente 0.6 V más positivos que el potencial de oxidación correspondiente a la formación del radical catión del carbazol, sin embargo su mecanismo de oxidación aún no se conoce en detalle [28]. Debido a su fácil oxidación, los dímeros  $3,3'$  son muy inestables, por lo que en presencia de nuevas moléculas de carbazol reaccionan rápidamente generando cadenas poliméricas y oligoméricas de diferente tamaño.

Basados en el mecanismo propuesto para la oxidación electroquímica de carbazol (**Figura 16**), se puede asumir que las diferentes ondas catódicas observadas en los voltamperogramas cíclicos de la **Figura 15** podrían corresponder a procesos de reducción de los diferentes isómeros de dicarbazol y/o a la reducción de los oligómeros de diferentes tamaños de cadena. En el N-etanolcarbazol existen dos diferentes posiciones donde podría ocurrir la dimerización, las posiciones 1 y 3, lo que conduciría a la formación de los dímeros  $1,1'$ ,  $3,3'$  y  $1,3'$ . Con el propósito de conocer las posiciones de polimerización más factibles, se determinó la densidad del spin sobre cada uno de los átomos del radical catión del N-etanolcarbazol mediante cálculos teóricos en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) (**Tabla 2**). Los resultados muestran que la densidad del spin es mayor en la posición C3 que en C1, 0.21328 vs 0.18655, lo que indica que el dímero predominante corresponderá al isómero  $3,3'$ . Debido a que en este monómero el átomo de nitrógeno está sustituido por el grupo 2-hidroxietilo, la formación del isómero  $9,9'$  no es factible, por lo tanto, la onda **Ila** no puede asociarse a procesos de oxidación de este isómero. Posiblemente este pico anódico esté asociado ya sea a procesos de sobreoxidación de los oligómeros, o bien a procesos de oxidación de productos formados por reacciones entre el radical catión y componentes del medio. La elucidación completa de esta segunda onda de oxidación queda fuera de los objetivos de este trabajo.



**Figura 16.** Esquema de reacciones propuesto para la oxidación del carbazol, la formación de dímeros y la oxidación del 3,3'-dicarbazol [28].

**Tabla 2.** Densidades de spin para el catión radical del N-etanolcarbazol calculadas mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad al nivel de teoría B3LYP 6-311G\*.

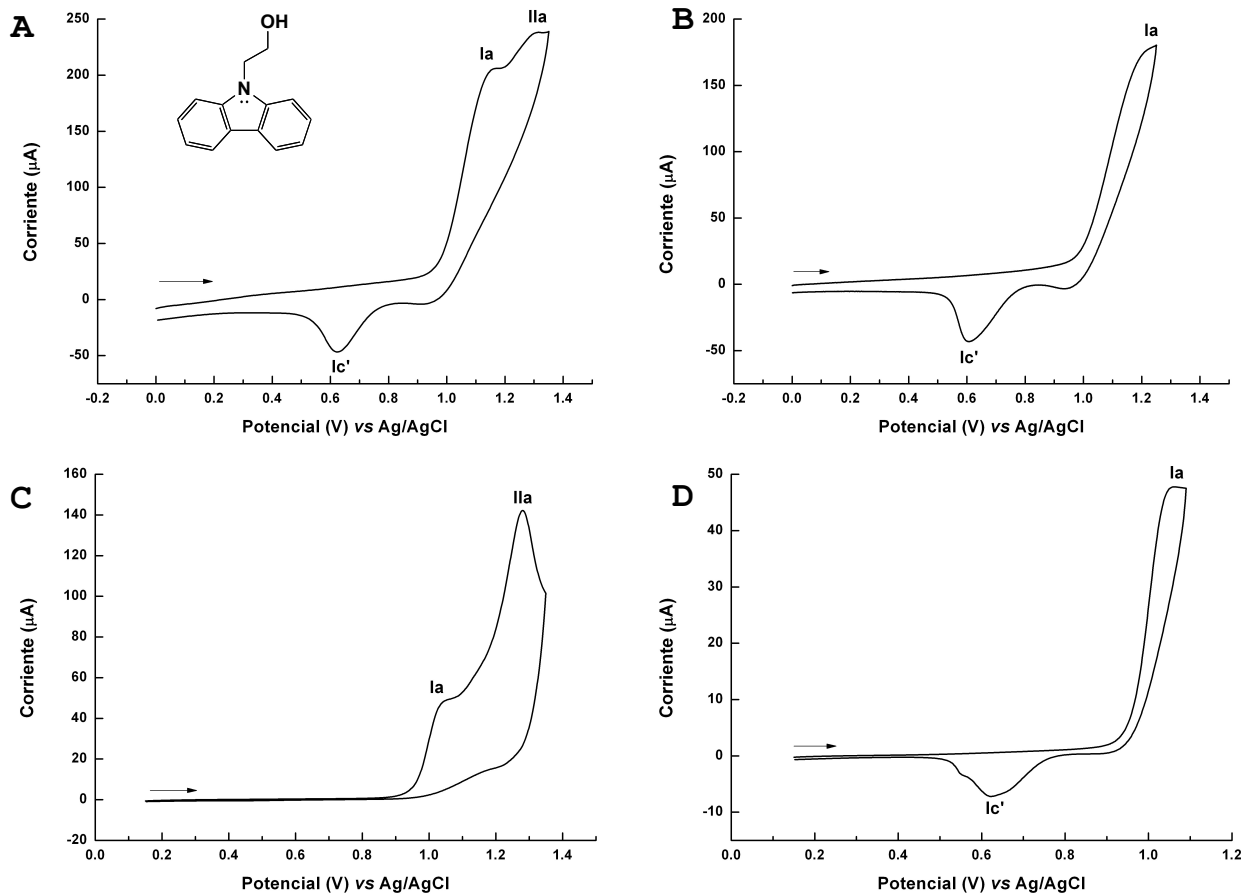


Átomo	Densidad de spin <sup>a</sup>
C <sub>1</sub>	0.18665
C <sub>2</sub>	0.00687
C <sub>3</sub>	0.21328
C <sub>4</sub>	-0.07695
N <sub>9</sub>	0.34200

<sup>a</sup>Calculados con el programa Spartan '06 © (Wavefunction Inc.)

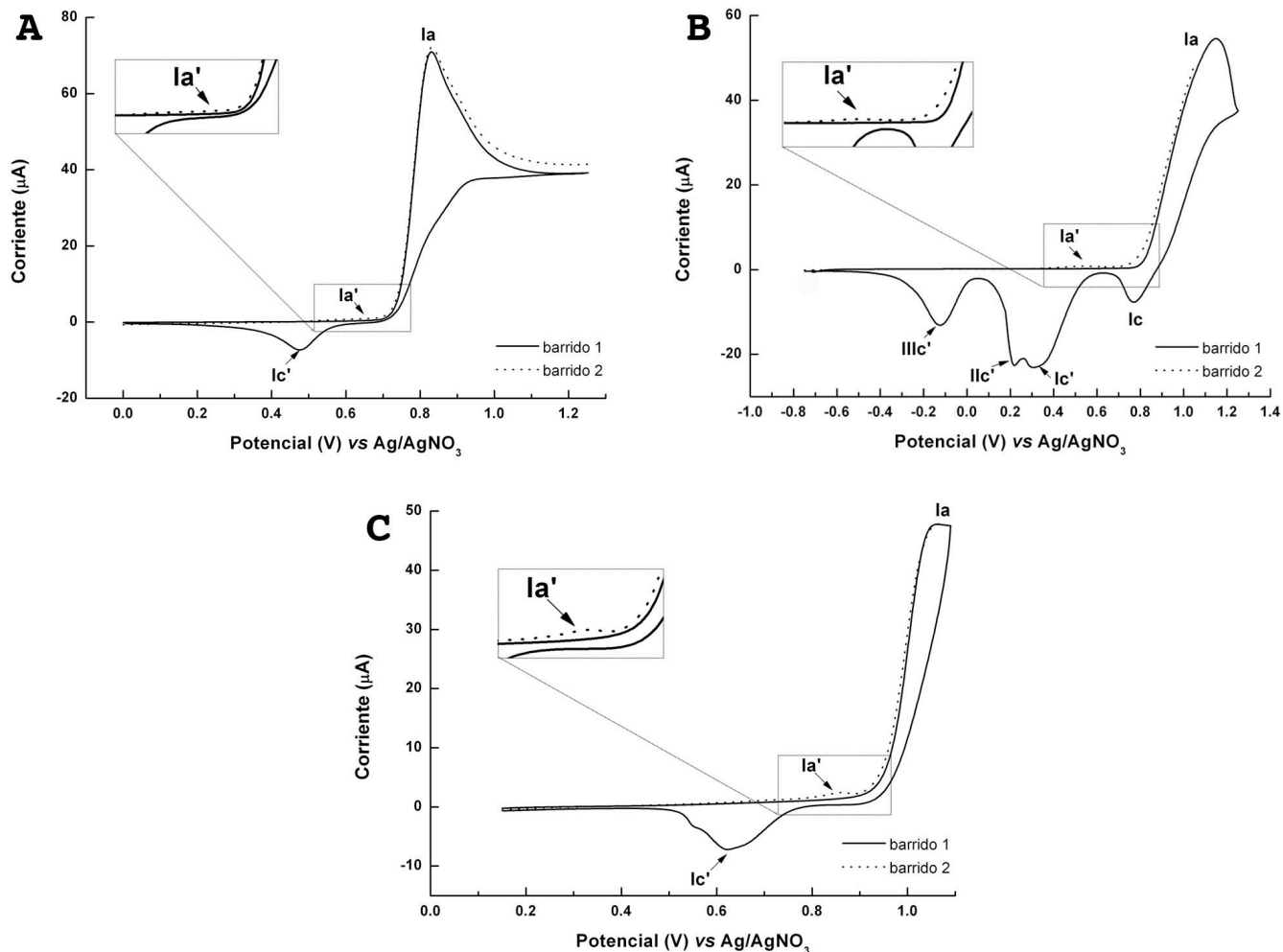
### Comportamiento del N-etanolcarbazol en HClO<sub>4</sub> 0.1 M/MeOH

La **Figura 17** muestra el comportamiento voltamperométrico a 500 mV/s (**A** y **B**) y 25 mV/s (**C** y **D**) del N-etanolcarbazol 10 mM en medio de HClO<sub>4</sub> 0.1 M/MeOH (25/75). Durante el primer barrido hacia potenciales positivos se observan dos señales de oxidación irreversibles, ondas **Ia** y **Ila**; estas señales tienen valores de potencial muy cercanos (1.16 y 1.31 V vs Ag/AgCl). Durante el barrido hacia potenciales negativos se observa la presencia de una onda de reducción **Ic'** ( $E_{pc}=0.62$  V). La irreversibilidad de la onda anódica **Ia**, aunada a la presencia de la onda catódica **Ic'**, es característica del mecanismo ECE comúnmente observado en la reducción de compuestos aromáticos [19]. Así, se puede decir que, al igual que en CH<sub>3</sub>CN y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, en la onda **Ia** tiene lugar la formación del radical catión así como también la oxidación del dímero 3,3' proveniente del acoplamiento del radical catión, mientras que en la onda **Ic'**, ocurre la reducción del dímero oxidado. En la **Figura 17C** se observa que al disminuir la velocidad de barrido a 25 mV/s, la señal **Ic'** desaparece cuando el barrido de potencial se invierte después de la segunda onda de oxidación ( $E_{\lambda}=1.35$  V). En tanto que si el barrido de potencial se invierte después del primer pico de oxidación ( $E_{\lambda}=1.07$  V), la onda **Ic'** no desaparece (**Figura 17, B y D**) sin importar la velocidad de barrido utilizada. Este comportamiento sugiere la presencia de una reacción química acoplada, en donde el producto de la segunda oxidación inhibe la formación del dímero y por lo tanto de la película polimérica. La ausencia de la onda **Ic'** a 25 mV/s al invertir el sentido del barrido después de la onda **Ila** se debe a que a bajas velocidades de barrido hay tiempo suficiente para que el radical catión reaccione con otras especies en una reacción química acoplada inhibiéndose así la polimerización. Por otra parte, la posibilidad de que a velocidades de barrido tan bajas el dímero formado en la superficie del electrodo se esté difundiendo hacia el seno de la solución podría descartarse ya que, cuando el barrido de potencial se invierte antes de la onda **Ila**, la onda **Ic'** está presente en una magnitud considerable (**Figura 17D**)



**Figura 17.** Voltamperogramas cíclicos típicos del N-etanolcarbazol 10 mM en HClO<sub>4</sub> 0.1 M en metanol. Velocidad de barrido: **A)** y **B)** 500 mV/s, **C)** y **D)** 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino. **A)** y **C)**  $E_{\lambda} = 1.35$  V; **B)**  $E_{\lambda} = 1.20$  V y **D)**  $E_{\lambda} = 1.07$  V.

Una vez determinados los potenciales de oxidación del monómero en los tres medios, se registraron los voltamperogramas invirtiendo el potencial después de la onda **Ia** y haciendo dos ciclos consecutivos (**Figura 18**). La presencia de las ondas **Ia'** y **Ic'** en los tres medios, indica que el monómero es un buen candidato para formar películas poliméricas pero para observar la formación de un depósito conductor sobre la superficie del electrodo, es necesario llevar a cabo varios barridos sucesivos.



**Figura 18.** Voltamperogramas cíclicos típicos del N-etanolcarbazol 10 mM en: **A)**  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$  **B)**  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y **C)**  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$  haciendo dos barridos consecutivos. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  
**Insertos:** acercamiento de la onda  $\text{Ia}'$ .

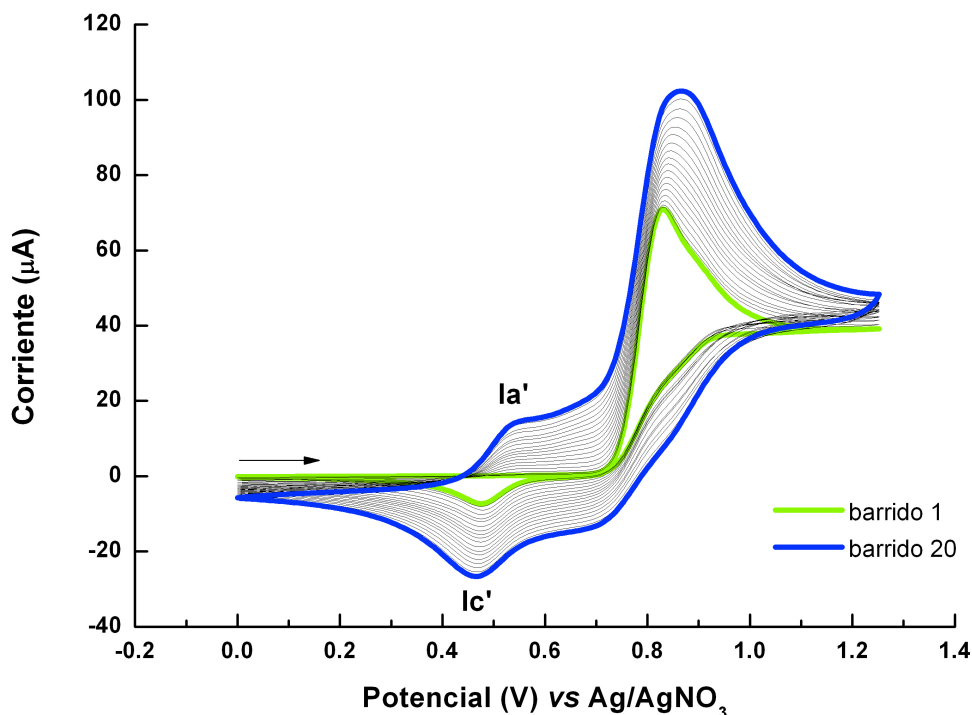
### 5.1.2 Síntesis de películas conductoras del poli(N-etanolcarbazol)

La reacción de polimerización del N-etanolcarbazol se llevó a cabo mediante barridos de potencial. En todos los experimentos se utilizó una concentración 10 mM del monómero y un electrodo de disco de platino para hacer el depósito. Las condiciones óptimas de polimerización se determinaron mediante barridos consecutivos utilizando diferentes  $E_\lambda$ . La velocidad de barrido seleccionada para la síntesis de las películas poliméricas fue de 25 mV/s en todos los casos.

### Et<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> 0.1 M/CH<sub>3</sub>CN

Con el propósito de activar la reacción de polimerización, antes de realizar los barridos consecutivos de potencial se hizo un barrido inicial abarcando el primer pico de oxidación completo,  $E_{\lambda} = 1.15$  V. Inicialmente se probó la polimerización del N-etanolcarbazol realizando barridos consecutivos en el intervalo de potenciales entre 0.0 V y el valor de potencial correspondiente al pico **la** (0.83 V), sin embargo, bajo estas condiciones no se observó la presencia de un sistema redox correspondiente a la formación de un depósito conductor sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, durante el experimento se pudo observar la formación de especies solubles color verde que se difunden hacia el seno de la solución y que corresponden posiblemente a oligómeros de bajo peso molecular [27].

Para lograr la formación de una película conductora, fue necesario aumentar el valor del potencial de inversión hasta 1.25 V, 0.4 V después del pico de oxidación. La aplicación de barridos consecutivos entre 0 y 1.25 V, produjo la formación del sistema redox (**la'**/**lc'**) característico del crecimiento de una película conductora [15] (**Figura 19**). El incremento sucesivo en la corriente de este sistema redox implica que se está formando un depósito conductor. El comportamiento redox representado por los picos **la'** y **lc'**, con potenciales de pico en 0.54 y 0.46 V, se relaciona con el proceso de dopado/desdopado de la película del poli(N-etanolcarbazol) que se va depositando sobre la superficie del electrodo. En este caso también se observó que durante los barridos de potencial, la solución cercana a la superficie del electrodo cambió de incolora a verde, indicando que parte del monómero se oxida a oligómeros solubles que difunden hacia el seno de la solución. Simultáneamente, una película delgada no uniforme se formó sobre la superficie del electrodo. La poca homogeneidad evidente en esta película se puede deber a la solubilidad de ésta en el medio electrolítico. La película en su estado oxidado es de color amarillo-verdoso, mientras que en su estado neutro es amarilla.



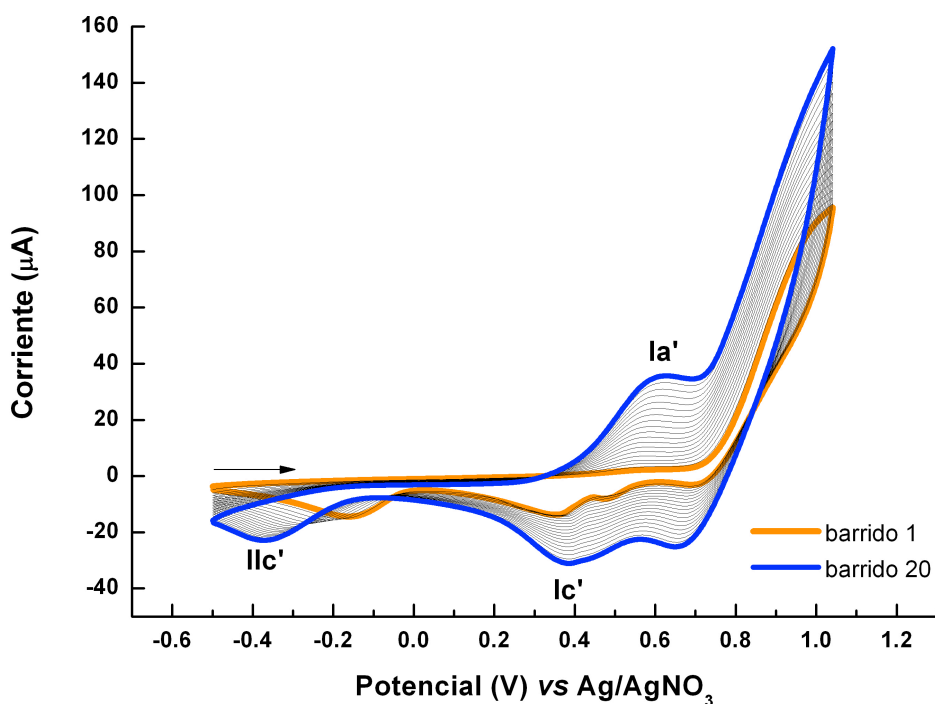
**Figura 19.** Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización del N-etanolcarbazol 10 mM en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  $E_i = 0.0$  V,  $E_\lambda = 1.25$  V.

#### $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Para la polimerización del N-etanolcarbazol en el medio electrolítico de diclorometano, se realizó también un barrido previo que abarca el primer pico de oxidación completo, de  $-0.5$  a  $1.25$  V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . A diferencia de lo observado durante la polimerización en acetonitrilo, en donde se requirió aplicar un potencial aproximadamente  $0.4$  V más positivo que el potencial de oxidación del pico **la**, en este caso, al realizar barridos consecutivos de potencial entre  $-0.5$  V y el potencial de oxidación de la onda **la**,  $E_{pa,la} = 1.04$  V, ocurre la formación del sistema redox **la'/lc'** con  $E_p$  en  $0.61$  y  $0.38$  V (**Figura 20**). Al observar que la corriente correspondiente al del sistema redox **la'/lc'** del polímero se incrementa con cada barrido de potencial durante los 20 barridos realizados, es evidente que se está depositando un polímero electroactivo. El incremento de la corriente no sólo se debe al aumento en la cantidad de polímero, sino también a que el área superficial del



electrodo es cada vez mayor. En la **Figura 20** se observa también la presencia de una corriente catódica, **IIc'** ( $E_{pc} = -0.37$  V), que se incrementa con el número de barridos. Se ha descrito que esta onda corresponde a la reducción de los protones liberados durante las reacciones de acoplamiento de los radicales cationes (**Figura 16**) [28]. La posible formación de  $H_2$  podría afectar la morfología de la película haciéndola más porosa. Al final de los 20 ciclos, sobre la superficie del electrodo se depositó una película gruesa que es de color verde oscuro en su estado oxidado (dopado) e incolora en su estado neutro.



**Figura 20.** Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización del N-etanolcarbazol 10 mM en  $Et_4NClO_4$  0.1 M en diclorometano. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  $E_i = -0.5$  V,  $E_\lambda = 1.04$  V.

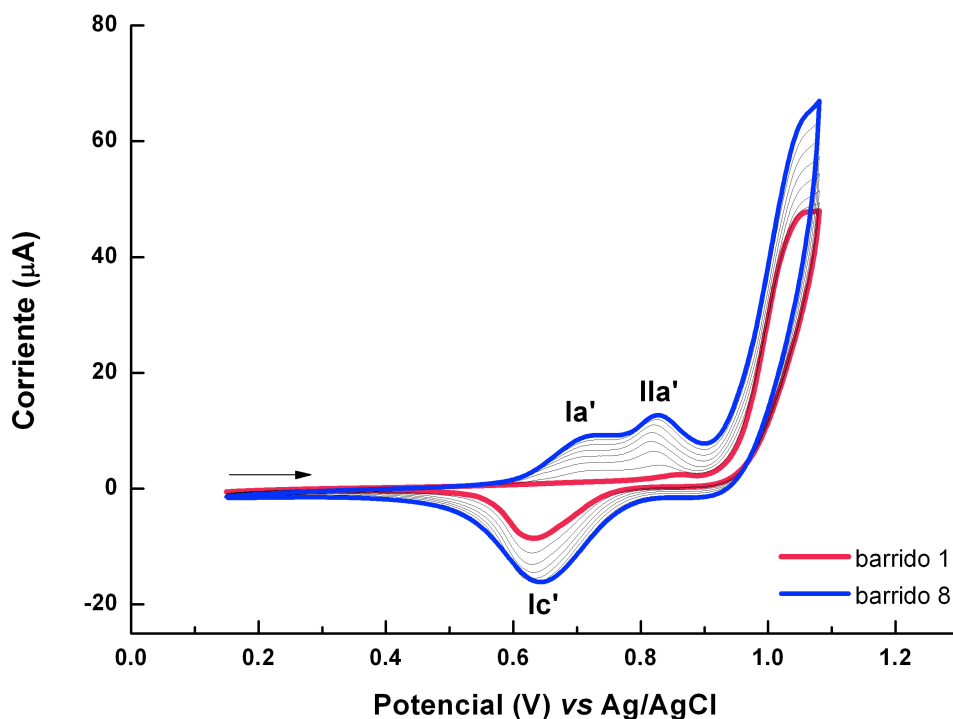
#### HClO<sub>4</sub> 0.1 M/MeOH

Al igual que en el medio de  $CH_2Cl_2$ , la polimerización en  $HClO_4$  0.1 M/MeOH se logró mediante barridos consecutivos utilizando un potencial de inversión igual al potencial de pico anódico, **Ia**. En contraste con el comportamiento redox observado para la polimerización en acetonitrilo y diclorometano, en este caso se observa la

presencia y el crecimiento de dos ondas de oxidación, **Ia'** y **Ila'** con  $E_{pa}= 0.72$  y  $0.83$  V vs Ag/AgCl, y una onda de reducción **Ic'**,  $E_{pc}= 0.64$  V, (**Figura 21**). Se cree que este comportamiento se debe a la formación de oligómeros con diferente patrón de sustitución [31].

Es importante mencionar, que en este medio, a partir del noveno barrido, la corriente de los picos **Ia'**, **Ic'** y **Ila'** empieza a disminuir, esto indica la pasivación del electrodo debida al grosor y baja conductividad del depósito. Al finalizar el experimento, se obtiene una película color verde esmeralda cuando está dopada y amarilla cuando se encuentra en el estado neutro.

Se ha reportado [15] que el tamaño de la cadena polimérica depende en parte del número de ciclos, si los barridos son escasos, es muy probable que las cadenas formadas sean oligómeros de bajo peso molecular. El depósito que se observa sobre el platino puede corresponder a estos oligómeros.



**Figura 21.** Voltamperogramas cíclicos típicos de la electropolimerización del N-etanolcarbazol 10 mM en  $\text{HClO}_4$  0.1 M en metanol. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo de platino.  $E_i= 0.15$  V,  $E_\lambda= 1.07$  V.

## 5.2 Caracterización del poli(N-etanolcarbazol)

### 5.2.1 Comportamiento voltamperométrico de las películas poliméricas

Con la intención de obtener una medida de la estabilidad química y electroquímica, así como del intervalo de electroactividad de las diferentes películas depositadas, se estudió su comportamiento voltamperométrico en los tres medios libres de monómero: a)  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ , b)  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y c)  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$ . Previo a su caracterización, las películas sintetizadas en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se lavaron con diclorometano anhidro y la película sintetizada en  $\text{MeOH}$  se lavó con este mismo disolvente.

El estudio consistió en realizar barridos a 25, 50, 100, 200 y 300 mV/s, en ese orden, repitiendo el barrido a 25 mV/s con el fin de observar si la película se había degradado después de los diferentes barridos. A partir de estos resultados, se hizo un análisis de la relación entre la corriente y la velocidad de barrido.

#### a) $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$

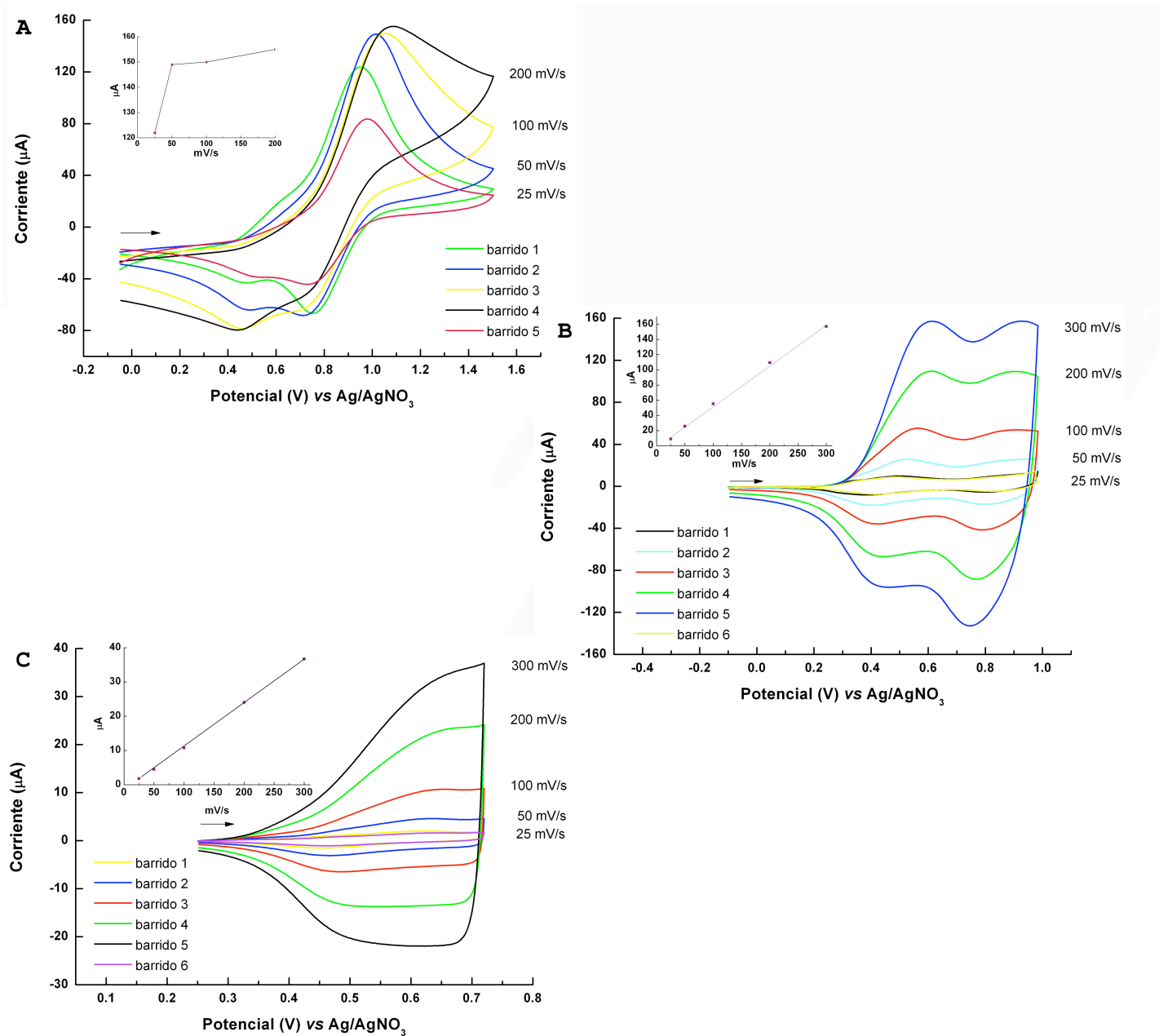
La película sintetizada en  $\text{CH}_3\text{CN}$  se caracterizó en el mismo medio electrolítico libre de monómero (**Figura 22A**). El voltamperograma registrado a 25 mV/s presenta un pico anódico en 0.96 V con su correspondiente pico catódico en 0.75 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  ( $\Delta E_p = 0.21$  V) y un segundo pico catódico en 0.48 V. Al realizar barridos consecutivos, no se observa la relación lineal esperada entre la magnitud de la corriente y la velocidad de barrido (**Figura 22A, inserto**) y esto se debe a la solubilidad de la película en el medio.

Por otra parte, el comportamiento en  $\text{CH}_3\text{CN}$  de la película sintetizada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es muy distinto (**Figura 22B**), ésta presenta dos sistemas redox con picos de oxidación en 0.50 y 0.93 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  con sus respectivas señales de reducción en 0.38 y 0.81 V; en ambos sistemas el  $\Delta E_p$  es de 0.12 V. Se encontró que la magnitud de la corriente del primer pico anódico es proporcional a la velocidad de barrido (**Figura**

**22B, inserto**), comportamiento característico de procesos redox de especies depositadas sobre la superficie del electrodo.

La película sintetizada en MeOH (**Figura 22C**), parece tener un sistema reversible pero los picos son demasiado anchos para determinar su valor de  $E_p$ ; en este caso la magnitud de la corriente, determinada a un valor fijo de potencial (0.6 V), también tiene una relación directamente proporcional a la velocidad de barrido.

Las **Figura 22B y C** no muestran una disminución en la corriente de pico máxima después de varios ciclos continuos de potencial, esto indica que las películas obtenidas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y en MeOH tienen una buena estabilidad en el medio de acetonitrilo. Sin embargo es importante notar que la corriente a 25 mV/s es más grande en la película sintetizada en  $\text{CH}_3\text{CN}$  que en las películas sintetizadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y MeOH (80  $\mu\text{A}$  en acetonitrilo vs  $\sim 10$   $\mu\text{A}$  en metanol y diclorometano), estos resultados muestran que la película sintetizada en acetonitrilo tiene mayor actividad electroquímica a pesar de que se disuelve en el medio.



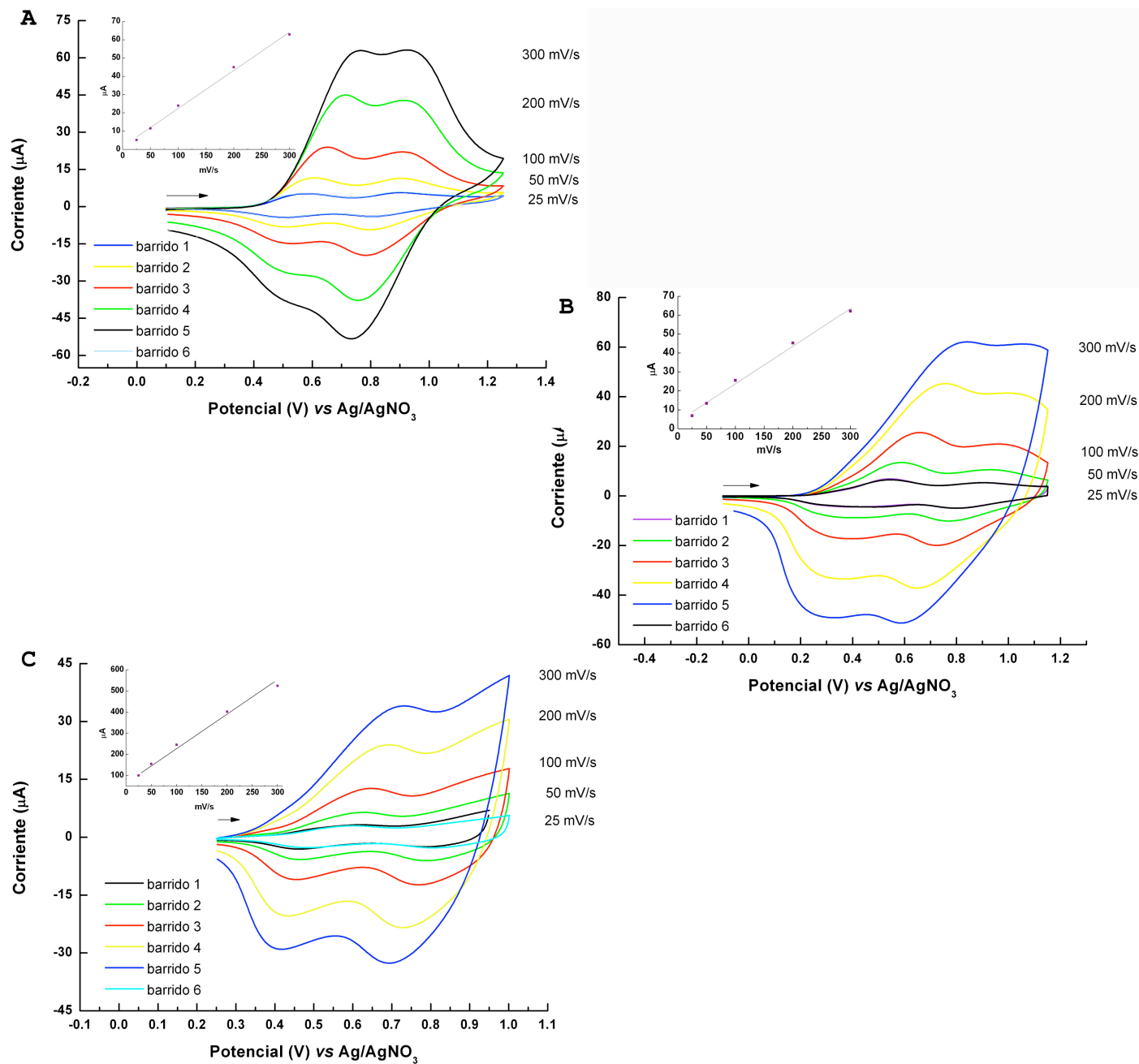
**Figura 22.** Voltamperogramas cíclicos en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo de las películas poliméricas depositadas sobre el electrodo de platino. Película obtenida en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (A),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (B) y  $\text{MeOH}$  (C). **Insertos:** relación entre la corriente y la velocidad de barrido.

b)  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Las tres películas caracterizadas en este medio muestran un sistema electroquímico similar, observándose dos señales anódicas anchas y sus correspondientes picos catódicos.

Para la película sintetizada en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**Figura 23A**), los potenciales de oxidación son 0.60 y 0.90 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, y los de reducción 0.49 y 0.80 V ( $\Delta E_{p1} = 0.11$  V,  $\Delta E_{p2} = 0.10$  V). En la película sintetizada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**Figura 23B**), estos valores son muy cercanos a los de  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 0.54 y 0.91 V en los procesos anódicos y 0.40 y 0.79 V para los picos catódicos ( $\Delta E_{p1} = 0.14$  V,  $\Delta E_{p2} = 0.12$  V). Cabe destacar que el comportamiento de esta película es distinto al reportado por Parlak *et al* [29] en el que solamente se observa un sistema redox en aproximadamente 0.91 V vs Ag/AgCl. Para la película que se preparó en MeOH (**Figura 23C**) se obtienen valores de potencial de oxidación de 0.62 y 0.93 V y potenciales de reducción de 0.47 y 0.79 V ( $\Delta E_{p1} = 0.15$  V,  $\Delta E_{p2} = 0.14$  V), los cuales son muy similares a los de las otras películas.

En los tres casos, la magnitud de la corriente del primer pico de oxidación se incrementa linealmente respecto de la velocidad de barrido (**insertos Figura 23A, B y C**). Este comportamiento, junto con el hecho que no se observa una disminución en la corriente máxima después de varios barridos de potencial, es indicativo de la buena estabilidad de las películas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En este medio, la película que presenta mayor actividad electroquímica, de acuerdo a la magnitud de la corriente obtenida, es la sintetizada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 23.** Voltamperogramas cíclicos en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M en diclorometano de las películas poliméricas depositadas sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (A),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (B) y MeOH (C). **Insertos:** relación entre la corriente y la velocidad de barrido.

### c) $\text{HClO}_4$ 0.1 M/MeOH

Al estudiar las películas en el medio  $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$ , se observó un comportamiento similar al informado por Parlak *et al* [29] para películas de este mismo polímero depositadas sobre microelectrodos de fibras de carbono en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

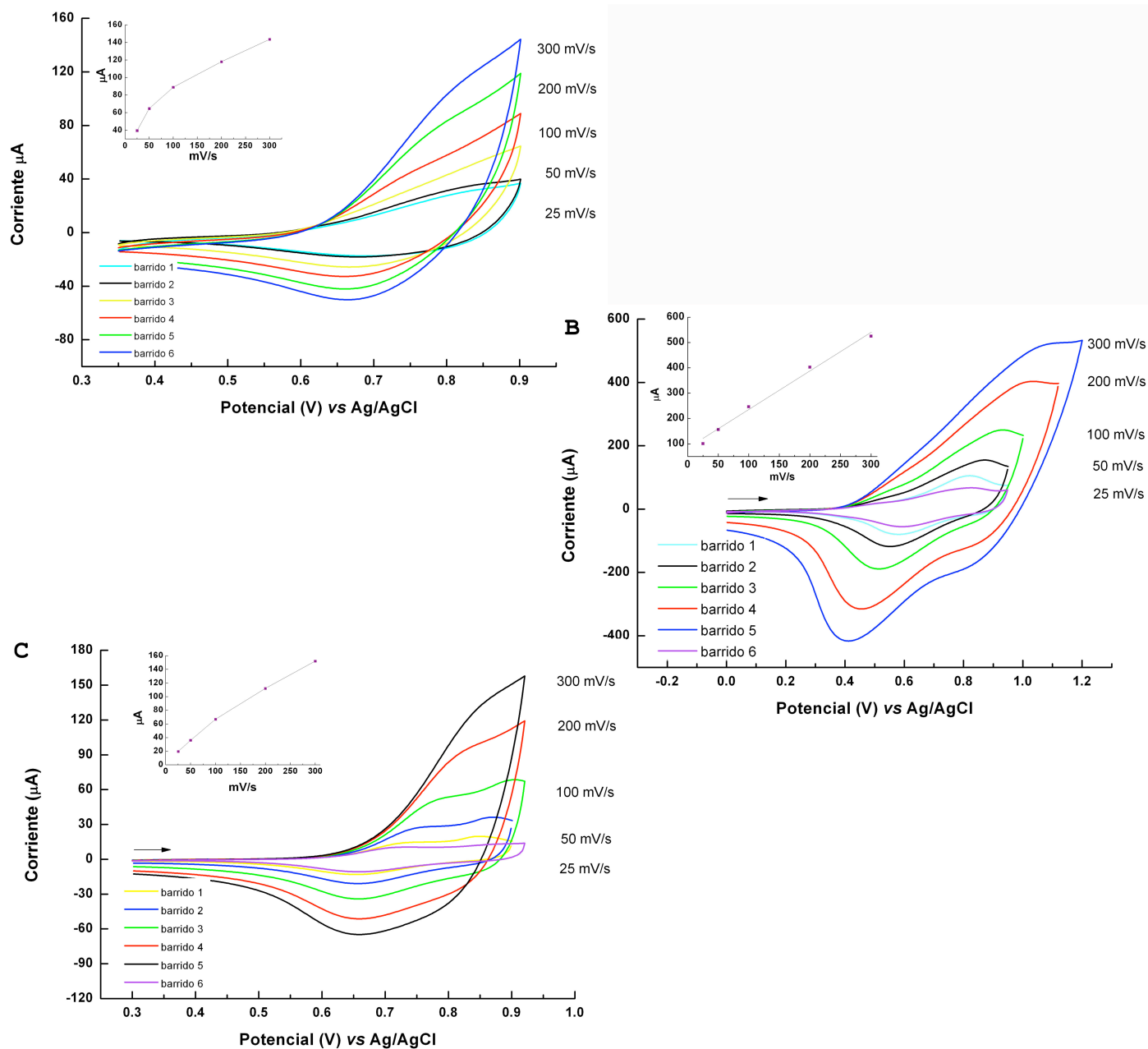
La película sintetizada en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**Figura 24A**) presenta un sistema redox no bien definido. A velocidades de barrido comprendidas entre 50 y 300 mV/s, el pico catódico comienza a definirse mejor, con un valor de  $E_{pc}$  de aproximadamente 0.67 V vs Ag/AgCl.

En el caso de la película que se preparó en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**Figura 24B**), a 25 mV/s la señal anódica (0.82 V) y la catódica (0.58 V) están bien definidas ( $\Delta E_p = 0.14$  V), pero al ir aumentando la velocidad, el pico anódico se hace muy ancho y no se alcanza a definir.

Para la película sintetizada en este mismo medio (**Figura 24C**), a velocidades bajas (25 y 50 mV/s), se puede observar un sistema redox ( $E_{pa} = 0.73$  y  $E_{pc} = 0.65$  V,  $\Delta E_p = 0.12$  V) y uno irreversible ( $E_{pa} = 0.85$  V). Al incrementar la velocidad del barrido los picos se ensanchan.

Además, en los tres casos se observa en los voltamperogramas a 25 mV/s que la corriente disminuye al hacer el sexto barrido. El comportamiento de las películas observado en este medio probablemente se deba a la acidez de la disolución y al carácter nucleofílico tanto del metanol como del agua que, durante el proceso de oxidación de la película, provocan la degradación del polímero. La mayor actividad electroquímica de la película sintetizada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es notable.





**Figura 24.** Voltamperogramas cíclicos en HClO<sub>4</sub> 0.1 M en metanol de las películas poliméricas depositadas sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en CH<sub>3</sub>CN (A), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (B) y MeOH (C). **Insertos:** relación entre la corriente y la velocidad de barrido.

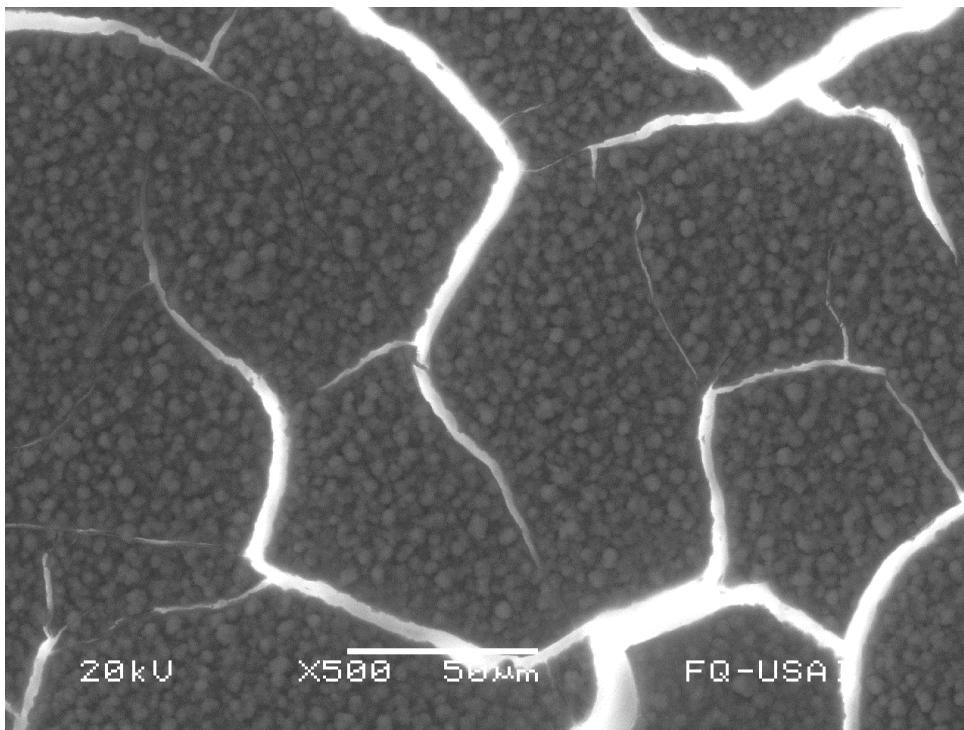
Al estudiar las películas en el mismo medio en el que fueron sintetizadas se obtiene el mismo comportamiento voltamperométrico que el observado durante la polimerización. En los tres casos, la película sintetizada en metanol tiene menor actividad electroquímica que las sintetizadas en acetonitrilo y en diclorometano

A partir de estos resultados es posible confirmar que el disolvente del medio electrolítico influye de manera importante en las características de las películas obtenidas confiriéndoles diferente solubilidad, y es muy probable que también afecte su conductividad y estabilidad.

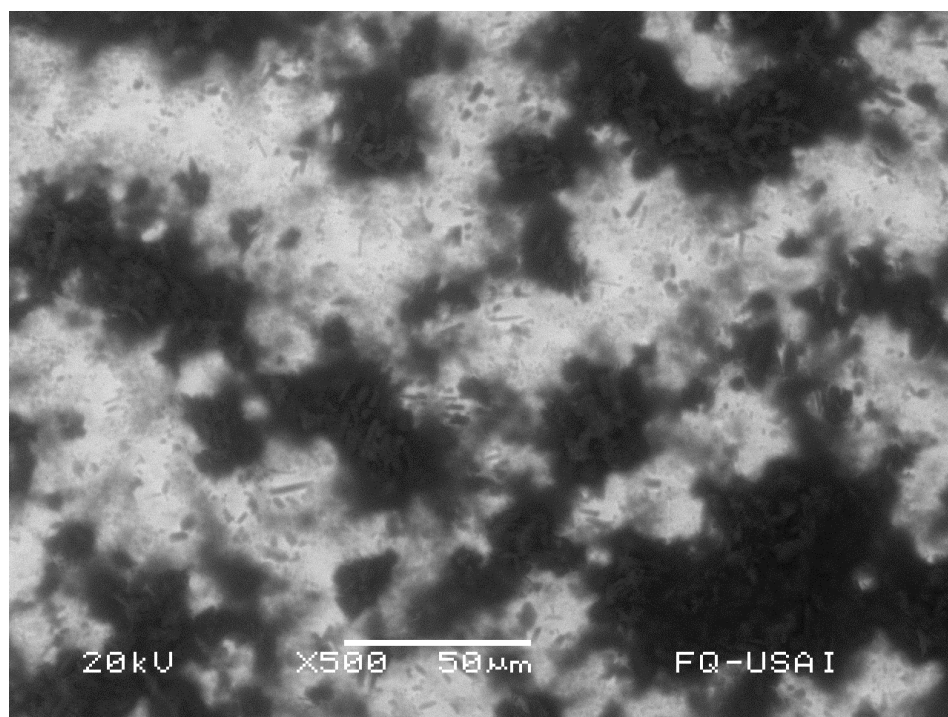
### *5.2.2 Microscopía electrónica de barrido*

La morfología de las películas sintetizadas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las microfotografías muestran que el medio electrolítico influye notablemente en la morfología de las películas.

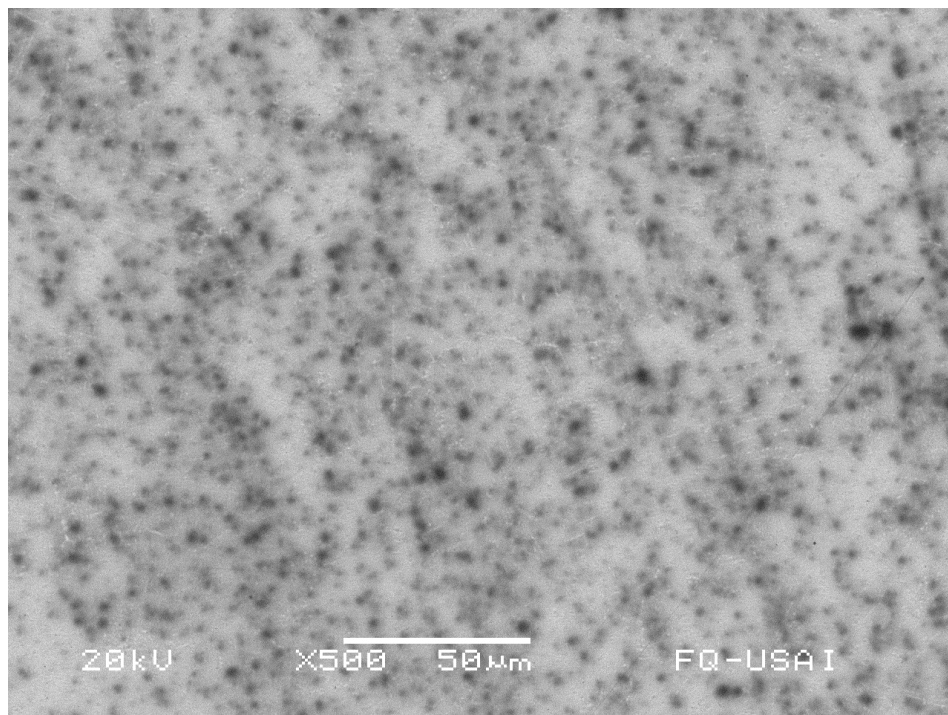
La película obtenida en metanol (**Figura 25**) muestra un crecimiento de tipo coliflor y, a pesar de las fracturas en la película, se puede observar que el depósito es compacto. Para un mismo número de barridos, las películas sintetizadas en diclorometano (**Figura 26**) y acetonitrilo (**Figura 27**) son mucho más porosas que la obtenida en metanol, los depósitos no son compactos ni uniformes y se observan grandes áreas del electrodo con un recubrimiento muy delgado. En el caso del acetonitrilo, este hecho se puede explicar por la solubilidad de la película en el medio.



**Figura 25.** Microfotografía por SEM del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{HClO}_4$  0.1 M/MeOH.



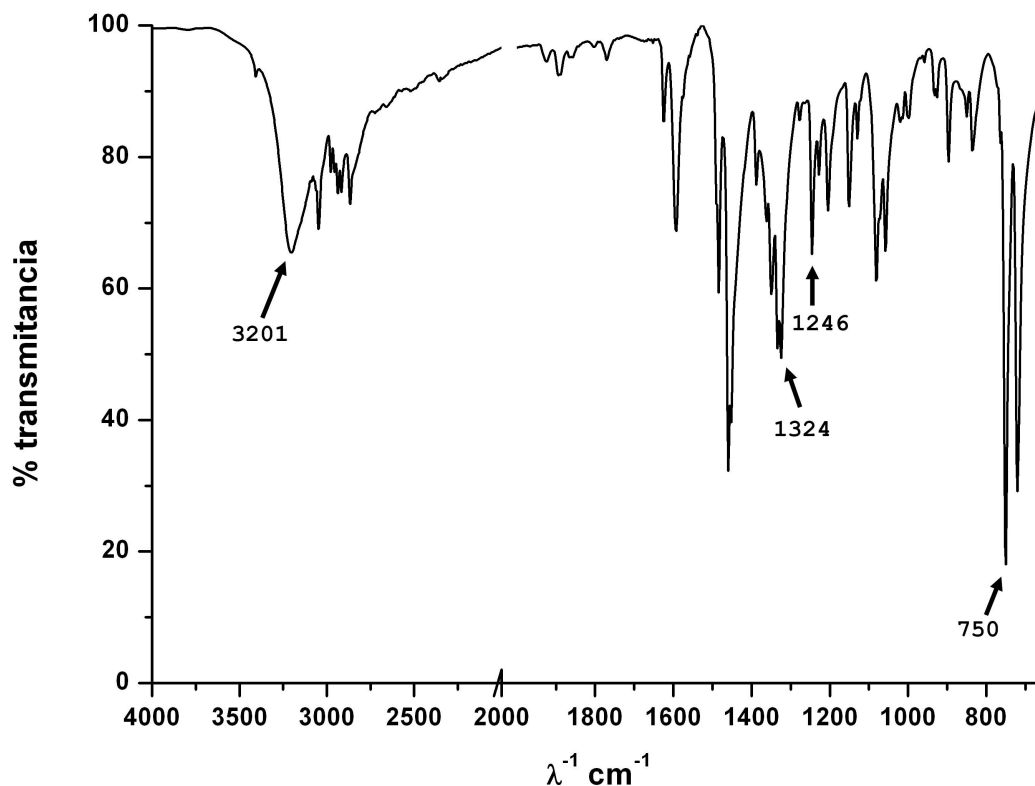
**Figura 26.** Microfotografía por SEM del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 27.** Microfotografía por SEM del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 5.2.3 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de IR del N-etanolcarbazol se realizó en pastilla de KBr. En la **Figura 28** se muestra el espectro obtenido. La vibración del enlace O–H, aparece en  $3201\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $3047\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de deformación de los enlaces C–H de los anillos aromáticos, mientras que las bandas en  $2937$  y  $2867\text{ cm}^{-1}$  corresponden al mismo tipo de vibraciones pero de los enlaces C–H de la cadena alifática; las bandas en  $1625$ ,  $1593$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de flexión de los enlaces C=C del anillo aromático. En  $1324\text{ cm}^{-1}$  es posible observar la vibración del enlace C–N. La banda intensa en  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación fuera del plano de 4 átomos de H adyacentes en un anillo aromático, es decir, el anillo es *o*-disustituido [29, 31-33].



**Figura 28.** Espectro de infrarrojo del monómero N-etanolcarbazol (pastilla de KBr).

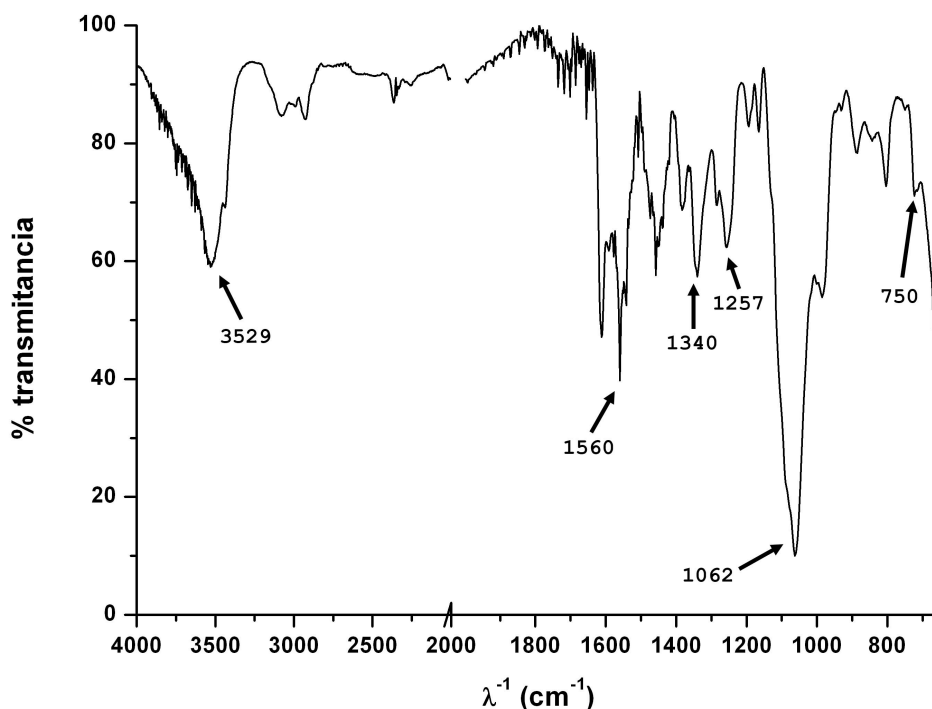
Los espectros de IR del poli(N-etanolcarbazol) se determinaron directamente de las películas depositadas sobre el electrodo de platino, utilizando un accesorio de reflectancia especular. Para los tres medios, se realizaron 7 barridos de potencial dejando la película en su estado dopado (oxidada). Las **Figuras 29, 30 y 31** muestran los espectros obtenidos para las películas poliméricas sintetizadas en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{MeOH}$ , respectivamente.

En comparación con el monómero, en las tres películas, la banda correspondiente al enlace O–H se encuentra desplazada a mayores frecuencias, alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . También se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones de los anillos aromáticos, alrededor de  $3075\text{ cm}^{-1}$  para los enlaces C–H y de  $1610$ ,  $1590$  y  $1455\text{ cm}^{-1}$  para C=C. El enlace C–H de las cadenas alifáticas produce una señal alrededor de  $2930\text{ cm}^{-1}$  que está presente en las tres películas.

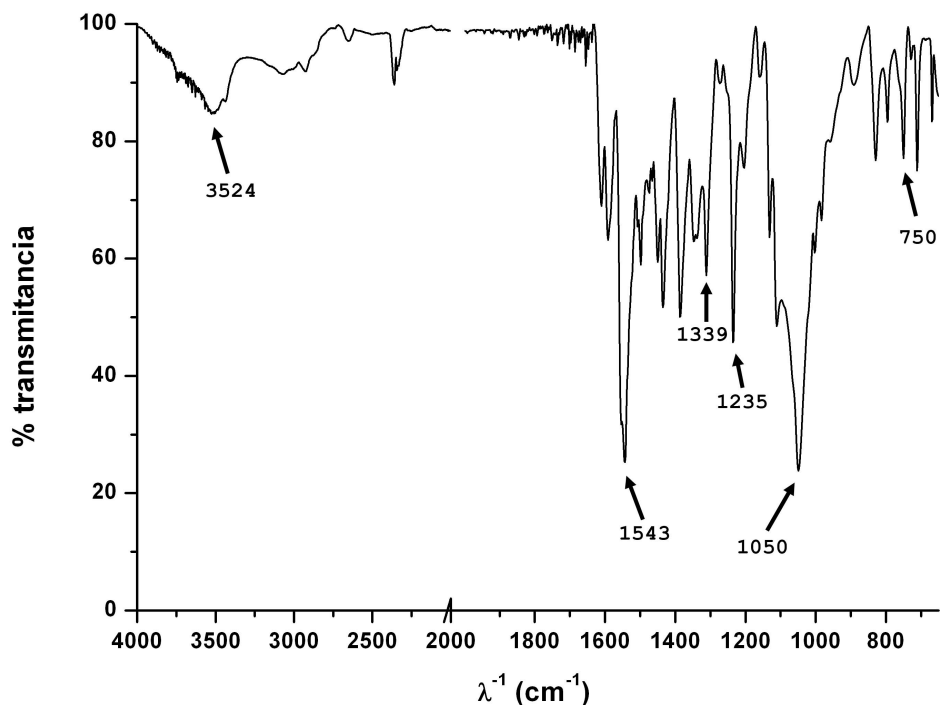
A diferencia del monómero, en las cadenas poliméricas oxidadas se encuentran dos diferentes tipos de enlace C–N, el enlace sencillo C–N, cuyas señales aparecen alrededor de 1345 y 1245  $\text{cm}^{-1}$ , y el enlace doble, C=N, al que se le asignan las bandas en 1560, 1543 y 1562  $\text{cm}^{-1}$  para las películas sintetizadas en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y MeOH, respectivamente [34].

Además de la banda correspondiente al enlace C=N, en los espectros del polímero aparece una nueva señal entre 1050 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , ésta se debe a la presencia del anión dopante  $\text{ClO}_4^-$  en la cadena polimérica [35]. Los espectros de las películas reducidas muestran una disminución en la intensidad de esta banda.

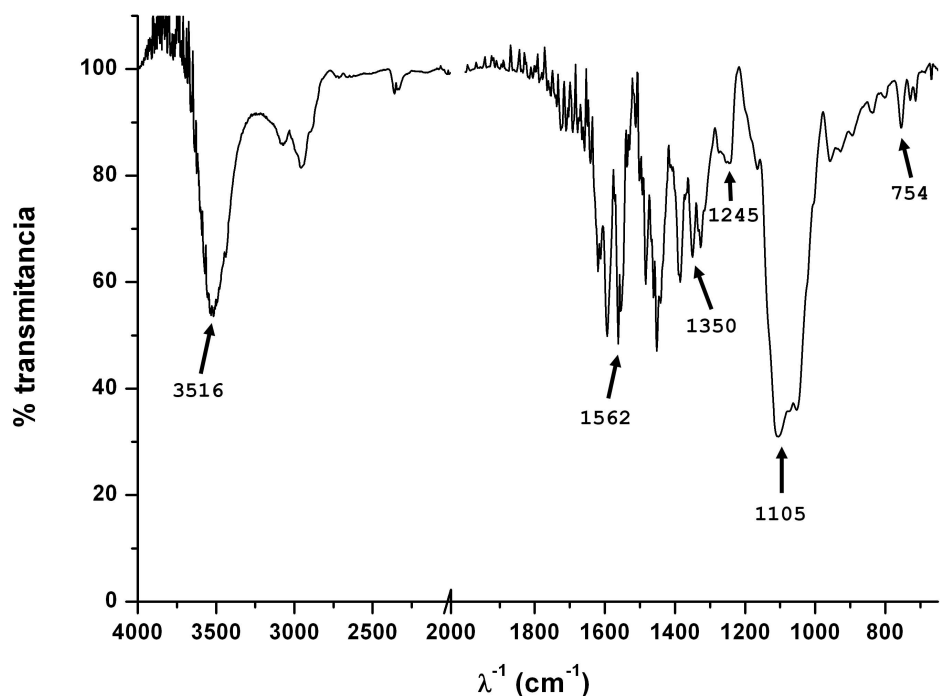
La disminución en la intensidad de la banda en 750  $\text{cm}^{-1}$  indica que la polimerización se llevó a cabo a través de los anillos del carbazol y que ahora los anillos aromáticos *o*-disustituídos se encuentran en una menor proporción (al final de las cadenas poliméricas) [33].



**Figura 29.** Espectro de infrarrojo del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura 30.** Espectro de infrarrojo del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

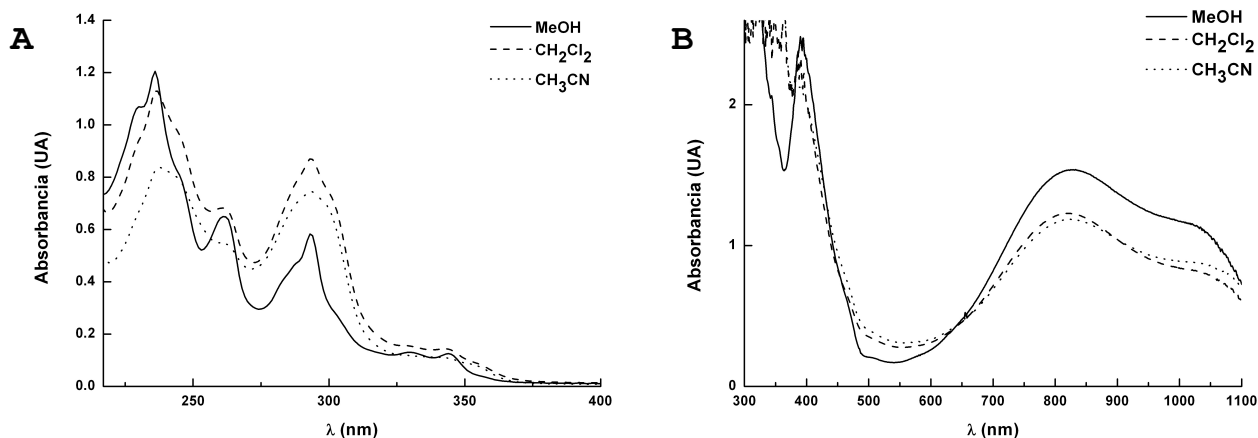


**Figura 31.** Espectro de infrarrojo del poli(N-etanolcarbazol) depositado sobre el electrodo de Pt. Película obtenida en  $\text{HClO}_4$  0.1 M/ $\text{MeOH}$ .

### 5.2.4 Espectroscopia de UV-vis

Las películas poliméricas son muy solubles en acetonitrilo y parcialmente solubles en EtOH, DMSO y THF. Se obtuvieron espectros de UV-vis en CH<sub>3</sub>CN de las películas oxidadas sintetizadas en los tres medios. En el intervalo de 200 a 400 nm (**Figura 32A**), observamos tres picos de absorción principales en 236, 262 y 294 nm además de un pico no muy bien definido cerca de 345 nm.

Entre 380 y 1100 nm (**Figura 32B**), podemos observar para los tres casos un pico en 390 nm y una banda muy ancha que va desde 650 hasta 1100 nm, la amplitud de esta señal, que corresponde a la formación de portadores de carga deslocalizados [33], implica una gran distribución en la masa molar de las películas poliméricas [36].



**Figura 32.** Espectro UV-vis. (**A y B**) en disolución (CH<sub>3</sub>CN) del poli(*N*-etanolcarbazol) sintetizado en Et<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> 0.1 M/CH<sub>3</sub>CN, Et<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> 0.1 M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y HClO<sub>4</sub> 0.1 M/MeOH.

### 5.2.5 Crecimiento potenciodinámico del poli(*N*-etanolcarbazol)

Con el fin de obtener el polímero en cantidades suficientes para su posterior caracterización por RMN-<sup>1</sup>H, se realizó el crecimiento potenciodinámico del polímero sobre una placa de platino ( $A= 1 \text{ cm}^2$ ).

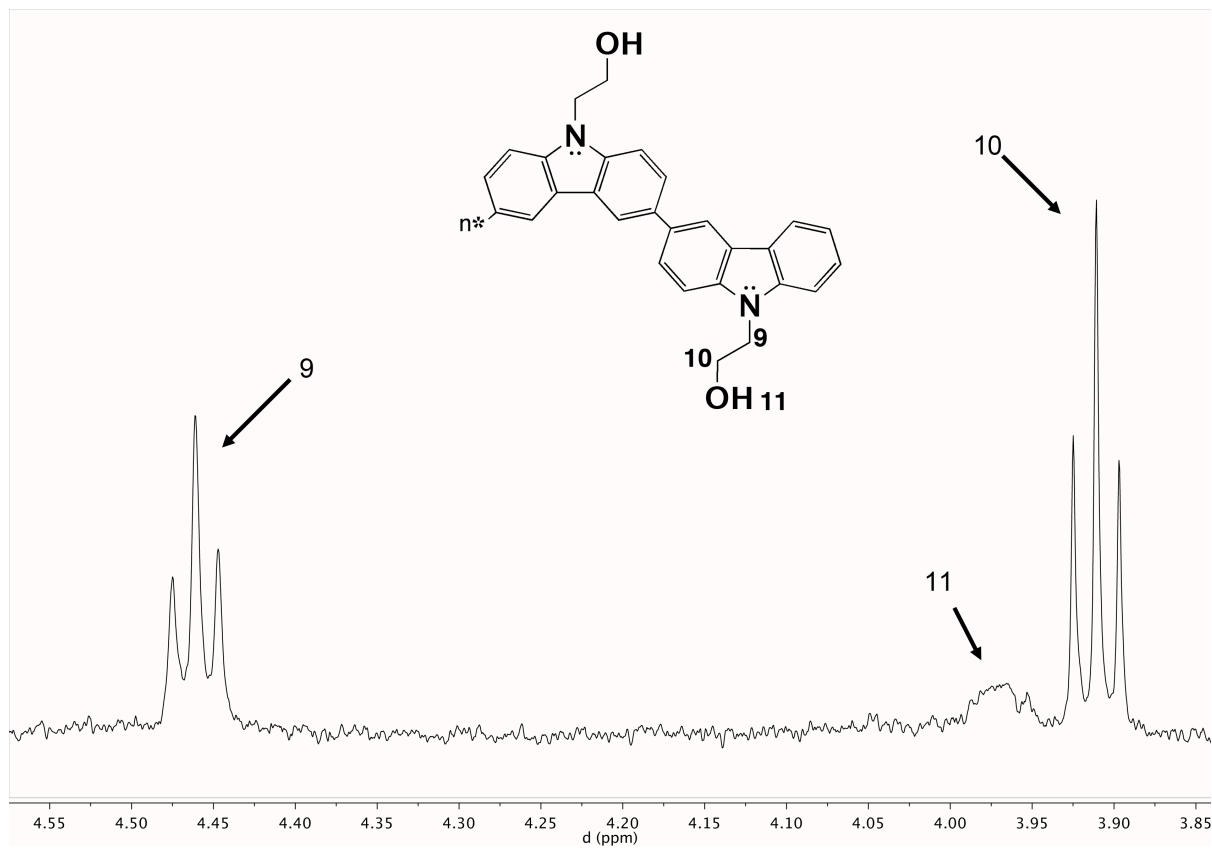


La polimerización se llevó a cabo únicamente en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El MeOH se descartó porque en este medio es probable que sólo se formen cadenas cortas, mientras que en el  $\text{CH}_3\text{CN}$  se disuelven las cadenas formadas.

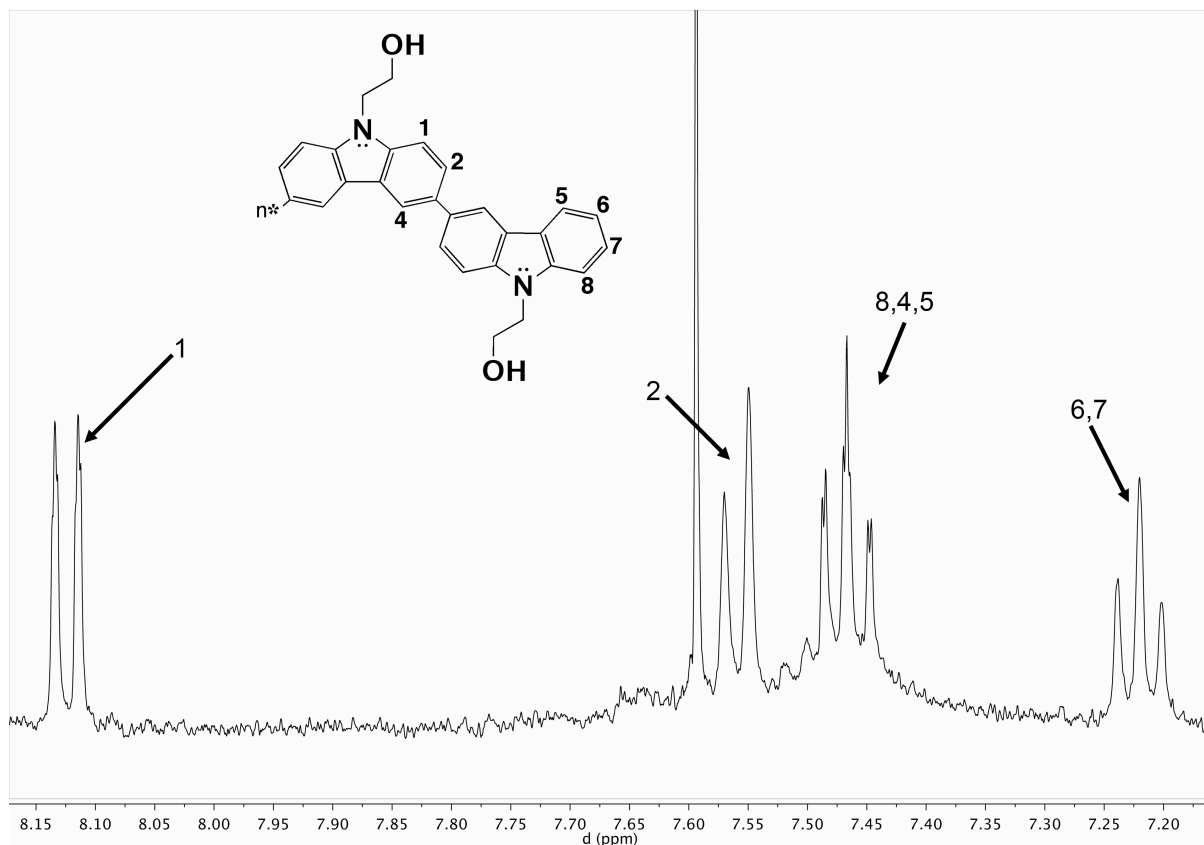
La concentración del monómero fue 15 mM, la velocidad de barrido 25 mV/s y se llevaron a cabo 50 barridos consecutivos; la polimerización se detuvo en el barrido 51 en un potencial en el que la película estuviera oxidada (0.8 V). La película depositada no se desprendió de la placa, por lo que fue necesario disolver al polímero en  $\text{CH}_3\text{CN}$ , el disolvente se eliminó por destilación al vacío y finalmente se obtuvo un polvo verde oscuro. El experimento se repitió en varias ocasiones para obtener la cantidad necesaria para la caracterización.

### 5.2.6 Espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$

El análisis detallado del espectro de RMN- $^1\text{H}$  unidimensional del poli(N-etanol carbazol) permitió establecer el patrón de sustitución en el núcleo aromático del carbazol. En el espectro se puede observar la presencia de un sistema ABX diagnóstico para un anillo aromático 1,2,4 trisustituido con  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) en 8.12 (H-1, d,  $J= 8.0$  Hz), 7.56 (H-2, d,  $J= 8.2$  Hz) y 7.46 (H-4, d,  $J= 2.4$  Hz). También se encuentran las señales de los hidrógenos presentes en el anillo aromático terminal de la cadena polimérica en  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) 7.22 (H-6, H-7, t, 8.4 Hz), 7.45 (H-5, dd, 2.0, 7.0 Hz) y 7.47 (H-8, dd,  $J= 2.0, 7.0$  Hz) (**Figura 33**). Las señales correspondientes a la cadena alifática del etanol se observan en  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) 4.46 (H-9, t) y 3.91 (H-10, t), mientras que la correspondiente al hidrógeno del grupo hidroxilo (H-11) aparece como una señal ancha alrededor de 3.97 ppm (**Figura 34**).



**Figura 33.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en CD<sub>3</sub>CN del poli(N-etanolcarbazol) sintetizado por barridos de potencial en Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0.1 M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Región del espectro correspondiente a los hidrógenos aromáticos.



**Figura 34.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$  del poli(N-etanolcarbazol) sintetizado por barridos de potencial en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Región del espectro correspondiente a los hidrógenos alifáticos.

Estos resultados confirman que la polimerización ocurre en la posición 3 del anillo de carbazol obteniéndose un polímero del tipo 3,6– y concuerdan con los resultados obtenidos por el cálculo teórico de la densidad de spin en el monómero.

Finalmente, es importante resaltar que la forma de las señales no es la esperada para un polímero ya que éstas son generalmente anchas y al observar señales tan definidas podemos inferir que las cadenas que se disuelven en acetonitrilo son muy cortas y que las cadenas con un peso molecular mayor no son solubles en este disolvente.

## 6. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis electroquímica de películas del poli(N-etanolcarbazol) en tres diferentes medios electrolíticos; a partir de los resultados obtenidos se establecieron las siguientes conclusiones:

- El comportamiento voltamperométrico del N-etanolcarbazol coincide con el de otros compuestos aromáticos, es decir, la oxidación del monómero para formar el radical catión es un proceso irreversible característico de un mecanismo ECE.
- En el medio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la formación del radical catión ocurre en un proceso cuasi-reversible, lo que indica que el radical catión es más estable en este medio que en acetonitrilo y metanol. La mayor estabilidad del radical catión se atribuyó al menor carácter nucleofílico del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- El N-etanolcarbazol presenta un segundo pico de oxidación después de la formación del radical catión. A diferencia de lo reportado por Ambrose *et al* [28], este proceso no se puede asociar a la oxidación de un dímero 9,9' ya que se trata de un derivado del carbazol N-sustituido. Probablemente, este pico anódico corresponde a procesos de sobreoxidación de la película polimérica, o bien a la oxidación de algún producto proveniente de reacciones entre el radical y algún componente del medio.
- El medio electrolítico influye en el potencial que se requiere para lograr la polimerización del N-etanolcarbazol. En  $\text{CH}_3\text{CN}$  requiere un  $E_\lambda$  0.4 V más positivo que el  $E_{pa}$ . Además, el polímero sintetizado es soluble en este disolvente, lo cual provoca que el depósito de la película no sea uniforme. En el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y el MeOH se logró el depósito de películas uniformes con un  $E_\lambda$  igual al  $E_{pa}$ .
- La caracterización voltamperométrica de las películas obtenidas muestra que cuando la síntesis del polímero se lleva a cabo en un disolvente con poco

carácter nucleofílico, como el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se obtienen películas con mayor estabilidad química y electroquímica.

- Durante el crecimiento de películas en el MeOH se observa la pasivación del electrodo. Basados en un estudio preliminar reciente realizado en nuestro laboratorio, en el cual se encontró que cuando la cantidad de MeOH disminuye la polimerización no se inhibe, se podría inferir que el MeOH está reaccionando de alguna manera con los radicales catión de la cadena en crecimiento, impidiendo la formación de cadenas conductoras de alto peso molecular.
- El estudio del comportamiento voltamperométrico de las películas en los tres medios muestra que el polímero es soluble en  $\text{CH}_3\text{CN}$  y que las películas son poco estables en MeOH y muy estables en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- La espectroscopia de IR, junto con la espectroscopía por RMN- $^1\text{H}$  y el cálculo teórico de la densidad de spin del monómero (DFT B3LYP 6-311G\*) indican que la polimerización se lleva a cabo en las posiciones C3 y C6 del anillo de carbazol.
- Finalmente, los espectros de IR confirman la presencia de un grupo hidroxilo libre, lo cual confirma que se logró obtener una película polimérica conductora funcionalizable que permitirá el desarrollo de electrodos modificados en futuras investigaciones.

## 7. PERSPECTIVAS

Con la finalidad de comprender mejor el comportamiento electroquímico de derivados del carbazol N-sustituidos, se requiere de un estudio más profundo para la elucidación completa del proceso electroquímico involucrado en la segunda onda de oxidación del monómero.

Para la caracterización completa del polímero es necesario determinar el peso molecular promedio y realizar un estudio comparativo de la conductividad de las películas poliméricas mediante espectroscopia de impedancia; además de analizar mediante SEM como cambia la morfología de las películas sintetizadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  al aumentar el número de barridos durante la polimerización.

En un estudio preliminar, en el que se disminuyó la concentración de MeOH en el medio electrolítico ( $\text{HClO}_4$  0.1 M/MeOH, 30/70), se encontró que la polimerización del N-etanolcarbazol no se inhibe en los primeros 20 ciclos de polimerización, por lo que es importante estudiar la influencia de la concentración de metanol en el proceso de polimerización. Estudios posteriores de RMN nos ayudarán a determinar si de alguna manera el disolvente está reaccionando con la cadena polimérica en crecimiento.

Al haber sintetizado un polímero conductor funcionalizable, depositado sobre la superficie de un electrodo, será posible la fabricación de un sensor químico o biológico que permita detectar y estudiar el comportamiento de compuestos electroactivos. Para lograr este objetivo, se pretende incorporar a la red polimérica, a través de un enlace tipo éster, un dendrímero que permitirá la unión con la enzima polifenoloxidasas.

## 8. REFERENCIAS

- [1] A.G. MacDiarmid, *Reviews of Modern Physics*, 73 (2001) 701.
- [2] E. Riande, R. Diaz Calleja, *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker Inc., 2004.
- [3] A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125 (2001) 23.
- [4] A.D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology* . Online corrected version (2006), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [5] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2403.
- [6] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics*, 17 (2002) 345.
- [7] B.D. Malhotra, A. Chaubey, S.P. Singh, *Analytica Chimica Acta*, 578 (2006) 59.
- [8] N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 876.
- [9] D. Kumar, R.C. Sharma, *European Polymer Journal*, 34 (1998) 1053.
- [10] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta*, 614 (2008) 1.
- [11] J.E. Frommer, R.R. Chance, *Electrically conductive polymers*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, 1986, p. 462.
- [12] G. Odian, *Principles of Polimerization*, Wiley Interscience, New York, 2004.
- [13] J.M. Reyna González, *Influencia del nivel de acidez en la electropolimerización del N-vinilcarbazol: estudio electroquímico y caracterización*

del poli(3,6-N-vinilcarbazol), Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2006.

- [14] X. Zhang, J.P. Bell, M. Narkis, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (1996) 1303.
- [15] J. Simonet, J. Rault-Berthelot, *Progress in Solid State Chemistry*, 21 (1991) 1.
- [16] D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1995.
- [17] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Oxford, 2007.
- [18] S. Biallozor, A. Kupniewska, *Synthetic Metals*, 155 (2005) 443.
- [19] R.J. Waltman, J. Bargon, *Canadian Journal of Chemistry*, 64 (1986) 76.
- [20] C.I. Palomar Olguín, Preparación y caracterización de películas de pirenos sustituidos y sus propiedades electroquímicas, espectroscópicas y térmicas, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.
- [21] B. Adhikari, S. Majumdar, *Progress in Polymer Science*, 29 (2004) 699.
- [22] L. Akcelrud, *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 875.
- [23] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics*, 61 (1999) 173.
- [24] J.W. Schultze, H. Karabulut, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1739.
- [25] J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 761.
- [26] J.V. Grazulevicius, P. Strohmriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 1297.
- [27] S. Cattarin, G. Mengoli, M.M. Musiani, B. Schreck, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 246 (1988) 87.



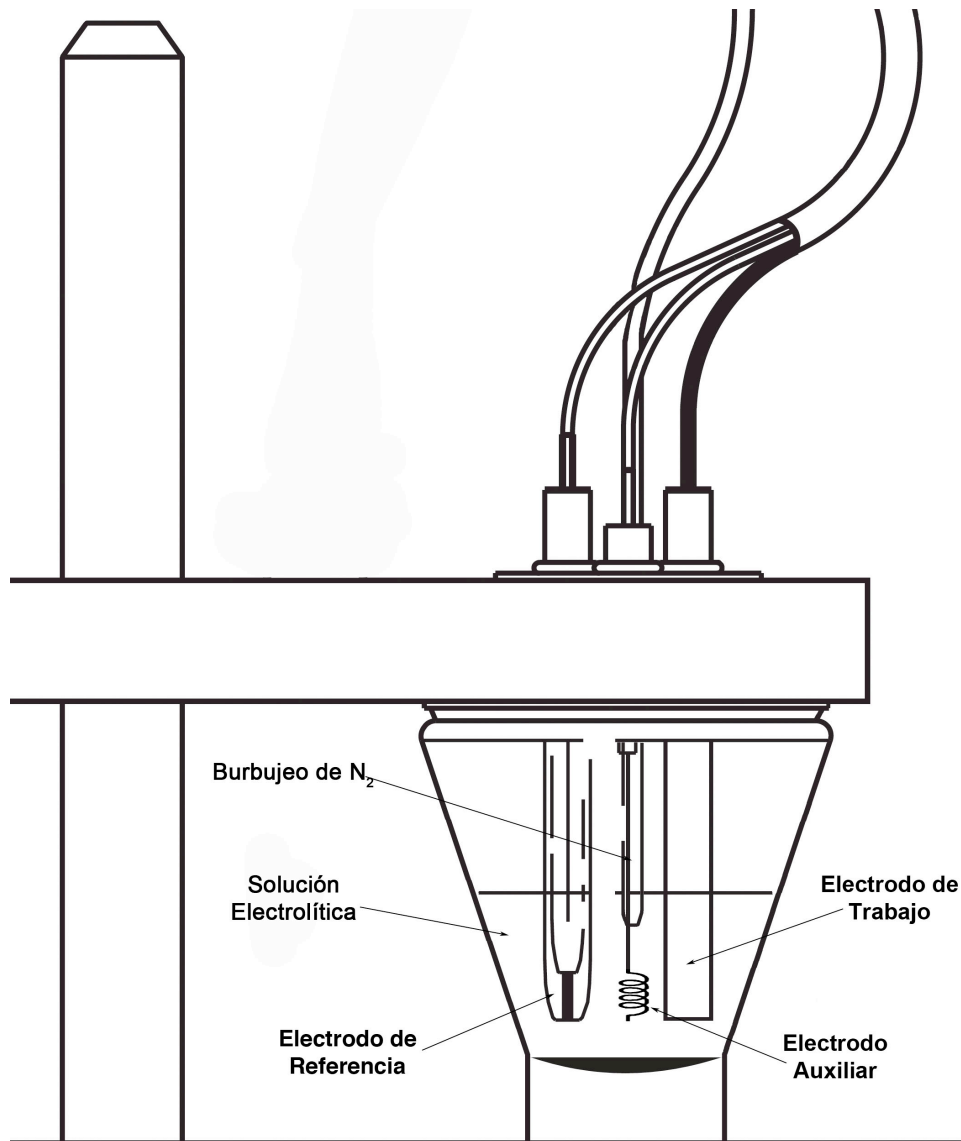
- [28] J.F. Ambrose, R.F. Nelson, *Journal of The Electrochemical Society*, 115 (1968) 1159.
- [29] E.A. Parlak, A.S. Sarac, M. Serantoni, J. Bobacka, *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (2009) 136.
- [30] T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov, *Russian Chemical Reviews*, 66 (1997) 443.
- [31] Z. Wei, J. Xu, G. Nie, Y. Du, S. Pu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589 (2006) 112.
- [32] K. Nakanishi, *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo Company Ltd, Tokio, 1964.
- [33] A.S. Sarac, M. Ates, E.A. Parlak, E.F. Turcu, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) D283.
- [34] Z.P. Zhang, B.K. Jin, Y.P. Tian, S.J. Wang, *Chinese Chemical Letters*, 16 (2005) 1621.
- [35] Y. Li, J. Yang, J. Xu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 399 (1995) 79.
- [36] H.-M. Miao, H.-L. Zhang, J.-K. Xu, C.-L. Fan, B. Dong, L.-Q. Zeng, F. Zhao, *Chinese Journal of Chemistry*, 26 (2008) 1922.
- [37] D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen, M.J. Kelly, *Journal of Chemical Education*, 60 (1983) 290.
- [38] J.T. Maloy, *Journal of Chemical Education*, 60 (1983) 285.
- [39] A.J. Bard, L.R. Faulner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2000.
- [40] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Journal of Chemical Education*, 60 (1983) 702.

## ANEXO I

### Voltamperometría cíclica

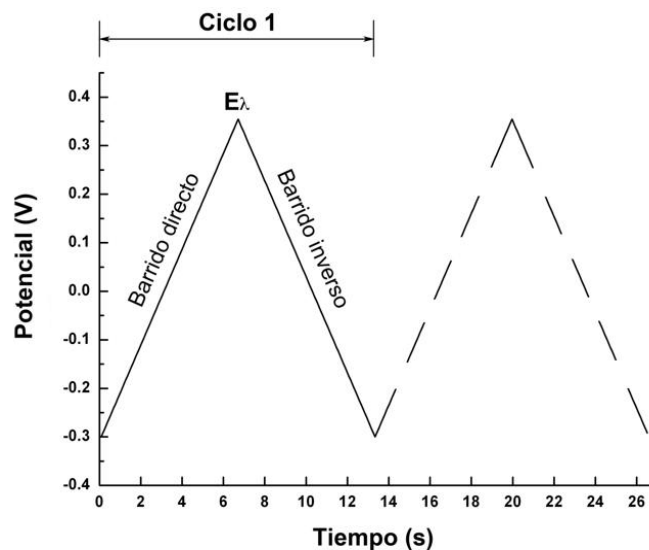
La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica versátil que permite estudiar especies electroactivas. Este análisis es generalmente el primer paso al realizar un estudio electroquímico de algún compuesto orgánico o inorgánico [37]. La técnica consiste en la variación del potencial en un electrodo de trabajo estacionario desde un potencial en el que no ocurren reacciones electroquímicas, hacia un potencial en el que la especie en estudio se oxida o se reduce, y medir la corriente resultante.

El experimento se realiza en una celda de tres electrodos, electrodo de trabajo, de referencia y auxiliar (**Figura 35**), con una disolución que contiene al analito y una sal inerte (electrolito soporte). La concentración del electrolito soporte es siempre mucho mayor que la del analito, lo cual impide el movimiento de especies por migración, y dado que el experimento se realiza en una solución no agitada, el único modo de transporte del analito hacia la superficie del electrodo es la difusión.



**Figura 35.** Esquema de una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos.

El potencial aplicado al electrodo de trabajo, respecto al electrodo de referencia, se varía linealmente con el tiempo desde un valor inicial  $E_i$ , hasta un valor predeterminado  $E_\lambda$ , en el que se invierte la dirección del barrido para regresar al potencial inicial (**Figura 36**); comúnmente, un ciclo puede durar desde 1 ms hasta 100 s, dependiendo de la velocidad de barrido y del intervalo de potencial en el que se trabaje.

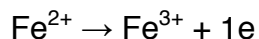


**Figura 36.** Pulso triangular aplicado en cada ciclo.

Como respuesta al potencial aplicado en el electrodo de trabajo, se genera una corriente. Al realizar un experimento de voltamperometría cíclica se obtiene una gráfica de corriente en función del potencial, la cual se conoce como voltamperograma (**Figura 37**). Esta curva proporciona información cualitativa y cuantitativa para un análisis químico, además es útil para determinar parámetros termodinámicos y cinéticos de un sistema electroquímico [38].

Los parámetros más importantes de un voltamperograma son el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) y de pico catódico ( $E_{pc}$ ), y la corriente de pico anódico y catódico ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  respectivamente). Los valores de  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  indican la cantidad de energía requerida para oxidar y reducir al analito. La relación de la corriente de pico anódico y de pico catódico,  $i_{pa}/i_{pc}$ , y la separación entre los potenciales de pico anódico y catódico,  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ , proporcionan una medida del grado de reversibilidad del sistema. Para sistemas reversibles, la relación  $i_{pa}/i_{pc} = 1$  y  $\Delta E = 59 \text{ mV}/n$ , donde  $n$  corresponde al número de electrones transferidos [39]. La corriente de pico es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo y al número de electrones transferidos.

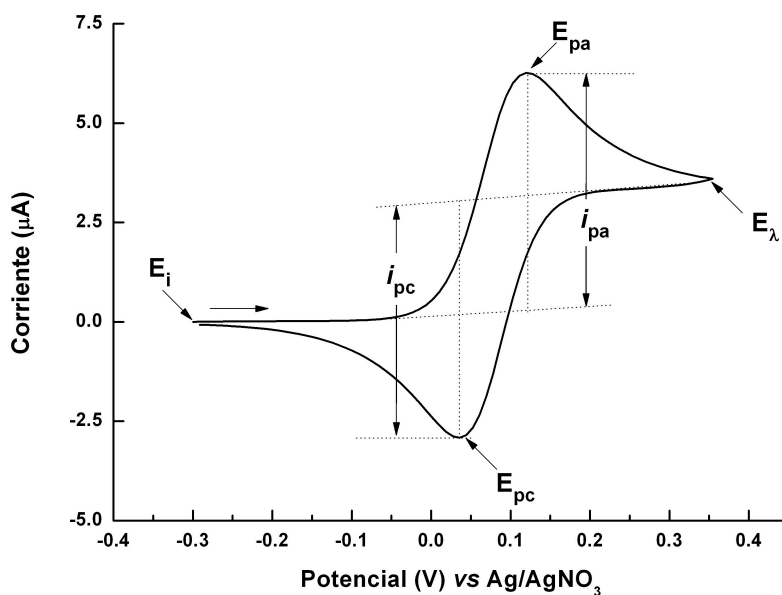
En la **Figura 37** se muestra un voltamperograma cíclico típico de una reacción reversible (sistema ferroceno/ferricinio). El barrido inicia en sentido positivo (barrido directo). Cuando el potencial es suficientemente positivo para oxidar a la especie  $\text{Fe}^{2+}$  se genera una corriente anódica correspondiente al proceso:



La corriente crece rápidamente, llega a un máximo y cae debido a que la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en la superficie del electrodo disminuye hasta llegar a cero. Después se invierte el potencial hacia valores negativos para hacer el barrido inverso; el potencial sigue siendo lo bastante positivo para oxidar al  $\text{Fe}^{2+}$  por lo que continúa habiendo corriente anódica; cuando el electrodo se convierte en un reductor suficientemente fuerte, el  $\text{Fe}^{3+}$  formado sobre la superficie del electrodo es reducido nuevamente:



Este proceso de reducción se caracteriza por la presencia de una corriente catódica; la forma de este pico se explica de la misma manera que la del pico anódico.



**Figura 37.** Voltamperograma cíclico del sistema ferroceno/ferricinio en  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0.1 M/  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Velocidad de barrido 0.1 V/s ( $E_{\text{ref}}$  Ag/AgNO<sub>3</sub>).

La zona cercana a la superficie del electrodo se conoce como la capa de difusión de Nernst. En ésta, el perfil de concentraciones de la especie oxidada,  $\text{Fe}^{3+}$ , y la reducida,  $\text{Fe}^{2+}$ , va cambiando conforme se modifica el potencial; la concentración de las especies se mantiene uniforme en el seno de la solución. Además, como el experimento se lleva a cabo en una solución no agitada y utilizando un electrolito soporte, la difusión de la especie electroactiva es el único modo de transporte de masa. De acuerdo a estas consideraciones, la corriente  $i$  se puede determinar con la ecuación:

$$i(t) = nFAD \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0}$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $C$  es la concentración de la especie electroactiva [40].

Uno de los aspectos más importantes de esta técnica es que en el barrido directo se llevan a cabo una o más reacciones electroquímicas, y los intermediarios o productos formados se pueden detectar en el barrido inverso o en barridos subsecuentes.