

Tesis Doctoral

Llaves moleculares como herramienta analítica

Raffa, Diego L.

2004

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Raffa, Diego L.. (2004). Llaves moleculares como herramienta analítica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3701_Raffa

Cita tipo Chicago:

Raffa, Diego L.. "Llaves moleculares como herramienta analítica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3701_Raffa

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

“Llaves Moleculares Como Herramienta
Analítica”

por Diego L. Raffa

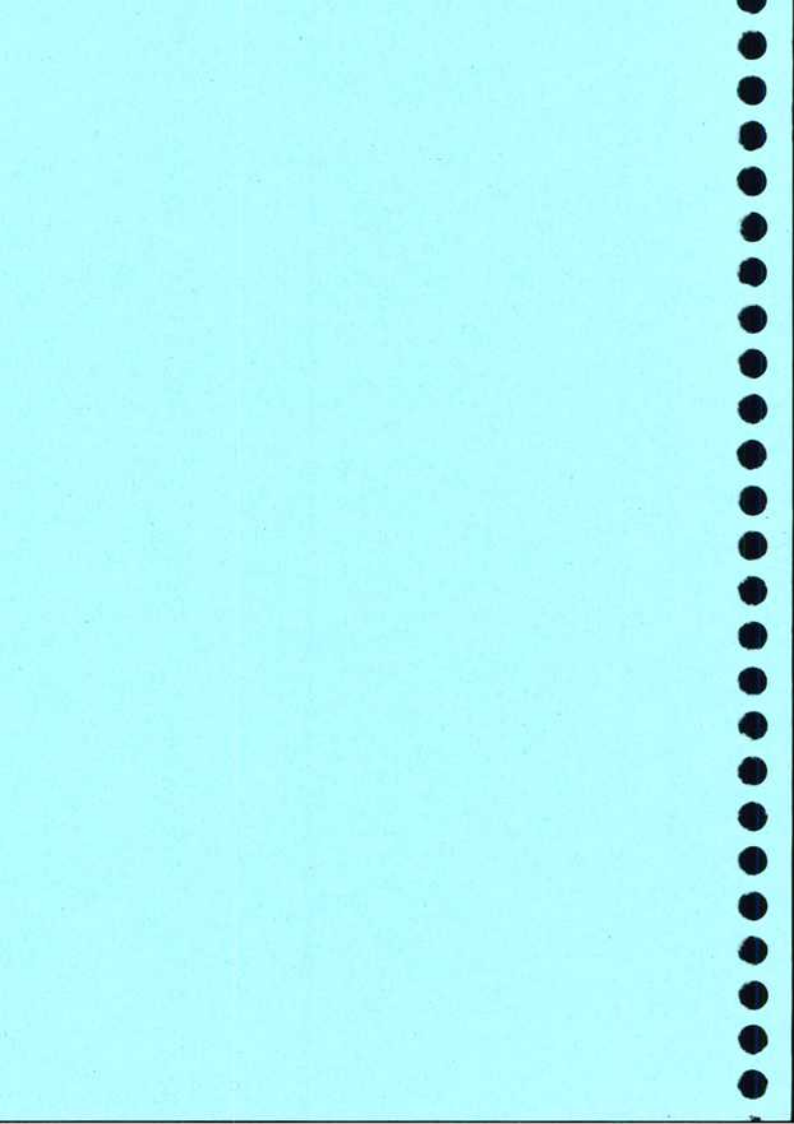
Tesis para optar al Título de Doctor de la
Universidad de Buenos Aires

Director de Tesis: Dr. Fernando Battaglini

INQUIMAE-Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química Física.

2004

№ 3701.



A Mariana
A mis padres y hermanos

**“Debes amar el tiempo de los intentos,
Debes amar la hora que nunca brilla.
Y si no, no pretendas tocar lo cierto.
Solo el amor, alumbra lo que perdura,
Solo el amor engendra la maravilla...”**

Silvio Rodríguez

Agradecimientos institucionales:

A FOMECA, por el apoyo económico (2 años de beca).

A CONICET, por los años de beca restantes.

A la Fundación Antorchas por la financiación de mis viajes a Canadá, donde recolecté parte de los datos de esta tesis.

Al INQUIMAE por darme el lugar de trabajo.

Al toda la gente del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física por enseñarme tanto (aunque no todo bueno).

Agradecimientos personales:

Al Dr. Fernando Battaglini por su apertura que me permitió trabajar con él casi sin conocerlo y por ser un hombre honesto.

A Graciela por todo lo compartido.

A Eduardo, Marcelo, Doris, Alejandro, Cecilia, Ana, Horacio y todos los que hicieron que fuera una riqueza estar acá.

A Adrián, Nano y el resto del grupo de Darío que me ayudó mucho.

A la gente con la que compartí docencia (Martín Negri, Roberto Candal, Virginia Diz, etc) y a los alumnos que perdonaron mis fallas.

A toda la gente que saluda por el pasillo, a mis docentes y formadores.

A mis padres, que siempre estuvieron.

A Mariana, por quien hago todo.

A mis amigos.

A Dios...

Resumen

Los polímeros conductores son ampliamente utilizados para diversas aplicaciones. Entre ellas se destaca la fabricación de sensores químicos. Se han desarrollado diversos sensores a base de polianilina para la detección de varias moléculas como NADH, H₂O₂, glucosa y ácido ascórbico. Estos sensores tienen grandes ventajas como que permiten detectar bajas concentraciones de analito midiendo corrientes relativamente altas. Son estables y permiten el reuso. Por otro lado también poseen algunas limitaciones como la dificultad de derivatizar polianilina para lograr sistemas integrados en los que todos los reactivos necesarios estén unidos covalentemente a la superficie del electrodo. Otra limitación importantísima es el hecho de que la polianilina necesita pH ácido para experimentar sus transiciones de estado de oxidación con los consiguientes cambios de conductividad. Esto limita el uso de sensores a base de polianilina a pHs menores que 5.

En esta tesis se presentan enfoques que apuntan a resolver estos problemas inherentes a la química de la polianilina y de esta manera desarrollar sensores que puedan sobreponerse a estas limitaciones. Se presenta un método de síntesis de un copolímero de anilina y *o*-aminobencilamina (ABA) que posee un comportamiento redox y de conductividad muy similar al de la polianilina, pero cuenta con grupos amino disponibles para practicar reacciones químicas que permitan derivatizar el polímero. Se demuestra que la derivatización del copolímero con ferroceno aldehído no cambia demasiado su conductividad. Asimismo se presenta una caracterización físico química de los diversos copolímeros obtenidos a partir de distintas proporciones de ABA y anilina en una solución por FTIR, XPS y voltametría cíclica.

En cuanto al problema del pH, se presenta un método sencillo y rápido que consiste en una reacción en fase heterogénea entre la polianilina y propano sulfonato puro que da como resultado un derivado de polianilina que posee alrededor del 30 % de los átomos de N sustituidos con un grupo propilsulfonato (PSPANI). Este polímero posee una conductividad 3 órdenes de magnitud mayor que la polianilina a pH neutro.

Finalmente, se desarrolló un sensor a base de PSPANI que permitió detectar concentraciones de H_2O_2 tan bajas como $10 \mu\text{M}$. Por último, se analizan los alcances de este nuevo copolímero para la determinación de otros analitos.

Palabras clave: sensores; transistores moleculares; transistores enzimáticos; propano sultona; peroxidasa de rábano picante (HRP); microperoxidasa MP-11; polianilina; *o*-aminobencilamina.

Abstract

Conductive polymers are widely used for different applications. Among them, manufacture of chemical sensors stands out. Many sensors using polyaniline have been developed for the detection of several molecules like NADH, H₂O₂, glucose and ascorbic acid. These sensors have great advantages like allowing the detection of low concentrations of analyte measuring relatively high currents. They are stable and they allow reuse. On the other hand also they have some limitations like the difficulty of derivatizing polyaniline to obtain integrated systems in which all the necessary reagents are covalently bound to the surface of the electrode. Another important limitation is the fact that polyaniline needs acid pH to yield its transitions of oxidation state with the consequent changes of conductivity. This limits the use of sensors based on polyaniline to pHs lower than 5.

In this thesis approaches that aim to solve these problems, which are inherent to the chemistry of the polyaniline, are presented. Ways to develop sensors that can overtake these limitations are reported. A method for the synthesis of a copolymer of aniline and *o*-aminobenzylamine (ABA) is reported. This copolymer, named poly(ABAaniline) has a redox behavior and a conductivity which are very similar those of polyaniline, but contains amino groups available for chemical reactions of derivatization of the polymer. It is demonstrated that derivatization of the copolymer with ferrocene aldehyde does not change much its conductivity. Also a physico-chemical characterization of diverse copolymers obtained from different proportions of ABA and aniline in a solution by FTIR, XPS and cyclical voltametry is presented.

Concerning the problem of pH, a simple and fast method for substituting around a 30 % of N atoms with a propylsulfonate group is reported. It consists of a reaction in heterogenous phase between the polyaniline and neat propane sultone that yields the polyaniline derivative (PSPANI). This polymer has a conductivity which is 3 orders of magnitude greater than the polyaniline at neutral pH. Finally, a sensor with PSPANI was developed that allowed the detection of concentrations of H₂O₂ as low as 10 μM. Finally, the potential of this new copolymer for the determination of other analytes is analyzed.

Keywords: sensors; molecular transistors; enzymatic transistors; propane sultone; horseradish peroxidase (HRP); microperoxidase MP-11; polyaniline; *o*-aminobenzylamine.

Abreviaturas más utilizadas

UHV: ultra alto vacío

XPS: espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

ABA: *o*-aminobencilamina

PANI: polianilina

PSPANI: (propil sulfonato) polianilina

Fe(Cp)₂: Ferroceno

bpy: 2, 2' bipyridina

HRP: peroxidasa de rábano picante

MP-11: microperoxidasa de 11 aminoácidos

GOx: glucosa oxidasa

E_{drain}: potencial de drenaje (este término se utilizará en ambos idiomas)

E_{gate}: potencial de compuerta (este término se utilizará en ambos idiomas)

i_{drain}: corriente de drenaje (este término se utilizará en ambos idiomas)

(red): forma reducida de la molécula

(ox): forma oxidada de la molécula

FET: transistor de efecto de campo

HF: cálculo por método de Hartree-Fock

DFT: cálculo por método de Teoría de los Funcionales de la Densidad

1. ESTADO DEL CONOCIMIENTO	17
1.1. Introducción	19
1.2. Polianilina	20
1.3. Polianilina como herramienta analítica	22
Bibliografía	28
2. MATERIALES Y MÉTODOS.	29
2.1. Condiciones Experimentales	31
2.1.1. Materiales	31
2.1.2. Equipamiento	31
2.1.3. Electrosíntesis de PANI	32
2.1.4. Electrosíntesis de copolímeros de anilina y <i>o</i> -aminobencilamina	33
2.1.5. Derivatización de aminos primarios con ferroceno aldehído	33
2.1.6. Derivatización de aminos primarios con ácidos carboxílicos (acoplamiento carboxilo-amino)	33
2.1.7. Derivatización de polianilina con sultonas	33
2.1.8. Modificación con Peroxidasas	34
2.1.9. Determinación de peróxido de hidrógeno	34
2.2. Descripción de los fundamentos de las técnicas utilizadas	35
2.2.1. Voltametría cíclica	35
2.2.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	36
2.2.3. Espectrometría infrarroja (FTIR)	38
Bibliografía	39
3. CONSTRUCCIÓN DE ELECTRÓDOS Y MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.	41
3.1. Introducción.	43
3.2. Polianilina como compuerta de un transistor	46
3.3. Construcción de microelectrodos de bandas	48
3.4. Medidas de conductividad sobre los electrodos de bandas	49
Bibliografía	52
4. INTRODUCCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	53
4.1. Introducción	55
4.2. Polimerización de aminobencilamina	57
4.3. Copolimerización de anilina y ABA	59
4.4. Características conductoras del copolímero	63
4.5. Comportamiento frente a la variación del pH	66
4.6. Caracterización fisico-química del copolímero	67
4.6.1. Caracterización del copolímero por espectroscopia infrarroja	67
4.6.2. Caracterización del copolímero por XPS	70
4.7. Otras modificaciones	76
4.8. Conclusiones	78

Bibliografía	79
5. COPOLÍMEROS SINTETIZADOS A PARTIR DE DIFERENTES PROPORCIONES ABA:ANILINA	81
5.1. Introducción.	83
5.2. Polimerización de distintas proporciones ABA:anilina	84
5.3. Modelado Computacional	89
Bibliografía	97
6. COPOLÍMERO DE N-(3-PROPILSULFONATO) ANILINA Y ANILINA	99
6.1. Introducción.	101
6.2. Modificación de polianilina con propano-sulfona	102
6.3. Experimentos sobre microelectrodos de bandas	105
6.4. Resistencia en función del pH	108
6.5. Caracterización por XPS	109
6.6. Construcción de sensores para la detección de peróxido de hidrógeno	118
6.6.1. Sensores basados en peroxidasa de rábano picante (HRP)	118
6.6.1.1. Parámetros analíticos	120
6.6.2. Sensores basados en microperoxidasa MP-11	122
6.7. Estudio de cinética de comunicación enzima-PSPANI	126
6.8. Otras enzimas	126
6.9. Sensor para ácido ascórbico sin enzimas	128
6.10. Discusión	131
Bibliografía	134
7. CONCLUSIONES GENERALES.	135
Bibliografía	141

Capítulo 1

Estado del conocimiento

- 1.1. Introducción**
 - 1.2. Polianilina**
 - 1.3. Polianilina como herramienta analítica**
- Bibliografía**

Capítulo 1

Estado del Conocimiento

1.1. Introducción

En los últimos años, se publicaron numerosos trabajos en los cuales se estudiaban las características especiales de varios polímeros en cuanto a su capacidad de conducir la corriente eléctrica. En el año 2000, Alan MacDiarmid y otros, ganaron el Premio Nobel de Química por el descubrimiento de polímeros conductores. Los polímeros conductores son capaces de conducir la corriente eléctrica, característica que estamos acostumbrados a ver en los metales pero no en “plásticos”. Muchos de ellos poseen actividad electroquímica y estados de oxidación definidos. Ejemplos de estos polímeros son: polipirrol, polianilina, politiofeno, poliacetileno. La explicación de la existencia de la conductividad en polímeros es bastante diferente a la correspondiente a los metales. En el caso de polímeros como polianilina o polipirrol no solo debe explicarse su alta conductividad, sino también los dramáticos cambios que experimenta la misma cuando cambian el estado de oxidación. Entre los modelos de conductividad que se encuentran en la literatura, se distinguen unos enfocados predominantemente desde el punto de vista físico [1] y otros desde el punto de vista químico [15]. En los primeros, se encuentran explicaciones que derivan de cálculos o mediciones de propiedades espectroscópicas de un determinado polímero. Lo que no resulta fácil es predecir con estos modelos la variación de la conductividad y de otras propiedades en la medida que se efectúen modificaciones en la estructura química del polímero. En los modelos químicos, a su vez, se trata de explicar el movimiento de cargas a través de las cadenas de polímeros mediante estructuras de resonancia, estudiar los efectos de atracción o repulsión de electrones de los grupos funcionales y otros procedimientos comunes. Con estos modelos es más fácil hacer predicciones del comportamiento de derivados, si bien se cometen errores ya que existen muchos factores que no son tenidos en cuenta.

Lo mismo es válido para el comportamiento semiconductor, que consiste en la variación categórica de la conductividad del polímero al variar características químicas

como su estado de oxidación (potencial del medio en que se encuentra), grado de protonación (pH del medio), factores estéricos, etc. La elaboración de modelos que lo expliquen es dificultosa ya que la conductividad de los polímeros conductores depende de muchos factores difíciles de controlar. Un ejemplo lo constituyen las heterogeneidades existentes, en todo tipo de polímero, que en este caso afectan la conductividad del mismo. También existe una dependencia con la longitud de cadena, la morfología, el grado de cristalinidad, el método de polimerización, etc.

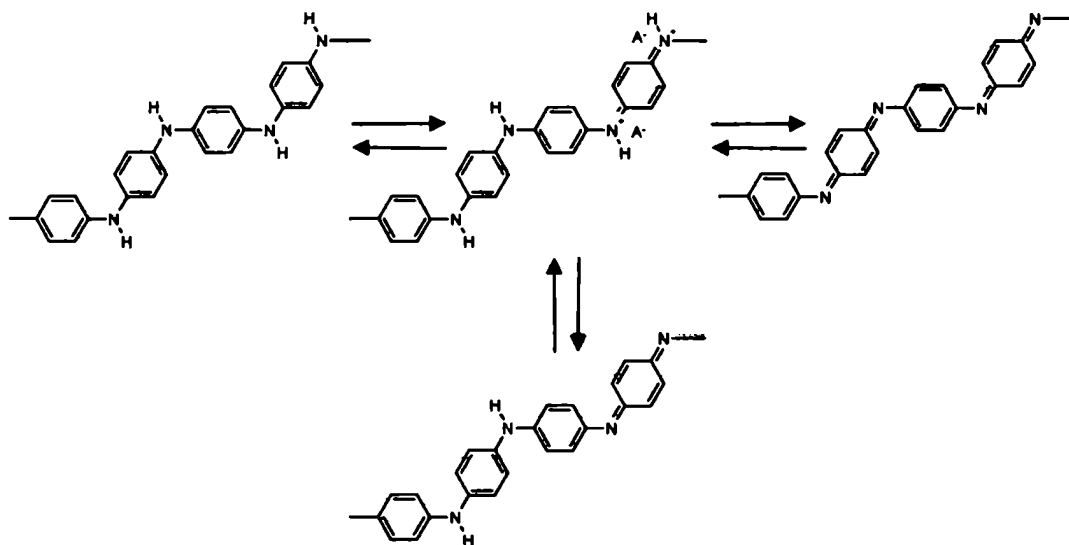
Los polímeros conductores no despertaron interés solamente como fenómeno físico-químico, sino que principalmente se los empezó a estudiar por sus potenciales aplicaciones. Hasta el momento fueron utilizados, entre otras cosas, para recubrimientos [2], baterías [3], transistores moleculares [16], sensores químicos [4], etc. Todas estas aplicaciones requirieron un estudio más detallado de las características de los polímeros para entender mejor su comportamiento y mejorar su aplicabilidad en cada caso. Este tipo de desarrollo, llevó a que haya puntos muy bien aclarados, mientras que otros todavía permanecen oscuros.

1.2. Polianilina

Esta tesis se ocupa del estudio físico químico de los polímeros conductores, en particular de la polianilina (Pani), en cuanto a su aplicación en el desarrollo de sensores químicos. La polianilina es un polímero lineal de anilina cabeza-cola que presenta tres estados de oxidación definidos. Asimismo presenta características ácido-base, producto de la presencia de los átomos de nitrógeno capaces de protonarse dependiendo del pH del medio. En el Esq. 1.1. se presenta un esquema de los equilibrios redox y ácido-base de la polianilina.

Como se muestra en el esquema, la Polianilina presenta tres estados de oxidación definidos: el más reducido, conocido como leucoemeraldina, de color amarillo claro; el intermedio, conocido como emeraldina, de color verde; y el completamente oxidado, pernigranilina, de color azul oscuro. Como se puede observar, la pernigranilina posee la mitad de los anillos en su forma bencénica, mientras que la otra mitad se encuentra en forma quinónica. La emeraldina, en cambio, posee tan solo

un cuarto de los anillos en forma quinónica. Otra forma de visualizarlo es asumir que la pernigranilina posee todos los nitrógenos en forma de imina (por eso se dice que está



Esquema 1.1. Estructuras de los distintos estados de oxidación de Polianilina.

completamente oxidada), mientras que la emeraldina solo tiene la mitad de los nitrógenos en forma de imina (por eso se dice que está mitad oxidada). Algunos autores definen otros estados de oxidación intermedios como la “protoemeraldina” o la “nigranilina”[5] que son formas intermedias entre la leucoemeraldina y la emeraldina, y entre la emeraldina y la pernigranilina respectivamente. En adelante no se tomará en cuenta la existencia de estas formas intermedias debido a que no son suficientemente estables como para ser detectadas por técnicas electroquímicas. Debe hacerse notar que el único estado de elevada conductividad eléctrica de la polianilina, es la emeraldina en su forma protonada. Todos los estados restantes poseen una alta resistencia al paso de la corriente eléctrica. Este punto es clave en la fabricación de sensores ya que define las condiciones en las cuales la polianilina podrá ser utilizada como un conductor. Más adelante en este trabajo, se verá por qué en algunos casos esta definición es restrictiva.

La polianilina puede pasar reversiblemente de un estado de oxidación a otro, así como puede protonarse o desprotonarse en forma reversible. Este paso de un estado redox a otro, puede efectuarse en forma electroquímica, o sea aplicando un potencial a un electrodo sobre el cuál la polianilina se oxida o reduce; pero también puede ocurrir en forma química, o sea por reacción con un oxidante o reductor adecuado. El polímero

es estable en sus estados más reducidos, mientras que cuando se encuentra como pernigranilina, es susceptible de hidrolizarse dando hidroquinona. Otro punto importante en la electroquímica de la polianilina, es la dependencia de estos procesos rédox con los aniones en solución, a través de la creación de cargas positivas sobre los átomos de nitrógeno, las que deben ser contrabalanceadas de alguna manera. Esta dependencia, sumada a la dependencia con el pH, influye en las aplicaciones de la polianilina a sensores como se verá más adelante. Recordemos que la reducción de la pernigranilina a emeraldina y la de emeraldina a leucoemeraldina, involucran la incorporación de protones, por lo que no solamente la conductividad dependerá del pH, sino también los potenciales de oxido-reducción y la reversibilidad de los procesos.

1.3. Polianilina como herramienta analítica

Una modalidad en que fue aplicada la polianilina a la construcción de sensores químicos, fue como llaves moleculares. Estos dispositivos consisten en dos electrodos separados por una corta distancia entre los cuales se deposita cierta cantidad de polianilina. De esta manera, los dos electrodos quedan en contacto a través del polímero, cuyas características son comparables con las de un semiconductor. Este dispositivo, así armado, puede actuar de manera análoga a un transistor físico, ya que posee dos electrodos entre los cuales puede o no circular corriente dependiendo de la resistencia del material que los conecta, que a su vez depende del potencial.

En el caso de los transistores físicos, la propiedad semiconductor se logra mediante el uso de silicio dopado por elementos que presenten “exceso” o “defecto” de electrones respecto del Si. El potencial del semiconductor es directamente controlado por un terminal (llamado “compuerta”) que determina la resistencia del mismo. De esta manera, la corriente que fluya entre los otros dos electrodos (fuente y sumidero) podrá ser controlada por el potencial de la compuerta. De ahí el nombre de llave (puede ser “prendido” o “apagado” según el potencial que se aplique). Por las razones expuestas, en algunas oportunidades los electrodos funcionando como llave se designarán como fuente, sumidero y compuerta (source, drain y gate) y se utilizará esta convención para potenciales y corrientes.

El caso de la Pani es análogo al de un transistor p-dopado, o sea que contiene como dopante un elemento con “defecto” de electrones respecto al Si. Así, el transporte de corriente se produce por “transporte de huecos” de carga que son cubiertos por los electrones. Estos “huecos” positivos, que en los transistores físicos son provistos por el dopante “p”, se producen en la llave molecular cuando algunos de los átomos de N de la Pani en estado imina son protonados por el ácido de la solución adquiriendo carga positiva. Esta condición es indispensable para que la Pani se comporte como un semiconductor. Es necesario que existan cargas positivas para obtener conductividad eléctrica, independientemente del potencial. Luego, la diferencia existirá en el modo en que se controla el potencial de la compuerta en ambos casos. Mientras que en los transistores físicos se aplica directamente un potencial a través de un terminal, en el caso de la Pani, el potencial podrá ser fijado aplicando un potencial al electrodo o, simplemente podrá ser dejado sin control para que llegue a un equilibrio con la solución. En este último caso, será el potencial redox de la solución el que determine el estado de oxidación de la Pani o, llegado el caso, el sobrepotencial de la reacción correspondiente entre una especie en solución y la Pani. En estas condiciones, el estado de oxidación y conductividad de la Pani dependerá de la solución en la que esté inmersa.

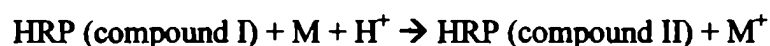
En el párrafo anterior se introdujo la cuestión del sobrepotencial, que se explica más detalladamente a continuación. Se hace esta salvedad porque puede ocurrir que a pesar de existir en solución un reactivo cuyo potencial es favorable para reaccionar con Pani, su velocidad de reacción con el polímero sea prácticamente nula. Un típico caso es el de la enzima glucosa oxidasa (GOx), la cual posee un centro activo inaccesible para la superficie de polímero, de manera que no es capaz de reaccionar directamente con la Pani, sino que necesita un mediador que transporte los electrones desde el centro activo hasta el polímero. Este hecho obliga a utilizar estrategias para propiciar las reacciones deseadas, a la vez que ayuda muchas veces impidiendo reacciones no deseadas. Por otra parte, serán estas estrategias las que le confieran a la llave molecular una cierta especificidad, o sea dentro de una solución con muchas moléculas con actividad redox, se podría lograr que sea solo una la que pueda reaccionar con Pani. Nótese que este punto es de vital importancia en el desarrollo de sensores y se intentará lograr la mayor especificidad posible.

Una aplicación inmediata de sensores basados en cambios de conductividad debidos a cambios en el estado de oxidación, es en la determinación de especies que pueden ser oxidadas con enzimas rédox. Estas enzimas como elementos de reconocimiento presentan una gran selectividad hacia el sustrato. Otros puntos a favor son la comunicación directa que existe entre la Pani y algunas enzimas como la peroxidasa de rábano (HRP) y la facilidad de inmovilizarlas físicamente sin importar demasiado en qué posición queden inmovilizadas sobre el electrodo.

La aplicación de las llaves moleculares como elemento de transducción en sistemas antígeno-anticuerpo presenta una mayor complicación ya que es deseable tener las moléculas de anticuerpo o antígeno sobre la superficie con determinada orientación para evitar la adsorción inespecífica. Este punto es muy importante porque pone en evidencia una de las grandes limitaciones de la Pani, que es la ausencia de grupos funcionales sobre los cuales se puedan practicar reacciones químicas de derivatización apuntando a llegar a sistemas más complejos pero igualmente ordenados y controlados. Más adelante en este trabajo se hará referencia a esta cuestión. Por otra parte, como se indicó anteriormente, en el caso de antígeno-anticuerpo la detección sería indirecta. Lo mismo ocurre con el ADN, caso en el cual habría que encontrar un modo de detección del evento de hibridación.

Varios microtransistores electroquímicos enzimáticos (también conocidos como llaves enzimáticas) han sido descritos [6, 7, 8] Estos dispositivos usan el efecto de integración de la señal del analito y podrían, por lo tanto, ser un enfoque atractivo para la detección de concentraciones bajas de analito usando electrónica muy simple. En un transistor enzimático, una reacción catalizada por una enzima se utiliza para cambiar el estado de oxidación de una película de un polímero conductor depositada sobre un espacio aislante entre dos microelectrodos. Esta oxidación o reducción del polímero conductor causa un cambio en la conductividad del dispositivo, que es detectado midiendo la corriente que fluye entre los dos electrodos. Este tipo de detección es diferente de los enfoques amperométricos y potenciométricos de detección electroquímica. En este caso, no se requiere electrodo de referencia para hacer la medición, la circuitería es muy simple, y aunque se detectan bajas concentraciones de analito los cambios en las corrientes que se medirán no son necesariamente pequeños [6].

Bartlett y colaboradores han demostrado que la Pani es una superficie muy eficiente para la reducción electroquímica directa de la peroxidasa de rábano (HRP). Así, a pH 5, la HRP cataliza la reducción del peróxido de hidrógeno en un electrodo cubierto de polianilina a 0,05 V contra SCE sin necesidad de ningún mediador agregado [10]. En un trabajo posterior, los mismos autores presentaron un transistor enzimático basado en la peroxidasa de rábano [11]. Para este dispositivo, el cambio en resistencia es debido al sistema siguiente de reacciones:



donde HRP(red) es la peroxidasa en la forma férrica, HRP (compuesto I) es la forma oxidada de la enzima, HRP (compuesto II) es la forma intermedia de la enzima; M y M⁺ representa el PANI en las formas conductora y aislante, respectivamente. El trabajo descrito arriba fue realizado usando un electrodo de polianilina en una solución de pH 5. Es deseable quitar esta limitación y poder trabajar a pH neutral. Como se ha mencionado anteriormente, la polianilina se comporta como un conductor solamente en su forma medio-oxidada (emeraldina), cuando está protonada. A pH por encima de 5, se desprotona convirtiéndose en un aislante. Para una película de polianilina la desprotonación en la forma de emeraldina se encuentra asociada a la salida de ambos: protones y aniones que contrabalancean las cargas dentro de la película. Ésto es posible solamente si los aniones son pequeños y móviles, por ejemplo el cloruro o el bisulfato. Si se substituyen estos aniones móviles por contraiones poliméricos con cadena larga, éstos quedan atrapados dentro de la película de polianilina y el proceso global cambia. Como consecuencia de este cambio, la conductividad de la polianilina se puede mantener a un pH [9] mucho más alto. Bartlett et. al. utilizaron este efecto para depositar películas de polianilina con contraiones poliméricos tales como poli(vinilsulfonato) [11] o poli(estirensulfonato) [12], que siguen siendo electroquímicamente activos y que conducen a pH neutro. Esta ingeniosa solución tiene varias limitaciones: la electroquímica de la película cambia con el tiempo y se debe volver a una solución de pH 5 para invertir este proceso. Si la película se deja una noche

a circuito abierto en una solución a pH 7, sensibles disminuciones de las corrientes máximas son observadas al volver a un buffer de pH 5. Además, la conductividad de este film co-depositado es dos órdenes de magnitud más baja que los valores correspondientes a las películas de polianilina/bisulfato, ambas en pH 5 [13]. La limitación de este dispositivo es que luego de que un de tiempo, la concentración de protones en la película se equilibra con la concentración de protones en la solución y la carga positiva en la emeraldina se pierde.

Una solución posible a este problema sería modificar los átomos de N en la cadena lineal de polímero con un grupo alquilo. De esta manera, el polímero estará dopado con carga positiva cuando se encuentre en la forma oxidada y la única limitación será la migración de aniones. Una desventaja de este enfoque es el desorden producido en la estructura. Dao et. al. [14] encontraron una disminución importante de la conductividad cuando el tamaño del grupo aumenta para una serie de poli(anilinas-N-alquiladas). Mikhael et. al. [15] estudiaron el efecto de varios agentes alquilantes y acilantes que se hicieron reaccionar con polianilina en su forma de emeraldina. El reemplazo del hidrógeno ligado al N por un grupo acilo o alquilo afecta fuertemente la conductividad del polímero. Con los acil-derivados, se observó una disminución de la conductividad eléctrica atribuida a la disminución de la densidad electrónica en las cadenas de polímero por el efecto electrón-atractor de los grupos acilo; el mismo efecto fue observado por Wrighton y colaboradores [16]. Por el contrario, los polímeros alquilados demuestran una buena conductividad eléctrica, estos resultados se atribuyen al hecho de que los grupos alquilo aumentan la densidad electrónica π a lo largo de la cadena polimérica conjugada [15].

Varios autores han modificado la polianilina con propano-sultona para obtener el derivado de poli(anilina-N-propanosulfónico) (PSPANI) [17, 18]. En particular, Chen et. al. [18] observaron un comportamiento de semiconductor en polímeros químicamente sintetizados. Pese a que la modificación del átomo de nitrógeno con grupos alquilo no afecta sensiblemente la conductividad en medio ácido, no se estudió su comportamiento a pH neutro. La técnica que se presenta es en medio homogéneo y en varios pasos. Estas características limitan la aplicación de este polímero a sensores químicos.

Quedan aquí planteados los dos grandes puntos a mejorar en la química de los polímeros conductores en cuanto a su aplicación a la construcción de sensores, a saber: la carencia de grupos funcionales que permitan la derivatización y la construcción de estructuras más complicadas y, en segundo lugar, la limitación en el rango de pH de funcionamiento del polímero. En esta tesis se presentan posibles caminos para solucionar ambos problemas y la aplicación de los polímeros resultantes a la construcción de sensores.

En los Capítulos 4 y 5 se encaran estrategias para la obtención de polímeros con características parecidas a las de Pani pero con grupos funcionales posibles de ser modificados en condiciones suaves. En el Capítulo 6 se trata un posible camino para obtener un polímero que sea capaz de trabajar a pH neutro y se presentan posibles aplicaciones de los polímeros obtenidos en la construcción de sensores químicos.

Bibliografía

1. "Electronic Properties of Conjugated Polymers III" J. L. Brédas y R. Silbey (eds.); Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 91, pág. 211; 232 y 235
2. Faez, R.; Martin, I. M.; De Paoli, M. A.; Rezende M. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 1568-1575
3. Karami, H.; Fazlollah Mousavi, M.; Shamsiour, M. *J. Power Sources* 2003, 117, 255
4. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R. *Synth. Met.* 1993, 61, 15
5. "Electronic Properties of Conjugated Polymers III" J. L. Brédas y R. Silbey (eds.); Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 91, pág. 301
6. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R. *Anal. Chem.* 1994, 66, 1552-1559
7. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R. *Anal. Chem.* 1993, 65, 1118-1119
8. Simon, E., Halliwell, C. M., Toh, C. S., Cass, A. E. G., Bartlett; P. N., *J. Electroanal. Chem.* 2002, 538-539, 253-259
9. Bartlett, P. N.; Astier, Y. *Chem. Comm.* 2000, 2, 105-112
10. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Palmisano, F.; De Benedetto, G. *Faraday Trans.* 1996, 92, 3123-3130
11. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Wang, J. H.; Palmisano, F.; De Benedetto, G. *Anal. Chem.* 1998, 70, 3685-3694
12. Bartlett, P. N.; Wang, J. H.; Wallace, E. N. K. *Chem. Comm.* 1996, 359-360
13. Bartlett, P. N.; Wang, J. H. *Faraday Trans.* 1996, 92, 4137-4143
14. Chevalier J. W., Bergeron J. Y., Dao L. H. *Macromolecules* 1992, 25, 3325-3331
15. Mikhael, M. G.; Padias A. B., Hall H. K. Jr. *J. Polym. Sci.A: Polym. Chem.* 1997, 35, 1673-1679
16. McCoy, C. H.; Lorkovic, I. M.; Wrighton M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6934-6943
17. Bergeron, J. Y.; Chevalier J. W.; Dao L. H. *Chem. Comm.* 1990, 180-182
18. Chen, S. A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10055-10062

Capítulo 2

Materiales y métodos

- 2.1. Condiciones Experimentales**
 - 2.1.1. Materiales**
 - 2.1.1.1. Equipamiento**
 - 2.1.1.2. Electrosíntesis de PANI**
 - 2.1.1.3. Electrosíntesis de copolímeros de anilina y *o*-aminobencilamina**
 - 2.1.1.4. Derivatización de aminos primarios con ferroceno aldehído**
 - 2.1.1.5. Derivatización de aminos primarios con ácidos carboxílicos (acoplamiento carboxilo-amino)**
 - 2.1.1.6. Derivatización de polianilina con sultonas**
 - 2.1.1.7. Modificación con Peroxidasas**
 - 2.1.1.8. Determinación de peróxido de hidrógeno**
 - 2.1.2. Descripción de los fundamentos de las técnicas utilizadas**
 - 2.1.2.1. Voltametría cíclica**
 - 2.1.2.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**
 - 2.1.2.3. Espectrometría infrarroja (FTIR)**
- Bibliografía**

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1. Condiciones experimentales

2.1.1. Materiales

La anilina fue comprada a la firma J. T. Baker (98%), el H₂SO₄ fue provisto por Merck (95-97%) y Carlo Erba (95-97%), la *o*-aminobencilamina (ABA) fue comprada a la firma Aldrich, se utilizaron varios lotes de esta droga. El ferroceno carboxialdehído y el cianoborohidruro de sodio fueron comprados a Aldrich, al igual que la propano-sultona, etilendiamino carbodiimida (EDAC), N-hidroxisuccinimida (NHS), sulfo-N-hidroxisuccinimida (sulfo-NHS), PIPES, HEPES (y su sal de potasio), *p*-fenilendiamina, anhídrido trifluoroacético, ácido trifluoroacético. La microperoxidasa MP-11 y la peroxidasa de rábano picante (HRP) fueron compradas a la firma Sigma. Todos los reactivos eran de grado analítico.

2.1.2. Equipamiento

Las medidas electroquímicas se realizaron en un bipotenciostato PINE Instruments AFRDE 5. Las señales fueron grabadas en una PC usando una plaqueta de adquisición de datos LabPC 1200 (National Instruments).

Los electrodos de trabajo utilizados fueron, según se detalla en cada caso, discos de oro de 3 mm de diametro o electrodos de bandas de carbono. Estos elementos fueron amablemente provistos por el Prof. P.N. Bartlett, University of Southampton, UK) para el trabajo del Capítulo 3 y fabricados por el autor para el trabajo de los Capítulos 5 y 6 (la técnica se detalla en el Capítulo 3). Como referencia se utilizó un electrodo comercial Ag|AgCl|NaCl (3 M) (BAS MF-2052) y se usó como contra electrodo una banderita de Pt de aproximadamente 1 cm x 1 cm.

Las medidas de espectroscopía infrarroja se realizaron *ex situ* en un equipo Nicloet 560 Magna II FTIR, con purga de aire seco, utilizando detector MCT/A refrigerado. Se utilizó un kit de accesorio comercial Spectra Tech para reflectancia

difusa donde se colocó el electrodo de oro. Se utilizaron electrodos especiales que permitían ser desarmados y el electrodo introducido en el accesorio. Se probaron diferentes espesores de polímero hasta encontrar el espesor óptimo para tener una transmitancia conveniente. La medida de anilina se realizó con una gota de la misma por transmitancia. La medida de ABA se realizó fabricando una pastilla de ABA con KBr, nuevamente por transmitancia.

Los experimentos de XPS fueron realizados en un sistema de ultraalto vacío multitécnica de imagen XPS VG Scientific thermo ESCALab 250, equipado con un analizador hemiesférico (del radio medio de 150 milímetros) y con una fuente monocromática de rayos X de Al K α (1486.60 eV). La alta sensibilidad de este instrumento, obtenida a una resolución instrumental rutinaria de energía de 0.5 eV FWHM permitió la observación de características espectrales en las regiones “core-shell”. No fue necesaria ninguna compensación de carga para las muestras estudiadas en el presente trabajo. Para estos experimentos, se utilizó un electrodo de trabajo especialmente diseñado, consistente en un disco de oro de 3 milímetros de diámetro en un sostenedor de Teflon que permite el desmontaje y la extracción del disco de oro. El disco de oro fue pegado sobre un porta muestra con una cinta de doble faz de carbono y transferido al el sistema de UHV.

2.1.3. Electrosíntesis de PANI

Los electrodos de oro fueron pulidos antes de su uso hasta que el típico voltamograma de oro se obtuviera ciclando el potencial en 0,5 M H₂SO₄ entre -0,2 V y 1,65 V. En el caso de los electrodos de microbandas provistos por el Prof. Bartlett, se cortaron para exponer el canto de los mismos y se usaron. Los fabricados por el autor, fueron pulidos hasta que se obtuviera la señal capacitiva debida a la pintura de carbono entre -0,2 y 1,2 V. En todos los experimentos el contra electrodo y el electrodo de referencia estuvieron en el mismo compartimiento que el electrodo de trabajo. No se utilizó solución de referencia.

La polianilina se sintetizó electroquímicamente a partir de una solución 0.52 M de anilina en H₂SO₄ 1.8 M. El potencial fue ciclado entre -0.2 y 0.8 V a 50 mV.s⁻¹.

2.1.4. Electrosíntesis de copolímeros de anilina y *o*-aminobencialmina

En el caso de la copolimerización de ABA y anilina, todas las soluciones tuvieron una concentración total (entre ambos monómeros) de 0,52 M en 1,8 M de ácido sulfúrico. Para la copolimerización de todas las soluciones de ABA-anilina, el potencial fue ciclado entre $-0,2$ y $1,2$ V vs. Ag|AgCl a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta que la corriente de pico del polímero resultante tuviera el valor deseado. La velocidad de crecimiento varía según la proporción ABA:anilina.

2.1.5. Derivatización de aminos primarios con ferroceno aldehído (FeCp_2CHO)

La modificación del grupo amino primario en el copolímero de ABA-anilina se realizó sumergiendo el electrodo con el polímero en su superficie, en una solución saturada con FeCp_2CHO y $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de borocianohidruro durante 24 hs. Luego, se lavó con abundante agua destilada y se procedió al uso.

2.1.6. Derivatización de aminos primarios con ácidos carboxílicos (acoplamiento carboxilo-amino)

Se disuelve el carboxilato correspondiente (ácido ferroceno acético, microperoxidasa, ácido ferroceno carboxílico) a pH alrededor de 9 para asegurar una mejor solubilidad. Una vez disuelto, el pH se ajusta a 6.5. Luego se agrega a la solución una cantidad de EDC y NHS (o sulfo-NHS) suficiente para alcanzar concentraciones de 0,6 ppm de sulfa-NHS y una relación de 6:1 entre EDC y NHS. Una vez agregados todos los reactivos se ajusta el pH nuevamente a 6.5 con HCl e NaOH. Se introduce a continuación el electrodo en la solución manteniendo el pH en 6.5 durante dos o tres horas. Se deja toda una noche a temperatura ambiente. Luego se extrae el electrodo del recipiente y se enjuaga con agua destilada.

2.1.7. Derivatización de polianilina con sultonas

La derivatización de polianilina con propano-sultona se realizó por dos métodos diferentes:

- Por calentamiento a reflujo: se colocó el electrodo con el polímero inmovilizado en su superficie dentro de un balón con suficiente cantidad de sultona como para cubrir el polímero. El balón se conecta al refrigerante y se coloca en baño de glicerina. Se lleva el baño a 120°C por una hora. Luego se extrae el electrodo del interior del balón y se enjuaga con agua destilada.
- Por reacción directa a temperatura ambiente o a 60°C: Se cubre cuidadosamente el electrodo con gotas de propano-sultona hasta que el polímero quede cubierto totalmente. El electrodo se deja toda una noche a temperatura ambiente y luego se enjuaga con agua destilada. Si la reacción es a 60°C, el electrodo se deja en estufa, a esa temperatura, el tiempo que corresponda en cada caso.

Previo a cualquiera de los dos tratamientos, el polímero se potenciostató a -0,2 V, se desprotonó sumergiéndolo 5 segundos en NaOH y luego se enjuagó con agua destilada. Luego se secó en desecador.

2.1.8. Modificación con Peroxidasas

El proceso de modificación de electrodos con peroxidasas fue similar al usado por Bartlett y colaboradores [1]. Brevemente se describe el proceso: el electrodo con PANI sultonado fue colocado en una celda electroquímica conteniendo una solución de la enzima (HRP o MP-11) ~ 120 unidades.cm⁻³ y 25 mM de *p*-fenilendiamina. Se dejó a circuito abierto durante 20 minutos para permitir la adsorción y luego se aplicó 0.4 V durante otros 4 minutos. Luego, el electrodo fue enjuagado con abundante agua destilada y usado como sensor.

2.1.9. Determinación de peróxido de hidrógeno

Las determinaciones de peróxido de hidrógeno fueron realizadas como sigue: el electrodo con PANI sultonado y la enzima correspondiente inmovilizada, fue colocado en una solución buffer del pH deseado y potenciostató a 0 V. Una fuente de potencial fue conectada a los electrodos de microbandas aplicando una diferencia de

potencial de 20 mV entre ellos. La corriente que fluye a través de polímero fue medida en función de tiempo. Obsérvese que no se utilizó ninguna referencia o contra electrodo durante este experimento. La solución se revuelve constantemente durante la medida. Cuando el peróxido de hidrógeno se agrega a la solución, la corriente cae con una velocidad dependiente de la concentración del analito, pudiéndose calcular la velocidad de conmutación. Para mejorar la correlación, las velocidades máximas de conmutación fueron divididas por la corriente del conmutador antes de la adición del H₂O₂ y representadas gráficamente en función de la concentración.

2.2. Descripción de los fundamentos de las técnicas utilizadas

En esta sección se describirán brevemente los fundamentos de las técnicas utilizadas. El lector podrá obtener una descripción más detallada en [2] o ediciones posteriores y las referencias allí citadas.

2.2.1. Voltametría Cíclica

La técnica de voltametría cíclica, consiste en aplicar sobre el sistema una variación lineal del potencial, a partir de un potencial inicial E₁. En cada momento el potencial aplicado, E, responde a la ecuación: $E = E_1 + v.t$ donde v es la velocidad del barrido de potencial, dE/dt. Esta variación de potencial se aplica hasta un potencial de retorno, E₂, a partir del cual se invierte el sentido de variación del potencial hasta volver al potencial de partida E₁.

El equipo de medida experimental recoge la respuesta de intensidad de corriente del sistema en función del potencial aplicado, obteniéndose las curvas intensidad-potencial. La forma exacta de estas curvas depende del tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo de trabajo. Esta técnica suele utilizarse como técnica previa en cualquier estudio electroquímico pues da una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, pudiendo conocerse la reversibilidad del mismo, es decir, si la velocidad de transferencia electrónica en la reacción es tan rápida que el potencial del electrodo de trabajo cumple la ecuación de Nernst y las etapas en las que se desarrolla.

El análisis de las curvas voltamétricas también permite observar si existen procesos de adsorción o desorción acoplados a los de oxidación y reducción, o la influencia de especies complejantes. Dado que en esta tesis siempre se trabajó con electrodos en los cuales las especies electroquímicas se hallaban inmovilizadas sobre la superficie del electrodo solo se explicará la voltametría cíclica de especies adsorbidas.

En principio, las propiedades del voltamograma de especies adsorbidas están determinadas por el número de sitios sobre la superficie del electrodo donde se produce la adsorción. En este caso, para una especie que reacciona rápidamente con la superficie de un electrodo se obtiene una señal corriente vs. potencial similar a una campana cuyo máximo (corriente de pico en la jerga) es proporcional a la velocidad de barrido del potencial. La carga requerida para oxidar la capa adsorbida es independiente de la velocidad de barrido de potencial y además la separación entre los picos de ida y vuelta es 0 mV para un par con transferencia electrónica rápida ya que la difusión no interviene en el proceso. Para los polímeros conductores la forma del voltamograma cambiará bastante y ya no tendrá el aspecto de una campana simétrica para la oxidación y la reducción. Pero sí es cierto que la carga necesaria para oxidar la capa de polímero adsorbida (o molécula con actividad redox unida al polímero) es independiente de la velocidad de barrido (para un determinado rango) y que de la integración la curva intensidad-potencial (o intensidad-tiempo) se puede calcular esta magnitud. Tampoco ocurre que la separación de picos sea 0 mV, sino que los procesos de oxidación y reducción son lentos y ocurren por mecanismos distintos y los potenciales se separan bastante dependiendo también de la velocidad de barrido. La forma de los picos también es diferente, siendo la oxidación más aguda y la reducción más aplanada y ancha. Una descripción más detallada de la técnica se puede encontrar en el libro de Bard y Faulkner, *Métodos electroquímicos*.

2.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, también denominada espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es uno de los diferentes tipos de espectroscopia de electrones, como la espectroscopia Auger, de impacto electrónico

y la espectroscopía fotoeléctrica ultravioleta. El principio de funcionamiento de la técnica consiste en la absorción de un fotón de rayos X por un átomo que produce, por lo general, un ion excitado y un electrón. El proceso puede describirse a través de la ecuación:



donde A^{*+} representa el ion excitado formado cuando el elemento A interacciona con el fotón de rayos hv_1 . La relajación del ion excitado puede producirse de dos formas. Estas son:



En este caso, los subíndices indican que las energías del fotón resultante son distintas de sus correspondientes en la primera ecuación.

El primer proceso de relajación (Ec. 2.2) es el fundamento de los métodos de fluorescencia de rayos X. El segundo (Ec. 2.3) se denomina emisión de electrones Auger y es el fundamento de la técnica homónima.

En XPS, se utiliza una fuente monocromática de rayos X y se mide la energía cinética de los electrones desprendidos de la muestra (e_1 en la Ec.1) a través de un espectrómetro de electrones. La energía cinética E''_k del electrón emitido se utiliza para calcular la energía de unión del electrón a través de la ecuación 2.4:

$$E_b = hv - E''_k \quad \text{Ec. 2.4}$$

La energía de unión es propia para un electrón de cada elemento y por consiguiente, es útil con fines de identificación.

Las energías de unión de los electrones K y L están influidas en no muy fuertemente por los electrones de enlace externos, dado que éstos influyen en el campo de fuerza del núcleo. Por lo tanto, las energías de unión varían ligeramente en función

del estado de oxidación de un elemento, así como con la naturaleza del elemento o los elementos con los cuales se combina.

2.2.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La mayoría de las transiciones electrónicas requieren energía de las regiones ultravioleta o visible; la absorción de radiación infrarroja se limita así en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibratorios y rotatorios. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento vibratorio o rotatorio. Sólo en estas circunstancias puede interaccionar con la molécula el campo eléctrico alternante de la radiación y causar cambios en su movimiento.

La espectroscopia infrarroja tiene amplias aplicaciones en el análisis cualitativo y cuantitativo. Ha sido ampliamente utilizada para la identificación de compuestos orgánicos. Con excepción de los isómeros ópticos, no existen teóricamente dos compuestos que absorban exactamente en la misma forma. Los espectros infrarrojos suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos, por lo que muchas veces se analizan comparativamente y se utilizan para estudiar diferencias entre compuestos.

Los espectros infrarrojos realizados en esta tesis fueron utilizados con fines cualitativos y, generalmente comparativos.

Bibliografía

1. Bartlett, P. N., Birkin, P. R., Palmisano, F., De Benedetto, G; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92(17), 3123-3130
2. “Análisis Instrumental” Segunda Edición. Skoog, D. A.; West D. M.; Editorial Interamericana

Capítulo 3

Construcción de electrodos y medidas de conductividad

- 3.1. Introducción.**
 - 3.2. Polianilina como compuerta de un transistor**
 - 3.3. Construcción de microelectrodos de bandas**
 - 3.4. Medidas de conductividad sobre los electrodos de bandas**
- Bibliografía**

Capítulo 3

Construcción de electrodos y medidas de conductividad

3.1. Introducción

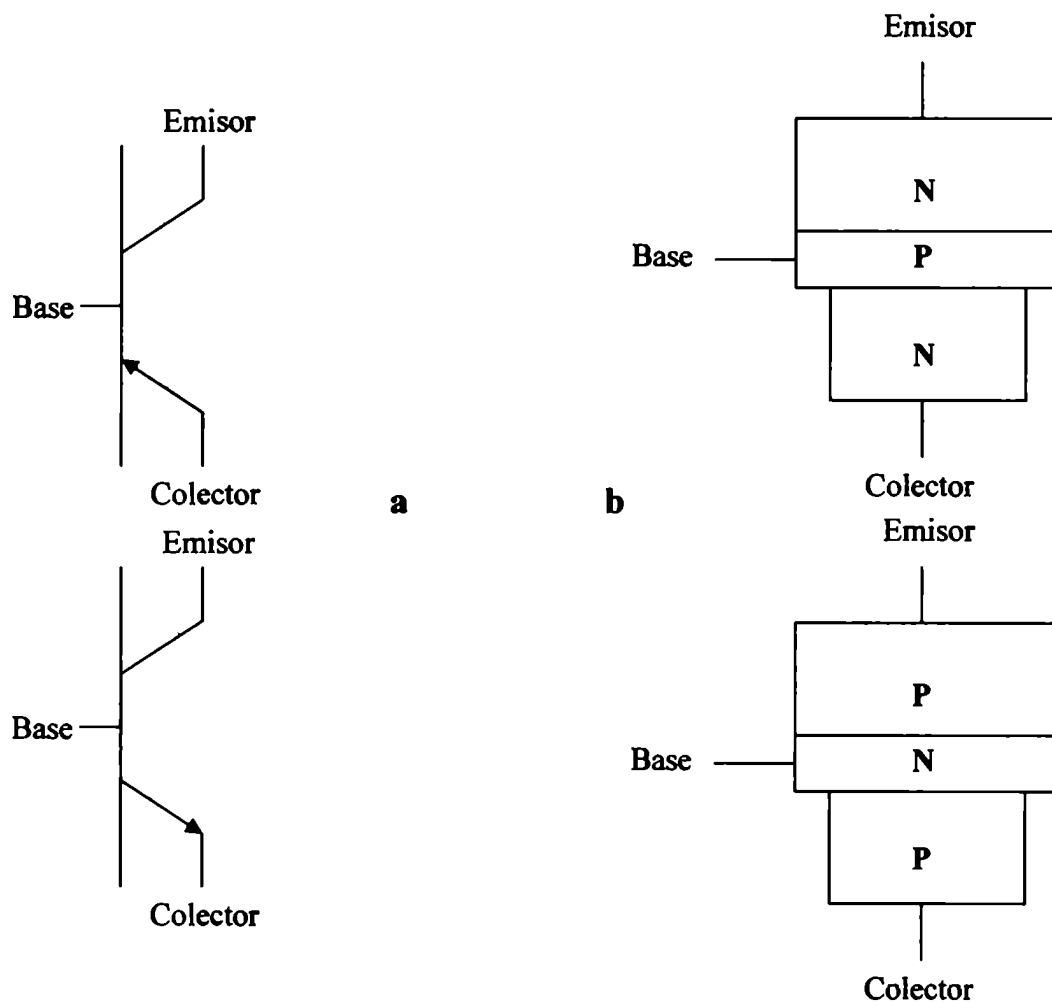
En los Capítulos 4, 5 y 6 se describen experimentos en los cuales se usa un arreglo de dos electrodos separados entre sí por un aislante a una distancia de unos pocos micrones. Dicha configuración permite explotar los cambios de conductividad de la polianilina a distintos potenciales, este comportamiento se asemeja al de un transistor. Al descubrirse este tipo de comportamientos, se pensó en utilizar estos materiales para construir dispositivos que se comporten como transistores.

Los transistores son dispositivos semiconductores activos que permiten regular el paso de corriente a través de ellos por medio de cambios de conductividad. Estos cambios se logran por medio de la apertura o cierre de un canal. Los transistores tienen tres o más electrodos. Los tres electrodos principales son: emisor, colector y base (del inglés: emitter, collector y base). Sus funciones son:

- **EMISOR:** emite los portadores de corriente, (huecos o electrones).
- **BASE:** controla el flujo de los portadores de corriente.
- **COLECTOR:** que capta los portadores de corriente emitidos por el emisor.

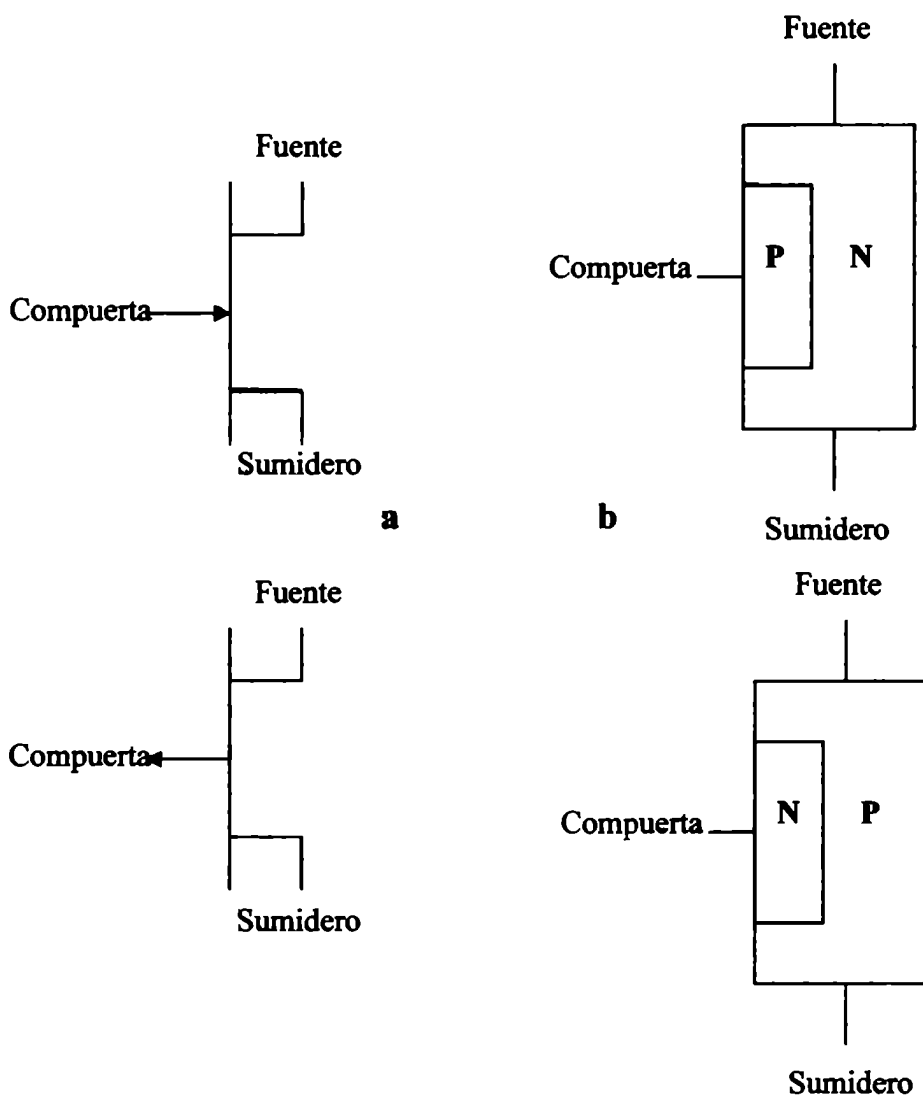
Esta nomenclatura es la normalmente utilizada para los transistores de juntura bipolar. Estos transistores consisten en tres trozos de semiconductor con distintas características introducidas a través del dopado. El dopado es un proceso que consiste en introducir en la red cristalina de un elemento, una bajísima concentración de átomos de otro. Si se usa un elemento que tiene menos electrones en su capa externa, el resultado es que se introducen “agujeros” de carga en el material original. Por el contrario, si se utiliza un elemento con más electrones se obtiene un material con electrones en “exceso”. El primer tipo de dopado se conoce como dopado “p” (de positivo) y el segundo como dopado “n” (de negativo). Los transistores consisten, entonces en: dos capas de material

tipo n separadas por una tipo p, o bien, de dos capas de material tipo p separadas por una tipo n. Al primero se lo llama transistor npn, en tanto que al segundo se lo llama transistor pnp. Cada una de las tres capas está conectada a través de un terminal. En las juntas entre dos tipos de semiconductor se produce una polarización de cargas que, dependiendo de su sentido, produce un medio de alta o baja conductividad. La conducción entre estos electrodos se realiza por medio de electrones y huecos. Como se puede ver en el Esquema 3.1., la corriente circula entre el emisor y el colector, mientras que la base solo controla el flujo de corriente.



Esquema 3.1.- Transistor de juntura bipolar npn y pnp. a) Símbolo esquemático y b) diagrama físico del transistor.

Existe un segundo tipo importante de transistores, con un principio de funcionamiento levemente diferente, conocidos como transistores de efecto de campo (field effect transistor o FET). En este caso, la configuración es diferente y, como consecuencia, también se usa otra nomenclatura para designar los tres electrodos, que pasarán a llamarse fuente, sumidero y compuerta (source, drain y gate). Como se observa en el Esquema 3.2., ahora la fuente y el sumidero son una misma pieza, mientras que le compuerta es un semiconductor del tipo contrario que envuelve a la pieza anterior.



Esquema 3.2.- Transistor de efecto de campo de canal N y P. a) Símbolo electrónico y b) diagrama físico del transistor.

En este caso, como en el anterior, la compuerta regula el paso de corriente entre la fuente y el sumidero introduciendo portadores de carga en el canal. O sea que el potencial de la compuerta en este tipo de transistor, funciona como una suerte de canilla que regula el flujo de corriente a través del canal.

El germanio y el silicio son los materiales más frecuentemente utilizados para la fabricación de los elementos semiconductores físicos. Los transistores pueden efectuar prácticamente todas las funciones de los antiguos tubos electrónicos, incluyendo la **amplificación** y la rectificación, con muchísimas ventajas. El transistor es un dispositivo tecnológico de altísima importancia, ya que presenta ventajas enormes frente a sus antecesores (las válvulas), entre las cuales están: el sensiblemente bajo consumo de energía, su tamaño y peso es bastante menor que los tubos de vacío, una vida útil larga (muchas horas de servicio), puede permanecer mucho tiempo en depósito (almacenamiento), no necesita tiempo de calentamiento, resistencia mecánica elevada y que pueden reproducir otros fenómenos, como la fotosensibilidad. En el párrafo anterior, se destacó la palabra “amplificación” porque es una de las principales aplicaciones de los transistores. Si en un transistor de efecto de campo se aplica una señal de potencial con muy baja corriente al electrodo compuerta, esta señal va a gobernar el paso de corriente entre la fuente y el sumidero. Pero entre la fuente y el sumidero puede circular una corriente mucho mayor que quedará modulada por la señal que entra por la compuerta. De esa manera se obtiene una amplificación de la señal.

3.2. Polianilina como compuerta de un transistor

En el caso que se expone, la idea es conseguir un dispositivo con propiedades parecidas a las de un transistor, pero utilizando como material semiconductor polianilina (o algún derivado) en lugar de silicio. Para esto, se pensó en una configuración análoga a la de los transistores tradicionales que tienen dos electrodos entre los cuales se coloca el silicio dopado, como corresponda de acuerdo al tipo de transistor del que se trate (n o p). Para eso, se necesitan dos electrodos entre los cuales se pueda colocar de algún modo polianilina. Una forma posible de lograrlo es usar dos electrodos muy cercanos uno al otro, de manera que creciendo el polímero en cada uno de los electrodos, éstos

lleguen a conectarse a través del polímero. En el caso de los transistores electroquímicos de polímeros conductores, el contacto correspondiente a la compuerta es directamente la solución en la cual el dispositivo se halla inmerso.

El primero en utilizar este tipo de arreglos fue Mark Wrighton, que construyó un microtransistor electroquímico en 1986 [1]. En la Fig. 3.3. se muestra un esquema del arreglo experimental. En ese caso utilizó polipirrol y poli(3-metiltiofeno). El arreglo

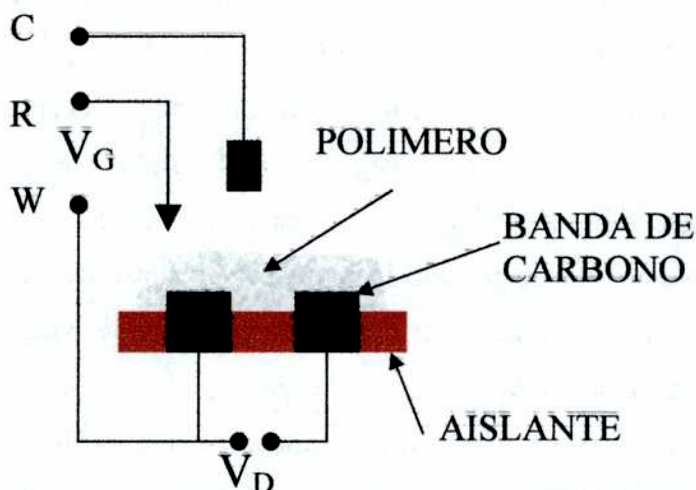


Figura 3.3.- Diagrama del arreglo experimental usado para hacer medidas de conductividad de polímeros

consistía en bandas de Au de $1\mu\text{m}$ de ancho y separadas por un espacio de $1\mu\text{m}$ depositadas sobre un soporte aislante. Sobre esos electrodos se crecía por método electroquímico un film de polímero que se depositaba en un primer lugar sobre las bandas de Au. Luego crecía hasta empezar a abarcar el espacio de aislante entre las bandas que quedaban unidas a través del polímero. La manera en la que funcionan estos dispositivos es la siguiente: El dispositivo entero es colocado dentro de una solución de un electrolito. En la misma solución se coloca un contraelectrodo y un electrodo de referencia. Las dos bandas de Au se utilizan como dos electrodos de trabajo independientes. En primer lugar, se necesita obtener un estado de oxidación definido del polímero, y de esa manera, una conductividad definida. Esta función es normalmente cumplida por la compuerta. En el caso de los transistores electroquímicos, con ambos electrodos de trabajo se fija el potencial del film de polímero, aplicando el mismo potencial en ambas bandas, respecto al electrodo de referencia. En este caso, a

diferencia de los transistores físicos, no es necesario agregar un tercer contacto para fijar el potencial del polímero, porque no tenemos distintos tipos de semiconductor sino uno solo que es el polímero. Esto permite usar directamente los electrodos fuente y sumidero para fijar el potencial. O sea que estos transistores electroquímicos, tendrán dos electrodos, a pesar de funcionar de forma análoga a los físicos de tres electrodos.

Luego, una vez alcanzado un estado definido del polímero, se aplica una diferencia de potencial de aproximadamente 20 mV entre fuente y sumidero, de manera de no cambiar de estado de oxidación al polímero. Así, todo el film de polímero se encuentra en un mismo estado redox, pero con una pequeña diferencia de potencial que obliga a que fluya una corriente. Esa corriente que fluye entre los electrodos puede ser medida en cualquiera de los electrodos de trabajo. Al no estar ocurriendo ninguna reacción química, no hay corriente circulando por la celda a través del contra electrodo, sino solo por el polímero entre los dos electrodos de trabajo. Esa corriente será, para una dada diferencia de potencial, proporcional a la resistencia del film, que dependerá a su vez del estado de oxidación del polímero. O sea que se mantiene fija la pequeña diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo, pero se varía el potencial del dispositivo entero respecto al electrodo de referencia, en un momento, el estado de oxidación cambiará provocando un importante cambio de conductividad del polímero. De esta manera el dispositivo pasará de “encendido” a “apagado” o viceversa.

Se podría decir que la única particularidad que puede tener un par de electrodos con el cual se quieran hacer experimentos de este tipo es que tienen que estar cerca uno del otro. Esta limitación aparece, en principio, porque el polímero crecido electroquímicamente, no se extiende mucho más allá del electrodo. En segundo lugar, la resistencia de polianilina y sus derivados es relativamente alta.

3.3. Construcción de microelectrodos de bandas

El sustrato elegido para la construcción de los electrodos de bandas es una poliimida llamada kapton (Dupont). Dos características importantes de este polímero son: que soporta alta temperatura (permite soldar sobre el film) y que el fabricante asegura que el film tiene espesor uniforme. Pueden comprarse films de 127; 76,2; 50,8;

25,4; 12,7; 7,6 μm . En principio, se utilizó el kapton de 127 μm porque es más fácil de manipular. El kapton se pintó con pintura conductora de carbono, se dejó secar a 80°C durante 1 hora. Se pegaron contactos con la misma pintura de carbono y se barnizó todo el conjunto para aislarlo y volverlo más manipulable. Este prototipo sirvió para algunos ensayos pero tenía varios defectos. En primer lugar, el espacio entre ambos electrodos (127 μm) parece ser grande ya que se necesita crecer mucho polímero para lograr que las bandas se conecten. Además no es muy reproducible ya que la capa de pintura no es muy pareja. Y el punto restante es que para la reacción de sultona (ver Capítulo 6) se necesita que los materiales involucrados soporten las condiciones de la reacción sin disolverse, cosa que no ocurría con el barniz. Para solucionar estos problemas, se empezó por usar kapton más delgado (12,7 y 7,6 μm). Para lograr una mayor uniformidad en la capa de pintura, se enmascaró el sustrato con cinta scotch (aproximadamente 60 μm de espesor) para delimitar el área de aplicación. Luego se colocó pasta de carbono conductora y con el filo de un elemento recto (como una regla o espátula) se remueve el excedente de la misma, de manera de dejar sobre el sustrato una fina capa del espesor de la cinta usada para enmascarar. Este procedimiento produce una capa fina y uniforme de pintura. El proceso se repite del otro lado del kapton de forma tal que las zonas pintadas de ambos lados coincidan. Una vez seca la pasta de carbono se procede al pegado de los contactos sobre ambos lados en los extremos de las zonas pintadas. Como contactos se usaron cables que fueron pegados nuevamente con la misma pasta de carbono. Luego, para aislar el conjunto y exponer solo el canto a la solución, a la vez que se le da dureza y practicidad para el manejo, el electrodo es embujado en araldite. Debe notarse que el kapton de estos espesores, es muy flexible (como celofán). El araldite tiene las ventajas de endurecer para fijar los contactos y dar rigidez al dispositivo y además, soporta las condiciones de reacción con la propano-sultona sin disolverse. El embujado se realizó en moldes especialmente fabricados para dar una forma y tamaño convenientes al electrodo. Este tipo de electrodos fue usado para las medidas que se detallan en los Capítulos 5 y 6.

3.4. Medidas de Resistencia de polímeros sobre los electrodos de bandas

Para medir la resistencia de los polímeros sintetizados sobre los electrodos de bandas, se usó en principio la técnica introducida por Wrighton y colaboradores [2]. En ese trabajo se propone crecer el polímero sobre el cual se desee hacer la medida en un electrodo de bandas. Luego, se fija el potencial del polímero a través de ambos electrodos para tenerlo en un determinado estado redox. A continuación se hace que una de las microbandas varíe su potencial 100 mV por encima y por debajo de la que queda fija. La corriente medida en cada uno de los electrodos es casi exclusivamente provocada por la diferencia de potencial entre las microbandas y por lo tanto, es proporcional a la resistencia. Los problemas que se encuentran usando esta técnica son principalmente dos, a saber: en primer lugar, los barridos de potencial usados son excesivamente grandes ya que pueden abarcar procesos faradaicos. Es decir, en el intervalo de 200 mV que lleva el barrido podrían ocurrir (y ocurren cerca de los potenciales normales de reducción) importantes cambios en el estado de oxidación del polímero que llevan a la sobreestimación de la conductividad del polímero. En segundo lugar, la componente capacitiva de la corriente no puede ser despreciada en todos los casos, de hecho, en determinadas condiciones se cometen errores grandes considerándola. Además, haciendo las medidas de esta manera se encuentra que la corriente medida (y por lo tanto la conductividad) depende de la velocidad de barrido, siendo mayor para mayores velocidades de barrido. Las modificaciones que fueron introducidas para solucionar estos inconvenientes fueron dos: primero se redujeron las amplitudes de los barridos de potencial de +/-100 a +/-20 mV. Con esto buscamos que durante todo el barrido el polímero se encuentre en un estado de oxidación definido. Por supuesto, en potenciales cercanos al E° , las medidas son menos confiables. En segundo lugar, se detiene el barrido de potencial en los extremos del rango para dejar decaer el valor de la corriente capacitiva. Se observa que, independientemente de la velocidad de barrido, la corriente a potencial fijo en el extremo del barrido es siempre la misma. Con estas modificaciones, se pueden obtener valores más precisos de conductividad de polímeros en el estado en el que van a ser aplicados a los dispositivos de medida (sensores). Para los objetivos de este trabajo, esta forma de medir es útil, ya que se mide en las mismas condiciones en las que después se realizan los experimentos.

Además, se identificaron fuentes de variabilidad en las medidas que deben ser tenidas en cuenta. Una de ellas es la carga de polímero depositado. Esta variable influye sin duda en la geometría del polímero en el cual estamos midiendo la conductividad. En general, a mayor carga, mayor área transversal por donde la corriente puede pasar (mientras que la longitud está fija) y por lo tanto mayor conductividad. Por lo cual, a los fines comparativos, es importante manejar esta variable con la mayor precisión posible. Por otro lado, se mide la resistencia de un polímero sumergido en un medio, o sea que para que la medida sea representativa del polímero en ese medio, deberá estar equilibrado con el mismo. Una manera rápida de lograr esto es ciclando el potencial del sistema en el medio en el que se sumerge.

Bibliografía

1. Kittlesen, G. P.; White, H. S.; Wrighton, M. S. *J. Amer. Chem. Soc.* 1984, 106: 24: 7389-7396
2. Paul, W. E.; Ricco, A. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* 1985, 89: 8: 1441-1447

Capítulo 4

Introducción de grupos funcionales

- 4.1. Introducción**
- 4.2. Polimerización de aminobencilamina**
- 4.3. Copolimerización de anilina y ABA**
- 4.4. Características conductoras del copolímero**
- 4.5. Comportamiento frente a la variación del pH**
- 4.6. Caracterización físico-química del copolímero**
 - 4.6.1. Caracterización del copolímero por espectroscopía infrarroja**
 - 4.6.2. Caracterización del copolímero por XPS**
- 4.7. Otras modificaciones**
- 4.8. Conclusiones**

Capítulo 4

Introducción de grupos funcionales

4.1. Introducción

Como se explicó en el Capítulo 1, una de las principales limitaciones a la hora de desarrollar sensores a base de Pani es la ausencia de grupos funcionales que permitan la derivatización química del polímero para construir dispositivos más complejos. La inmovilización física fue usada en numerosas oportunidades pero cuando los sistemas adquieren complejidad, se necesita controlar la composición y estabilidad de una manera más precisa.

La construcción de sensores no es la única aplicación de la Pani que requiere la presencia de grupos funcionales. Por ejemplo, se ha puesto mucho interés en la polianilina como posible protector contra la corrosión [1], lo cual llevó a muchos investigadores a intentar formular pinturas a base de polianilina. Se observó entonces que la Pani es insoluble en la mayoría de los solventes normalmente utilizados para pinturas. De hecho, es prácticamente insoluble en todos los solventes normalmente utilizados, excepto en N-metil pirrolidona (NMP) [2]. Ésta fue una de las aplicaciones que motivó más intentos de obtener derivados de Pani con propiedades parecidas pero con grupos funcionales que le dieran afinidad (solubilidad) hacia diferentes solventes. Entre los múltiples intentos se encuentran modificaciones en el anillo de anilina y sobre el N. Se encuentran modificaciones con alquilos, acilos [3], halógenos, alquifosfonatos [4], sulfonatos [5]. También se puede distinguir entre modificaciones realizadas sobre monómeros que luego son polimerizados [3] y modificaciones sobre el polímero una vez sintetizado [5]. Las propiedades de estos polímeros han sido estudiadas de acuerdo al objetivo que se deseaba alcanzar a través de la derivatización. Cabe aclarar que no se juzgarán de la misma manera los resultados si se buscan distintas aplicaciones del polímero obtenido. Por ejemplo, en el caso de polímeros derivados para pinturas, los resultados se juzgarán en función de la solubilidad del polímero obtenido en los solventes deseados. Sin embargo, no se prestará especial atención a la conductividad o a la posición de los picos en el voltamograma. En cambio, si se trata de lograr un

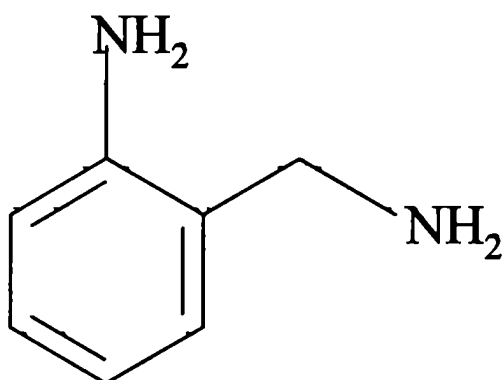
polímero que pueda ser utilizado en cuanto a su característica de semiconductor, los resultados serán juzgados en términos de la conductividad del polímero resultante. Este punto hace difíciles las comparaciones de los datos encontrados en la literatura, ya que una sustitución será analizada por distintas técnicas dependiendo del objetivo buscado, y el producto podrá ser juzgado como un éxito o un fracaso dependiendo del criterio usado.

Varios autores han intentado sustituciones sobre la cadena lineal de polinilina. Entre ellos, Chang et al. [4] prepararon poli(acido o-aminobencilfosfónico) y sus sales sódicas por método químico. En ese trabajo obtuvieron un polímero cuya conductividad no muestra ninguna dependencia con el pH para pHs menores a 6. Chen et al [5] sintetizaron un polímero soluble en agua usando un ácido sulfónico, derivatizando el átomo de N de la cadena lineal de PANI. Con una estrategia similar, Mikhael et. al. realizaron la N-alquilación y la N-acilación de PANI [3]. En todos estos casos, el objetivo principal fue conseguir la independencia del pH y/o cambios en la solubilidad, pero ninguno de estos polímeros es útil para la posterior modificación. Por otro lado, Horwitz et al. polimerizaron derivados de anilina con complejos de Rutenio con varias bipyridinas como ligandos y ferrocenos [6, 7]. En este último trabajo, los derivados de polianilina son electropolimerizados pero no se investigaron las propiedades conductoras.

De manera que al intentar lograr la síntesis de un polímero que sea útil para derivatización y uso en desarrollo de sensores, los criterios a seguir serán: a) que el grupo funcional introducido sea capaz de reaccionar en condiciones suaves; con rendimiento aceptable y tratando de minimizar reacciones secundarias (por ej.: descomposición del polímero); b) que el polímero resultante tenga características parecidas a las de la polianilina, especialmente en lo relativo a los potenciales de óxido-reducción y a la conductividad; c) que en lo posible, el polímero mantenga sus propiedades aún después de ser derivatizado en el grupo funcional introducido. A su vez, como se dijo antes, existen dos maneras de encarar el problema que son: a) la polimerización de un derivado de anilina que polimerice de la misma manera (cabeza-cola con el N de un anillo en la posición para del otro anillo); o b) polimerizar anilina y derivatizar químicamente el polímero una vez obtenido. En este Capítulo se describen resultados obtenidos utilizando la primera estrategia.

4.2. Polimerización de aminobencilamina

El grupo funcional elegido fue el grupo amino, que reacciona fácilmente con ácidos carboxílicos y aldehídos, en condiciones suaves. Para este fin se eligió el compuesto *o*-aminobencilamina (en adelante ABA) cuya estructura se muestra en el esquema 4.1.



Esquema 4.1.- *o*-aminobencilamina (ABA)

La ventaja del uso de este reactivo es que tiene un metileno entre el grupo amino y el anillo, lo cual permite atenuar el efecto del nuevo grupo amino introducido sobre la nube de electrones π en el anillo aromático. Por otra parte el amino alifático primario es más reactivo que un grupo amino aromático. De hecho, la *o*-fenilendiamina, compuesto análogo pero sin este grupo metileno, polimeriza fácilmente para dar un polímero aislante sin actividad redox.

Se eligió intentar la polimerización del ABA 0,44 M a partir de una solución del monómero en ácido sulfúrico 1:10. El primer procedimiento intentado fue una técnica similar a la usada para PANI, o sea ciclando el potencial del electrodo de trabajo entre $-0,2$ y $+0,9$ V vs Ag|AgCl. Luego de varios ciclos, no se observó polimerización alguna, por lo que se decidió aumentar el límite superior de potencial a $+1$ V. Bajo estas condiciones se observó algo de polimerización, aunque la reactividad del monómero usado demostró ser notablemente menor que la de anilina. El registro de la polimerización, 45 ciclos a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, se muestra en la Fig. 4.1. Se puede observar que

llegando a 1 V la corriente empieza a crecer por la oxidación de los monómeros como ocurre con la anilina. Al cabo de unos

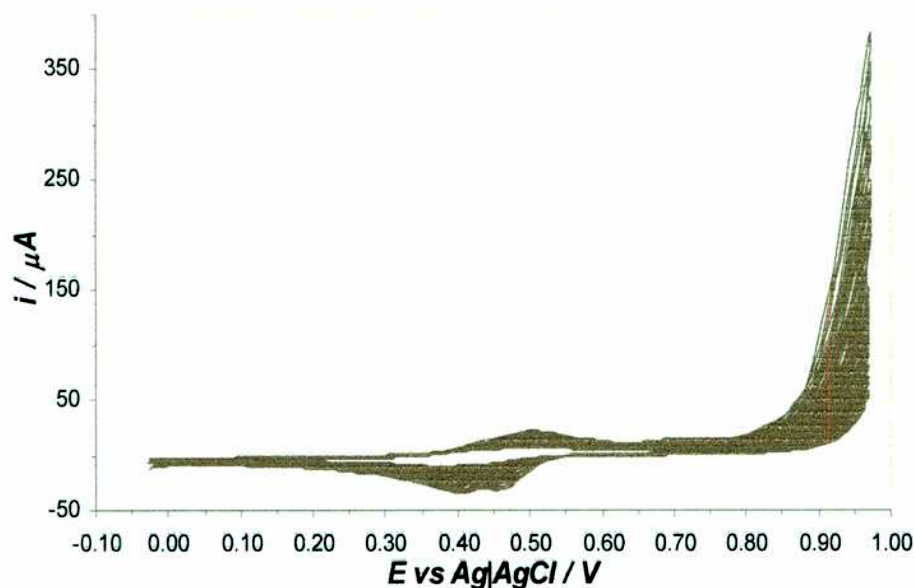


Figura 4.1.- Registro de i vs. E durante la polimerización de *o*-aminobenzalmina. Superficie del electrodo: $0,07 \text{ cm}^2$. Velocidad de barrido: 50 mV/s

ciclos empieza a aparecer una onda de oxidación y reducción alrededor de $0,45 \text{ V}$ que crece muy lentamente. A medida que avanzan los ciclos, la onda de oxidación de 1 V es cada vez más débil, lo cual nos da una idea de que lo que se está formando en el electrodo es aislante y no contribuye a la mayor deposición de polímero. En la Fig. 4.2. se muestra la voltametría cíclica del producto de estos 30 minutos de polimerización. Desilvestro et. al. han establecido que existe una relación entre la carga de los picos correspondientes a los procesos redox del film y su espesor para polianilina [8]. Esto significa que podemos usar la carga de los picos para determinar la cantidad de polímero sintetizado sobre el electrodo. La carga para el pico a $0,45 \text{ V}$ del voltamograma correspondiente a la Fig. 4.2. es de $1,7 \text{ mC cm}^{-2}$, la cual puede ser obtenida con PANI en solo 1 ciclo y corresponde a un espesor de film de *ca.* $2 \mu\text{m}$. Se concluye que la ABA no es útil como sustituto de la anilina para la electropolimerización. Como se puede ver, este polímero no posee propiedades parecidas a las de la PANI. La presencia de 3 estados de oxidación no es evidente en

este polímero, el cual no es estable en solución ni al aire y su velocidad de crecimiento es deficiente.

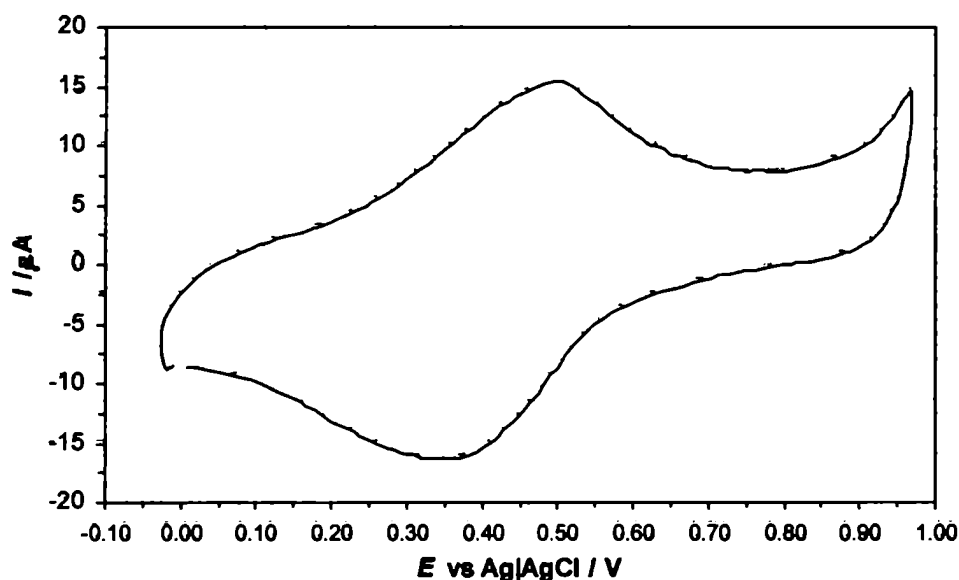


Figura 4.2.- Voltamograma de poli(o-aminobencialmina) en H_2SO_4 1:10. Área del electrodo: 0.07 cm^2 . Velocidad de barrido: 50 mV/s .

4.3. Copolimerización de anilina y ABA

El paso siguiente fue copolimerizar anilina y ABA, en un intento para obtener un polímero con características similares a la PANI pero con grupos amino primarios ($-CH_2NH_2$) desprendiéndose de la cadena lineal del polímero.

Cuando la misma técnica de PANI (ciclado de potencial entre $-0,2\text{ V}$ y $0,9\text{ V}$) fue aplicada a una solución de ABA y anilina con una relación de 50:50 en moles, el voltamograma del polímero resultante no tuvo diferencias importantes a comparación de la PANI. Este resultado muestra nuevamente que ABA tiene una reactividad apreciablemente menor que anilina hacia la formación de oligómeros, como también se vio en la Fig. 4.1. que muestra que para obtener polimerización se tiene que llevar el potencial a 1 V . Se observa que la reactividad de ABA es muy inferior a la de anilina ya que a estas proporciones (50:50) prácticamente no es incorporado al polímero, ya que no se observa por electroquímica ni por XPS. A continuación, se intentó polimerizar una solución con relación ABA:anilina de 85:15, ciclando el potencial nuevamente entre -0.2 y $+1.2\text{ V}$. El resultado se muestra en la Fig. 4.3. Se pudo observar en este caso

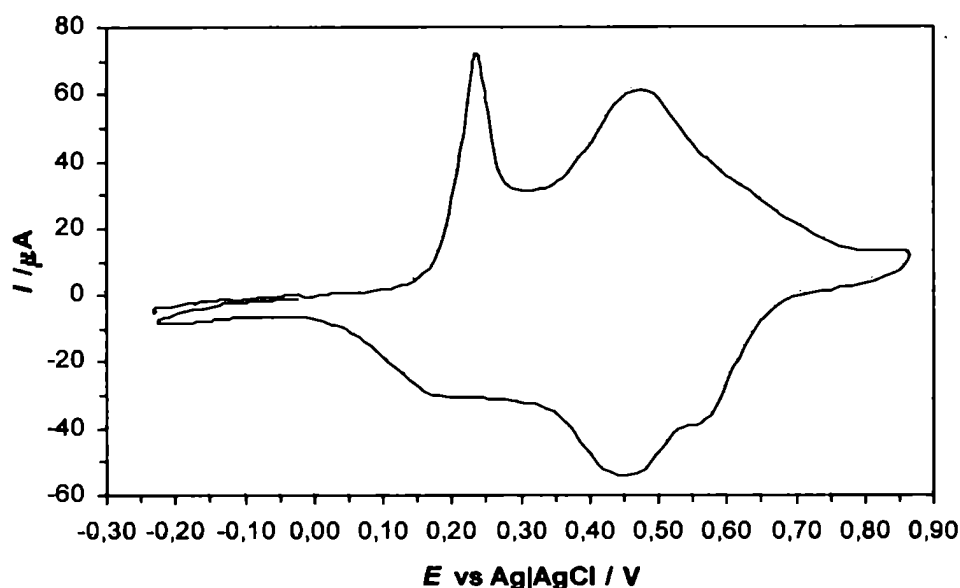


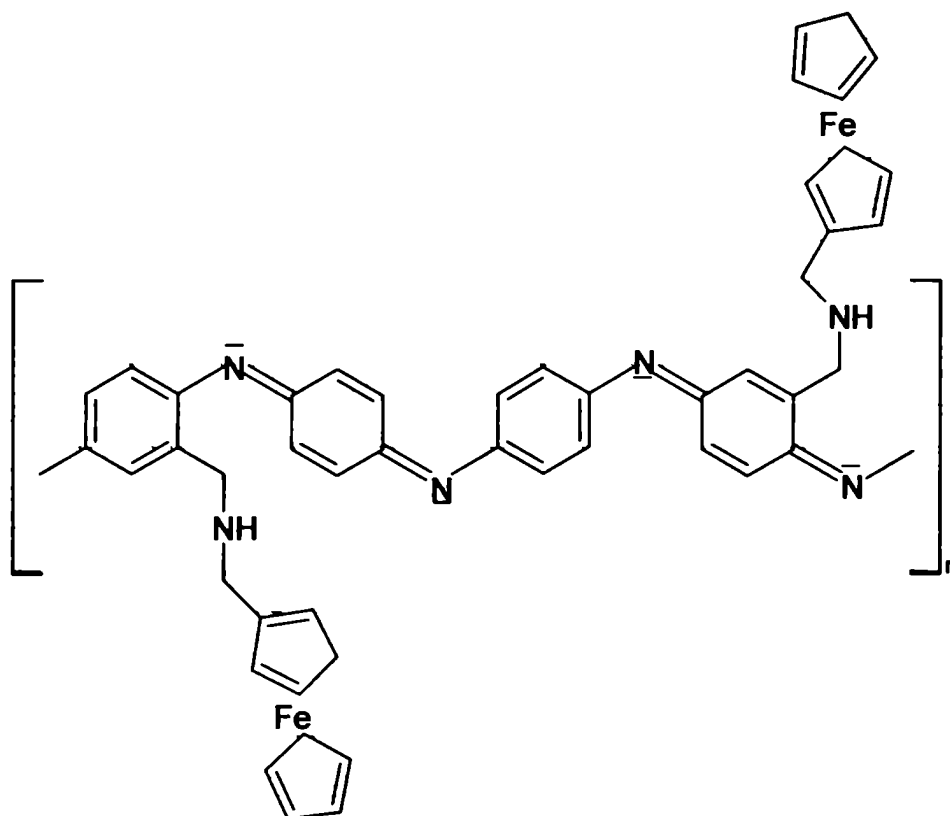
Figura 4.3.- Voltamograma cíclico de poli(ABAanilina) en H_2SO_4 1:10. . Área del electrodo: $0,07\text{ cm}^2$. Velocidad de barrido: $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

un cambio en la forma respecto al voltamograma de PANI. El polímero presenta dos procesos redox, uno a 0,25 V, similar al observado para el primer paso de la oxidación en PANI [9], el segundo proceso redox está desplazado a valores más negativos de potencial respecto al segundo proceso de PANI.

En principio, el resultado es satisfactorio, aunque todavía debería buscarse evidencia experimental de que el polímero obtenido contiene ABA, o al menos, grupos alquilo amino primarios desprendiéndose de la cadena lineal polimérica, y de que posee un comportamiento semiconductor similar al de la polianilina.

El experimento más sencillo para verificar que el polímero contiene grupos alquilo amino primarios es haciéndolo reaccionar con un aldehído o un ácido carboxílico, que después pudiera ser detectado por voltametría cíclica. Entre esas opciones elegimos un aldehído porque el producto de reacción es en primer término una imina o base de Schiff, que luego se reduce para dar un enlace simple covalente entre un N y un C. Ese tipo de enlace es estable y no sufre hidrólisis en medio ácido, cosa que sí ocurre con las bases de Schiff y las amidas. A su vez, esta reacción solo ocurre entre aldehídos y aminos primarios, lo que nos da la seguridad de que los grupos amino pertenecientes a la cadena lineal del polímero no podrán dar un falso positivo. Por lo tanto, se utilizó un

electrodo de oro cubierto por el copolímero que se hizo reaccionar con el ferroceno aldehído. El producto debe tener enlaces covalentes simples



Esquema 4.2.- Poli(ABAAnilina) sustituida con ferroceno aldehído.

entre los grupos amino y las moléculas de ferroceno como se muestra en el Esq. 4.2. La Fig. 4.4.a. muestra un voltamograma de copolímero antes y después de la reacción con FeCp_2CHO . Para mayor claridad, el voltamograma del polímero antes y después de la modificación se da a una velocidad de barrido más baja (5 mV s^{-1}). Puede verse en este voltamograma la presencia del residuo de ferroceno correspondiente, evidenciada por el pico a $0,38 \text{ V}$ que es el valor reportado en la literatura [10], pero se puede ver también alguna estructura a ambos lados del pico como resultado de la superposición de las ondas derivadas del ferroceno y del polímero. Para descartar la posibilidad de que el FeCp_2CHO esté ocluido entre las fibras de polímero y no covalentemente unido, un electrodo con PANI fue tratado exactamente de la misma manera y utilizado como blanco. El voltamograma de PANI antes y después del tratamiento se muestra en la Fig. 4.4.b. No hay pico en $0,38 \text{ V}$ lo que demuestra la ausencia del residuo de ferroceno. La

carga de los dos picos del copolímero antes de la reacción con FeCp_2CHO es de aproximadamente 1 mC. El proceso

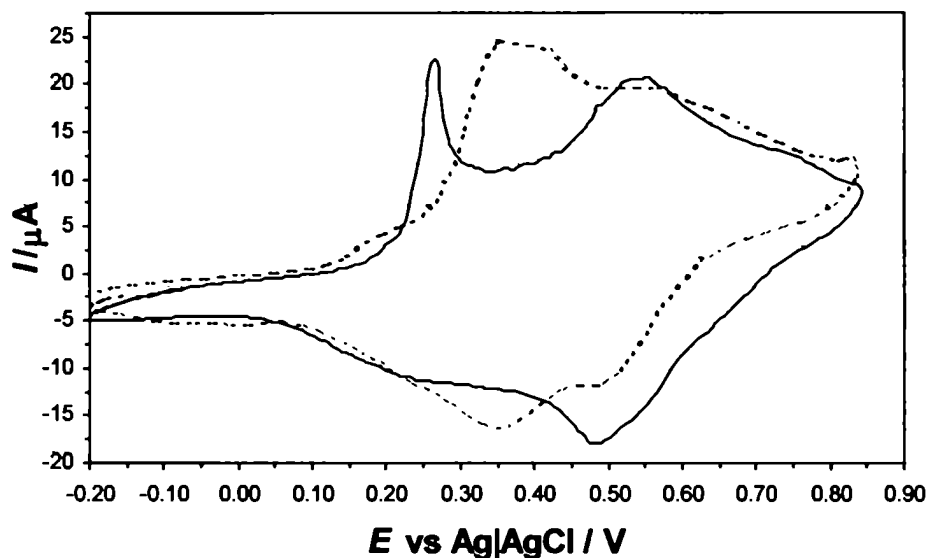


Figura 4.4.a.- Voltamograma cíclico de electrodo de oro modificado con poli(ABA-anilina) en ácido sulfúrico 1.8 M. Línea llena, antes de modificación con ferroceno aldehído; línea punteada, después de modificación. Ambos a 5 mV s^{-1} .

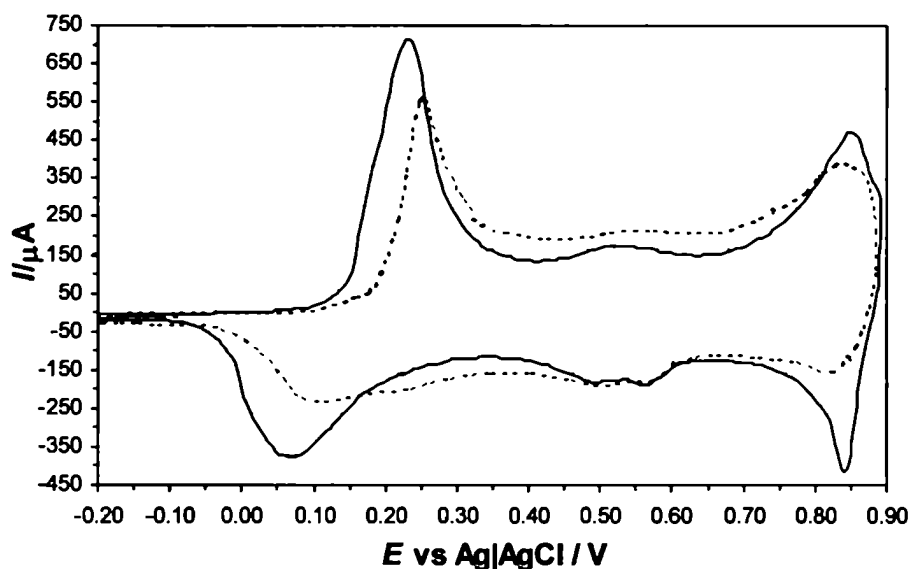
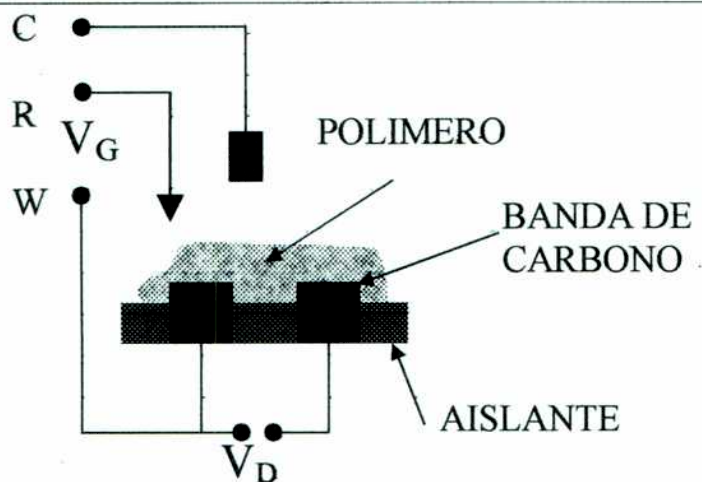


Figura 4.4.b.- Voltamograma cíclico de electrodo de oro modificado con PANI en ácido sulfúrico 1.8 M. Línea llena, antes de modificación con ferroceno aldehído; línea punteada, después de modificación. Ambos a 50 mV s^{-1} .

relacionado con estos dos picos es la oxidación completa del polímero en el cual se intercambia un electrón por molécula de anilina (o ABA). Esto significa que tenemos 1.19×10^{-8} moles de monómeros de anilina más ABA polimerizada en el electrodo. La carga del pico después de la reacción con FeCp_2CHO es 1,24 mC, que es aproximadamente un 8% mayor que antes. Si consideramos que este incremento es debido al FeCp_2CHO unido, ésto demostraría que por lo menos el 8% de los monómeros que constituyen el polímero están modificados. Este incremento no puede deberse al copolímero en sí mismo, ya que el tratamiento no puede crear nuevos sitios redox en el polímero. En caso de que la reacción con FeCp_2CHO fuera completa, ésta sería la cantidad de ABA en el copolímero, si se asume que éste no sufrió ninguna pérdida de electroactividad debido al tratamiento y/o la presencia de los residuos de ferroceno, y que la corriente no faradaica es similar. Una pérdida en conductividad tendría el efecto de disminuir la carga, esto significa que podemos considerar el valor calculado como una estimación de mínima. Todo esto nos indica que el polímero obtenido cumple con el primer criterio de utilidad: expone a la solución grupos amino primarios que permiten la posterior derivatización sin provocar reacciones secundarias no deseadas.

4.4. Características conductoras del copolímero

Ahora falta ver si cumple con el segundo criterio que es el cambio de conductividad dependiente del potencial. Para evaluar esta propiedad del polímero, es necesario diseñar un sistema que permita hacer una medida confiable de la conductividad. En el Capítulo 3, discutimos con más detalle el tema y fundamentamos la elección del dispositivo usado. Brevemente, se crece Pani sobre dos electrodos paralelos separados por un aislante de 12 μm de espesor. Para este fin se utilizó un microelectrodo de bandas cuyo esquema se presenta a continuación (Esq. 4.3.). El experimento es análogo al usado por Wrighton y colaboradores [9]. Los diversos valores de corriente drain (corriente que circula a través del polímero al aplicar un potencial), están reflejando un cambio de la resistencia (conductividad) del mismo. La Fig. 4.5. muestra un gráfico de la corriente “drain” en función del potencial “gate” para el copolímero resultante que llamaremos poli(ABAanilina).



Esquema 4.3.- Microelectrodo de bandas utilizado como conmutador molecular.

Para los casos en los que el electrodo fue fijado a $-0,1$ V y $0,5$ V, el cambio de la conductividad es de casi 500 veces. Los dos electrodos de bandas estaban sumergidos en H_2SO_4 1.8 M. La Fig. 4.6. muestra los valores de la resistencia para cada potencial gate calculada como $\Delta V_{\text{drain}}/\Delta I_{\text{drain}}$. Las resistencias calculadas con este método son resistencias absolutas, no resistencias específicas, pero dan una idea de la capacidad del polímero de cambiar su conductividad.

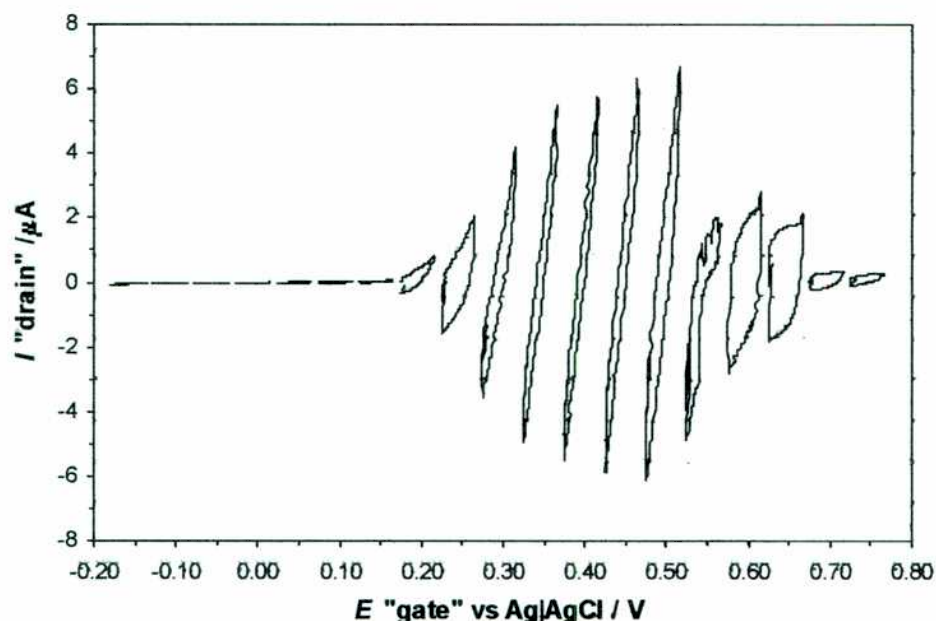


Figura 4.5.- Corriente que fluye entre electrodos fuente y colector al aplicar un barrido de potencial de 20 mV, E_a alrededor del E_g para poli(ABAanilina).

Para ver que cambios suceden al copolímero después de la derivatización con FeCp_2CHO , se utilizó una medida análoga. Este experimento fue realizado en otro

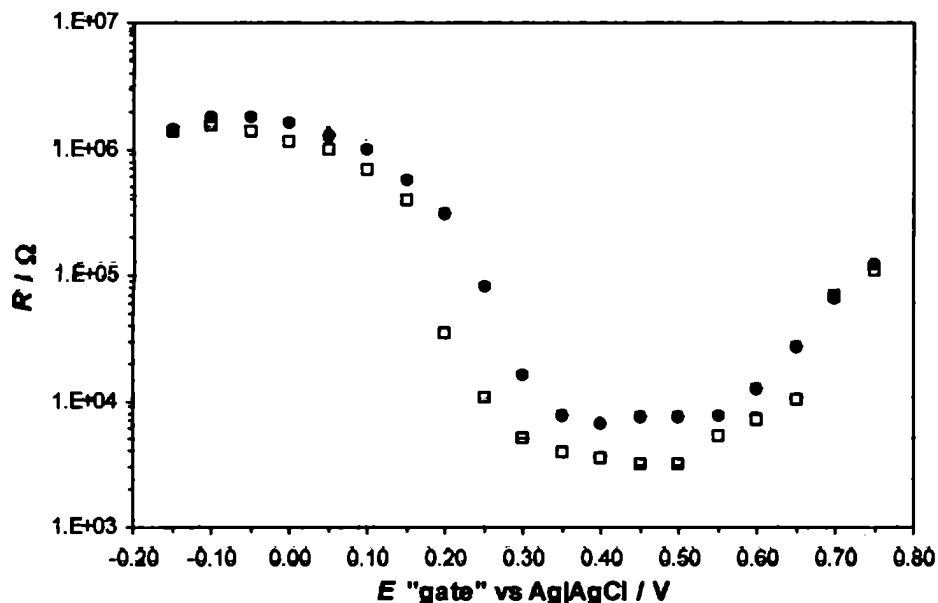


Figura 4.6.- Resistencia de poli(ABAanilina), calculada como $\Delta V_{\text{drain}}/\Delta I_{\text{drain}}$ en función del potencial "gate". (□): antes de derivatización con FeCp_2CHO ; (●): después de derivatización con FeCp_2CHO .

electrodo con copolímero recién sintetizado. En este caso, el polímero depositado en el electrodo antes y después de modificado con FeCp_2CHO tenía aproximadamente la misma carga que la usada para el experimento anterior. Esto significa que se puede comparar directamente los valores de la resistencia para cada potencial. Para confirmar este hecho, el procedimiento para medir conductividad fue realizado para los valores de potencial "gate" correspondientes al máximo y el mínimo de conductividad, o sea 0,4 V y -0.1 V. El cociente entre la resistencia máxima y la resistencia mínima da, en este caso 451, lo cual está muy cerca de 486 (valor anterior). Después de la derivatización con FeCp_2CHO , este cociente cae a 272, demostrando que la presencia de una molécula del tamaño del ferroceno unida al anillo no produce un cambio drástico en las propiedades conductoras. Más aún, este cambio podría deberse al tratamiento químico y no a la presencia de FeCp_2CHO . De manera que si se lograra mejorar las condiciones de la síntesis, se podría obtener un cambio de conductividad parecido al anterior.

4.5. Comportamiento frente a la variación del pH

Realizando diversas pruebas con el copolímero obtenido, se observó que el mismo es más sensible al aumento de pH que la misma polianilina. Se encontró en el caso de una solución de pH 4,7; que el copolímero se volvía casi totalmente inactivo electroquímicamente (cosa que no ocurre con la polianilina, que todavía conserva actividad a pH 5). Puntualmente, se midió la resistencia de un film del polímero con el método de Wrighton y se encontró que la mínima resistencia se registra a 0,2 V y es 47 k Ω , mientras que para un film de similar espesor la polianilina posee una resistencia de aproximadamente 3 k Ω [11]. Es evidente que la presencia de los nuevos grupos amino primarios cambia las características ácido-base del polímero. La evidencia experimental indica que el rango de pH de actividad redox se achica con respecto a polianilina. Una posible forma de explicarlo es que los grupos amino primarios compiten dentro del polímero con los N aromáticos de la cadena lineal por los protones disponibles. Para comparar la fuerza básica de cada tipo de nitrógeno, se puede recurrir a los pK_a de compuestos similares. De tablas [12], se obtiene que el pK_a de la anilina (en realidad del catión anilinio) es 4,63; el de la bencilamina (bencilamonio) es 4,67; mientras que el de la difenilamina es 0,79. Se pueden tomar estos números como el pH necesario para protonar la mitad de los aminos existentes de cada tipo. Se observa que los nitrógenos de la cadena lineal son bases más débiles que los aminos primarios. De esta manera, los aminos alifáticos primarios quitan los protones a los aminos aromáticos secundarios, dejando a la cadena lineal sin protones y generando la inactividad. Una solución de compromiso para este problema sería conseguir un polímero que tenga menos residuos de ABA, de manera que la concentración de aminos primarios en el polímero sea menor. Así, el cambio de comportamiento respecto del pH no sería tan grande y aún quedarían grupos amino para derivatizar. La primera alternativa que aparece es polimerizar una solución de concentración menor de ABA respecto a anilina. Como se verá en el Capítulo 5, este procedimiento no es sencillo. De alguna manera, parece estar determinada la concentración de ABA dentro del polímero. No parece aplicable la hipótesis de que existe una determinada probabilidad de reacción con los monómeros de

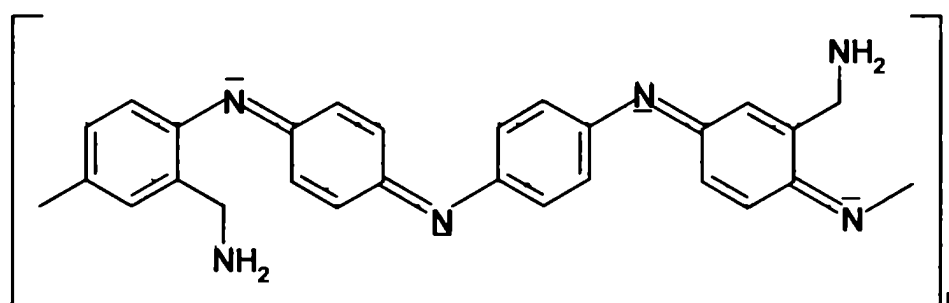
ABA, ligada a un factor estadístico, que va cambiando en la medida que varía su concentración en el seno de la solución. Si así fuera, el cambio de relación ABA:anilina en el seno de la solución debería traer aparejado un cambio de relación ABA:anilina en el polímero formado. De alguna forma, entonces, los resultados expuestos son inesperados y muestran que existen otros factores que contribuyen a determinar la composición final del polímero.

4.6. Caracterización físico-química del copolímero.

A pesar de los ensayos realizados con ferroceno aldehído, que son una evidencia favorable sobre la estructura del copolímero obtenido, se encaró una caracterización físico-química más exhaustiva del producto obtenido. En esta sección, se presentan distintos ensayos con el fin de caracterizar de forma más precisa la copolimerización y su producto.

4.6.1. Caracterización del copolímero por espectroscopía infrarroja.

En primer lugar, se utilizó espectroscopía infrarroja (IR) ya que es una técnica de rutina para la caracterización de este tipo de polímeros. Se pueden encontrar varios ejemplos en la literatura [13, 14].



Esquema 4.4.- Estructura de poli(ABAanilina)

La limitación de la espectroscopía infrarroja es que la asignación de bandas es algunas veces ambigua, existen diversos grupos funcionales que pueden dar una señal en una misma región del espectro, pero combinando los resultados de esta técnica con los

provenientes de otras, puede ser útil para confirmar una estructura o descartar determinada hipótesis. Utilizamos entonces esta técnica, para confirmar la estructura propuesta que se muestra en el Esquema 4.4.

Se realizaron para tomar como referencia, espectros de anilina, ABA y poli(ABAanilina) obtenida en base a una relación inicial de 85:15. Los resultados se muestran en la Figura 4.7.

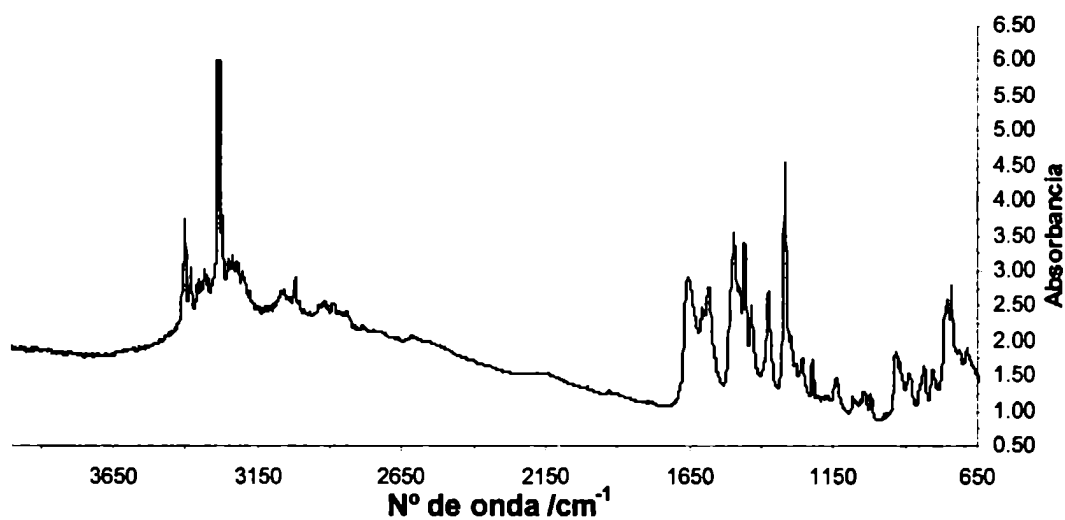


Figura 4.7.a.

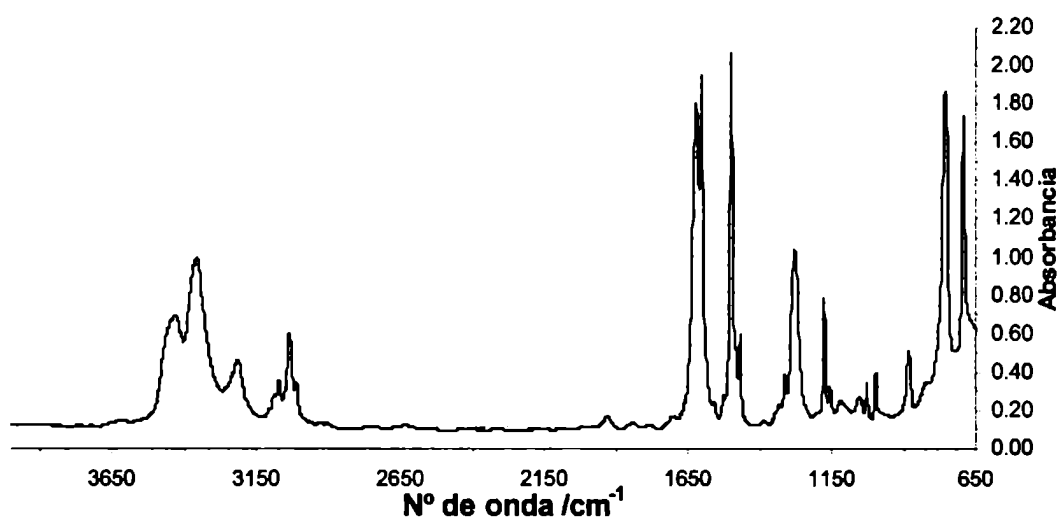


Figura 4.7.b.

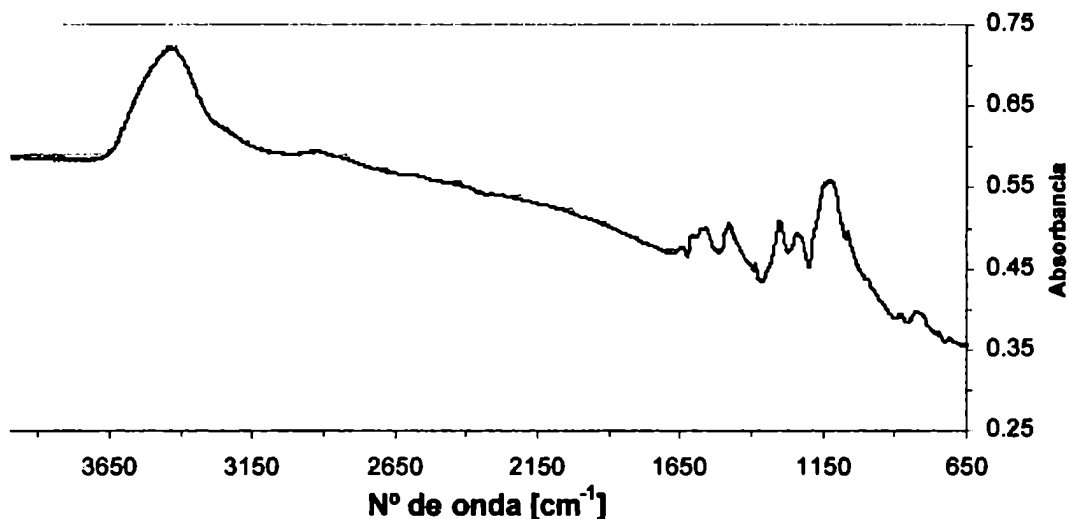


Figura 4.7.c.

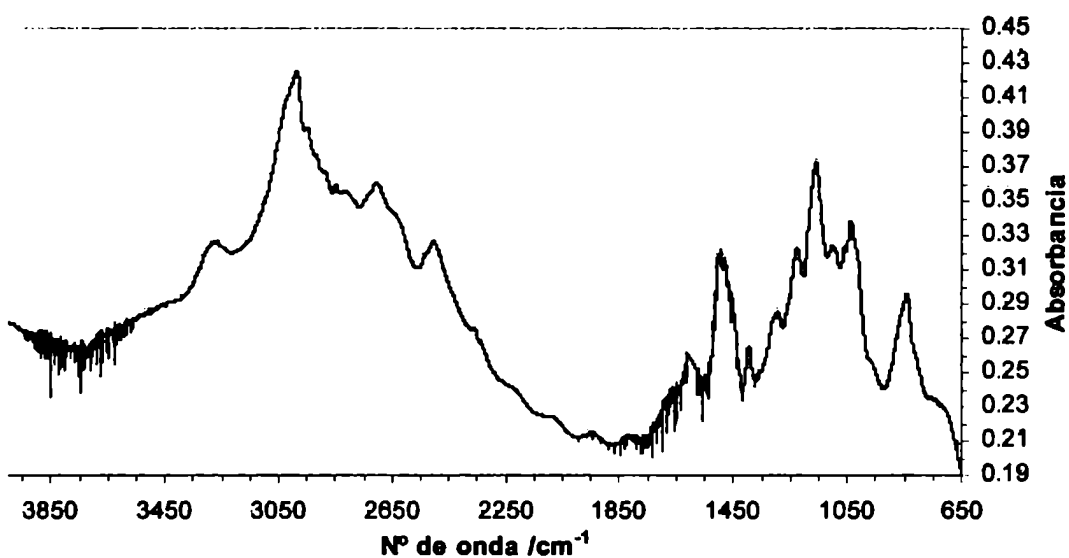


Figura 4.7.d.

Figura 4.7.- Espectros FTIR de: a. Anilina Baker pura; b. ABA Aldrich, en pastilla de KBr; c. Polianilina en pastilla de KBr; Poli(ABAAnilina) sobre electrodo de oro (reflectancia difusa)

Las asignaciones de bandas se hicieron en base a la literatura acerca del tema [15,16, 4].

Los puntos más importantes con respecto al espectro de poli(ABAAnilina) a diferencia de los espectros de polianilina son: el estiramiento de metilenos a 2850 - 2950 cm^{-1} (presente en ABA y ausente en anilina); aminas alifáticas primarias a 3300

cm^{-1} (también presente en ABA y ausente en anilina); deformación CH debida a sustitución 1,2,4 del anillo (no está presente en polianilina, pero sí en poli(o-toluidina)) $860\text{-}880\text{ cm}^{-1}$; puente hidrógeno 3000 cm^{-1} (en el copolímero hay una alta tendencia a formar puente hidrógeno intramolecular), la estructura en la región de 1230 a 1350 donde aparecen más de dos picos al igual que en el caso de Chan *et. al.* que sintetizaron un polímero a partir de ácido *o*-aminofosfónico donde se observan características similares que atribuyen al acoplamiento mecánico por puente hidrógeno intramolecular con el fosfonato (en nuestro caso sería con el grupo amino primario)[4]. Además el copolímero presenta características en común con los espectros de anilina, ABA y polianilina, que se muestran arriba [15]: vibración de anillo bencénico a 1500 cm^{-1} , vibración de anillo quinóideo cerca de 1600 cm^{-1} (de la relación entre estos dos picos podemos decir que el polímero se hallaba en su forma reducida), vibraciones de C-H fuera del plano en la región de 800 cm^{-1} , δ -C-H en el plano a 1150 cm^{-1} (puede estar superpuesto con el SO_4^{2-} que debiera dar señal a 1100 cm^{-1}).

A partir de la comparación del espectro obtenido con los espectros de los respectivos monómeros y polianilina, se infiere que el producto obtenido es un copolímero. De los resultados obtenidos a partir de los experimentos de voltametría cíclica y espectroscopia IR es posible afirmar que ambas moléculas están presentes en el polímero ya que a partir de los resultados electroquímicos es posible observar un comportamiento similar a la polianilina y de la información obtenida por IR la presencia de ABA parece ser mayor que 8 % dadas las intensidades de las señales correspondientes a ABA. Para cuantificar la composición del copolímero se recurrió a la espectroscopia XPS.

4.6.2. Caracterización del copolímero por XPS

Una de las técnicas más empleadas para la caracterización de polímeros es la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). Una de las ventajas que ofrece esta técnica es que da la composición de la muestra por elemento y da también información cuantitativa, lo cual permite obtener una estequiometría. Una descripción de la técnica se dio en el Capítulo 2.

Típicamente, un espectro de anilina debería tener un pico para carbono y otro para nitrógeno, y la relación de áreas de los picos debería ser C:N=6:1. De la misma manera, un espectro de polianilina debería tener los mismos dos picos con la misma relación de áreas. Claro que en este caso, aparecen más particularidades. Como se vio antes, la polianilina posee estados de oxidación definidos, y cada uno de esos estados de oxidación tienen sus respectivos equilibrios ácido-base. Todos estos factores influyen en la energía de unión, especialmente del nitrógeno. No tendrán la misma energía de unión los N de la leucoemeraldina que los de la pernigranilina. Tampoco tendrán la misma energía los N que se encuentran protonados que los que estén sin protonar, o sea que en

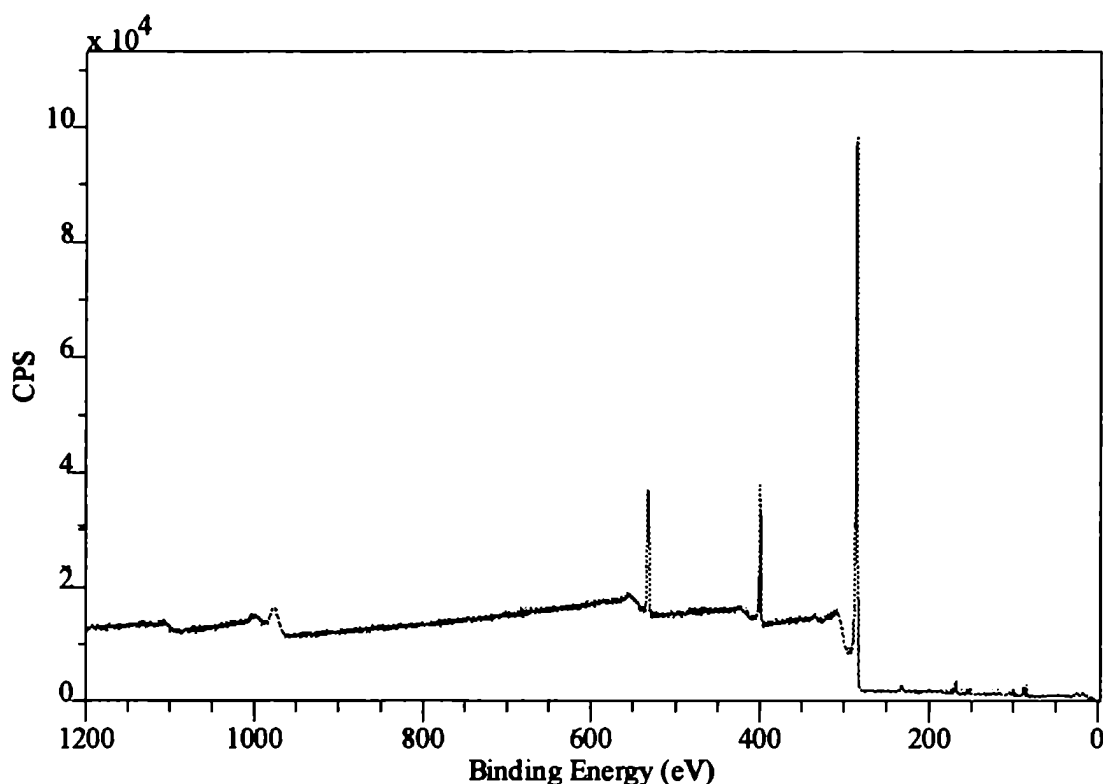


Figura 4.8.- Espectro XPS de polianilina

el espectro de polianilina habrá más características que observar. En la Fig. 4.8. se muestra un espectro de polianilina. El pico a 286 eV es el correspondiente a C1s, mientras que el de 400 eV es el de N1s. A 532 eV se puede observar un pico de O1s. Este pico no debería aparecer en teoría, aunque se sabe que uno de los productos de hidrólisis de la polianilina es la hidroquinona, que posee dos átomos de oxígeno por molécula. Además de estos tres elementos, se ven pequeños picos a 165 y 228 eV que

corresponden a S 2p y 2s respectivamente que vienen de los iones sulfato presentes en la solución de polimerización (H_2SO_4 1:10). Estos iones son responsables del resto del oxígeno que aparece en el espectro. Ya menos importantes, se ve un par de picos a 84 y 88 eV correspondientes a Au 4f7/2 y 4f5/2 respectivamente. Estos picos aparecen porque el sustrato sobre el cual se realizó la deposición de polianilina es Si recubierto de Au. De hecho, observando con atención, se pueden ver también los picos de Si 2p a 100 eV y 2s a 150 eV. Los picos anchos a 975 y 978 eV son picos de electrones Auger de O.

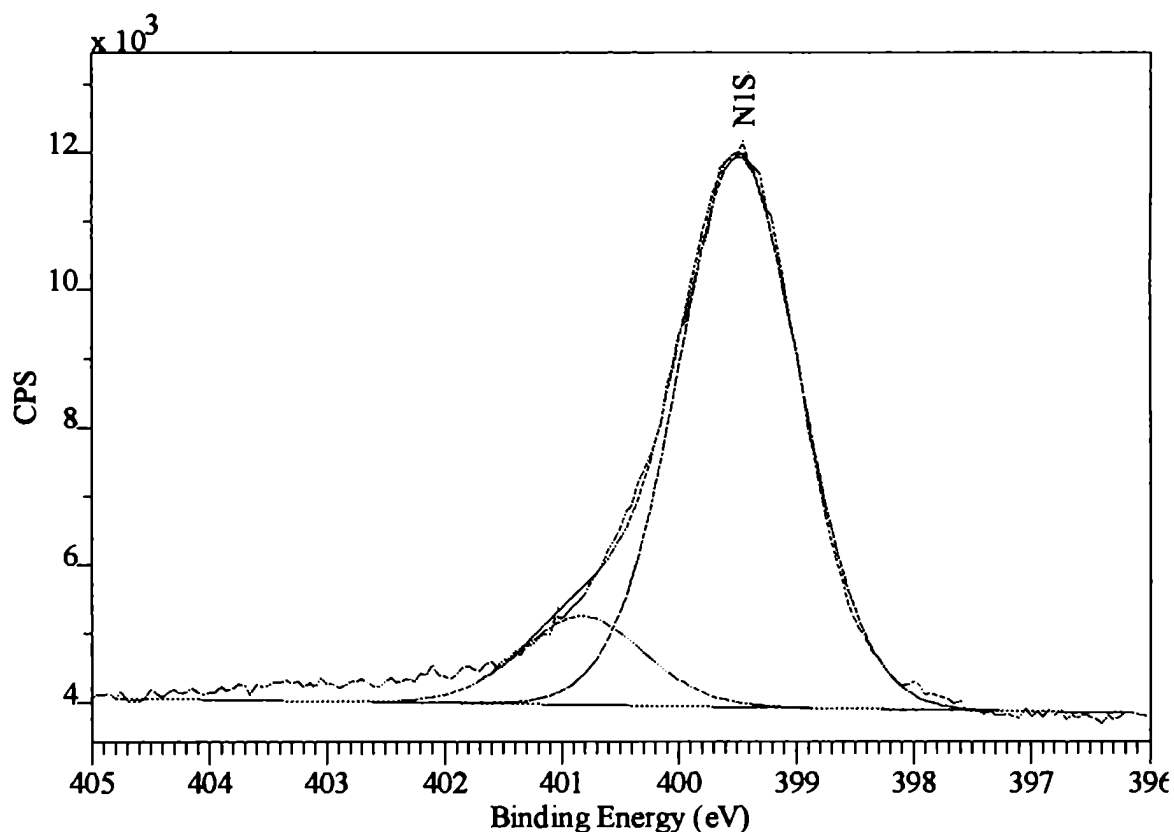


Figura 4.9.- Espectro XPS de la región de N1s de polianilina

En la Fig. 4.9 se observa más en detalle el pico de N del espectro de la Fig. 4.8. Se puede observar que la forma del pico no es muy simétrica y por lo tanto el ajuste de una sola gaussiana, no será suficiente para obtener un residual satisfactorio. La interpretación física es que no existe un solo tipo de N en el polímero, sino que existen N en distintos entornos, cada uno de ellos dando una señal distinta en el espectro. En consecuencia, se agrega otra gaussiana al ajuste y se intenta ahora ajustar ambas curvas a la vez como componentes del pico obtenido experimentalmente. El pico de mayores energías de unión (400,8) se atribuye a la pequeña proporción de N que quedaron protonados a pesar del lavado con agua destilada. El pico mayoritario de 399,5 corresponde al resto de los N del polímero. Ahora queda analizar de la misma manera el copolímero sintetizado e intentar sacar del espectro la información que permita echar luz sobre la estructura del mismo. Se realizó en principio, un espectro de

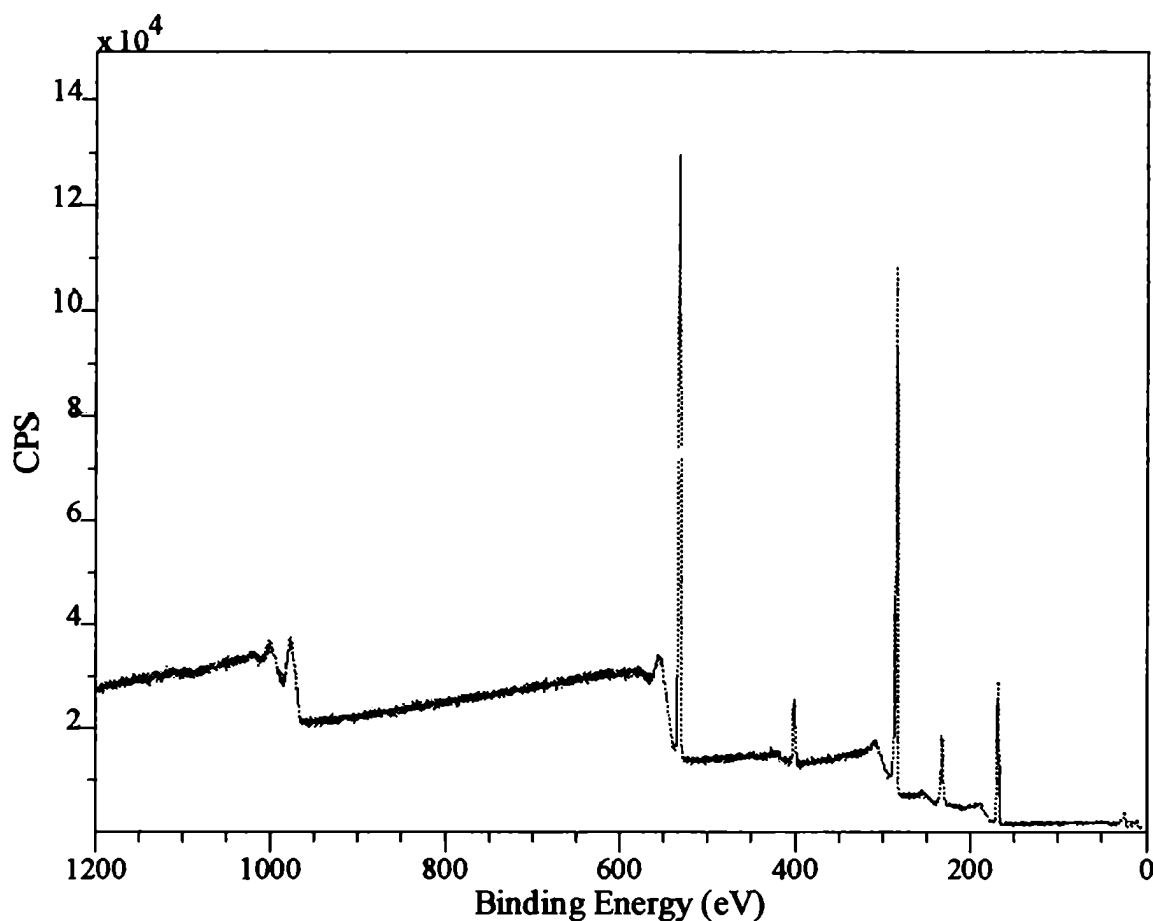


Figura 4.10.- Espectro XPS de poli(ABAanilina)

poli(ABAanilina) de la misma manera que se había hecho el de polianilina y en las mismas condiciones. El resultado obtenido es el que se muestra en la Fig. 4.10. Se observan en este espectro los mismos picos que se veían aparecer en el espectro de anilina, lo cual es lógico porque no se está introduciendo ningún elemento nuevo. Lo que se espera ver a priori, es algunas diferencias entre el espectro de polianilina y poli(ABAanilina) que son las siguientes: en primer lugar, un pico de N que presente un desdoblamiento, más o menos evidente, causado por la presencia de dos tipos de N diferentes que son: los N aromáticos secundarios (eventualmente en forma de imina) de la cadena lineal y los N alifáticos primarios del grupo metilamino del ABA. En segundo lugar, se espera alguna diferencia en el pico de C debido a la aparición de metilenos. Se puede observar en la Fig. 4.10 que los picos de S y O se volvieron importantes. Esto se debe a que el polímero estaba

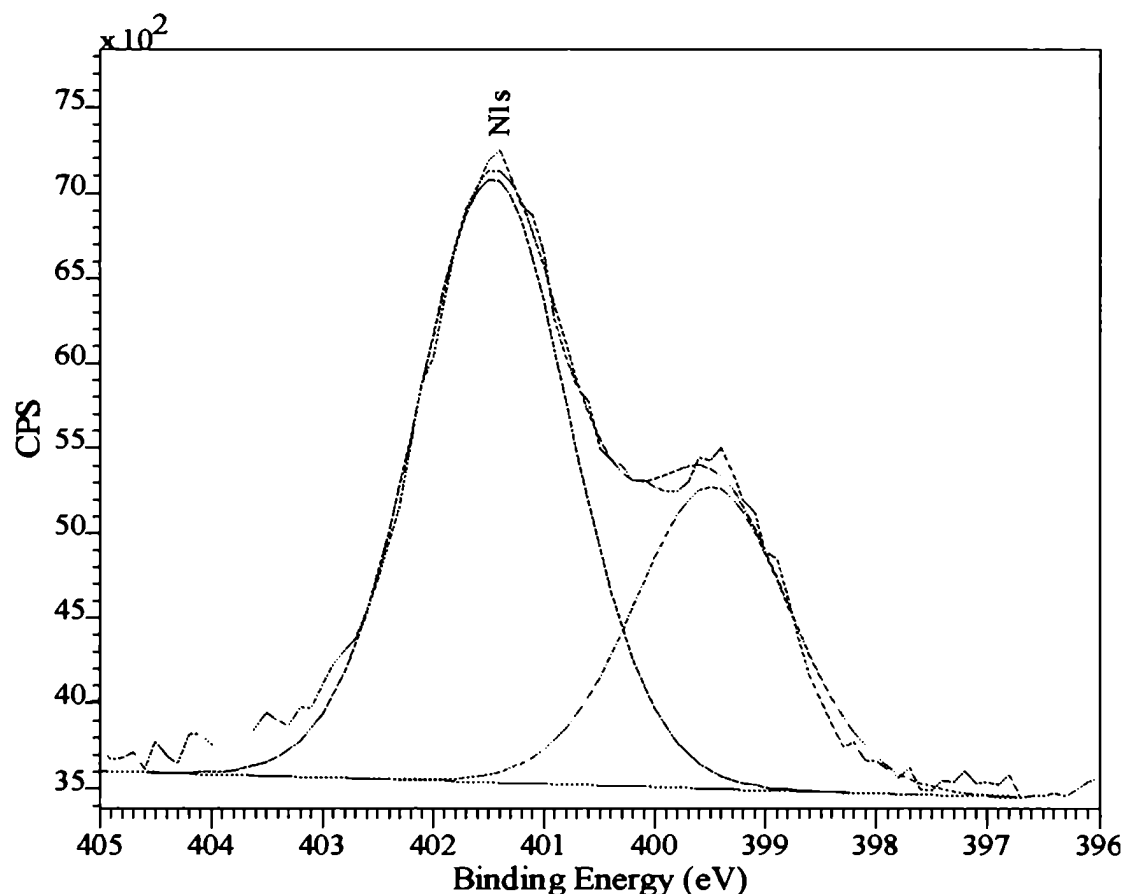


Figura 4.11.a.- Espectro XPS de la región de N1s de poli(ABAanilina)

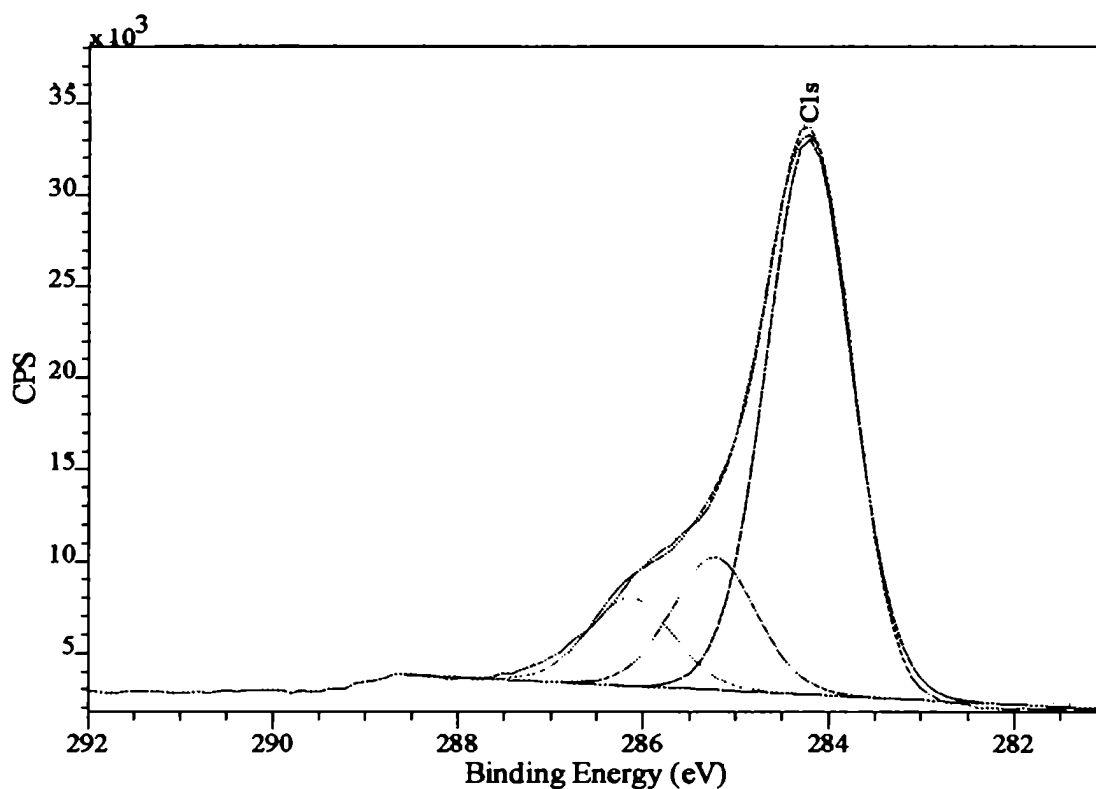


Figura 4.11.b.- Espectro XPS de la región de C1s de poli(ABAanilina)

en su estado oxidado al momento de realizar el análisis por lo que posee una gran cantidad aniones balanceando cargas. Estos aniones son sulfato (o sulfato ácido). Para hacer un análisis más minucioso del espectro se hará referencia ahora a los barridos regionales que aparecen en la Figura 4.11. En el espectro del N1s (Fig. 4.11.a.) se ve claramente el desdoblamiento del pico de N. El pico mayoritario (401.5 eV) debe corresponder a los N de la cadena lineal del polímero, mientras que el pico de 399.5 eV se debe a la presencia de aminos primarios alifáticos, los cuales tienen lógicamente, una energía de unión menor por la misma razón que son más básicos. O sea que tienen más disponible un par de electrones, mientras que los N de la cadena lineal se hallan en estado oxidado y todo el sistema tiene deficiencia de electrones. Además, gran parte de los N están protonados contribuyendo a que sea difícil extraer un electrón. Por otro lado, se puede obtener de estos picos información cuantitativa. De la relación de área de los picos, puede calcularse una estequiometría. En este caso, esa estequiometría da

como resultado que en el copolímero, aproximadamente la mitad de las unidades son monómeros de anilina y la otra mitad, son monómeros de ABA. Esta proporción varía levemente de muestra en muestra y sugiere que ABA es apenas mayoritario en la composición del copolímero. Se hace notar que se partió de una solución en la cual la relación de concentraciones ABA:anilina era de 85:15 y se llegó a un polímero cuya relación ABA:anilina es aproximadamente 1:1. Este resultado, completa al obtenido por método electroquímico por derivatización con ferroceno aldehído, que sugería que como mínimo, se incorporaban en el copolímero un 10 % de monómeros de ABA. Se observa ahora que finalmente, el número es cercano a 50 %. También se explica por qué se encuentran tan marcadas en el espectro IR las características que diferencian a poli(ABAanilina) de polianilina cuando hubieran sido mucho menos notables si hubiera habido solo un 10 % de ABA. De esta manera indirecta, se obtiene información del rendimiento del proceso de derivatización con ferroceno aldehído (sería de alrededor del 20 % de los aminos alifáticos presentes). Si bien el procedimiento no produce la derivatización de todos los grupos amino primarios, es evidente que no puede ser una reacción superficial, sino que el reactivo penetra en el polímero y reacciona con la mayor parte de las cadenas, sino con todas.

En el espectro de la región de C1s podemos observar la aparición de un pico a 286,1 eV que tiene aproximadamente la misma área que el pico correspondiente a aminos primarios alifáticos. También vemos que aparece desplazado hacia una energía de unión mayor, lo cual es coherente para un metileno respecto a los C bencénicos.

4.7. Otras modificaciones

Por otra parte, se intentó utilizar esta técnica, que ha probado su efectividad, para caracterizar productos de reacción entre el copolímero inmovilizado en el electrodo y algún reactivo que sea de interés. Ya se había intentado el pegado covalente de una molécula que pudiera detectarse por electroquímica. En ese caso se usó ferroceno aldehído. Lo que se intentó ahora es realizar otro tipo de reacción y detectar el pegado del reactivo esta vez por XPS. Resulta de interés por sus potenciales aplicaciones, la reacción de formación de enlace amida entre un reactivo que posea un grupo carboxilo y los grupos amino del polímero (recordemos que todas las proteínas poseen grupos

carboxilo). Se hicieron pruebas con dos reactivos de diferentes características, obteniendo resultados también diferentes. El primer reactivo utilizado fue el ácido ferroceno acético ($\text{FeCp}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Este reactivo resulta un buen trazador para XPS porque posee un átomo de Fe cuya presencia puede ser fácilmente detectada por sus picos característicos a 710 y 722 eV. Lo que hace sencilla la detección en este caso, es que el hierro no está presente en el polímero, o sea que se busca sencillamente ver la presencia o ausencia de hierro en el producto (y no corrimientos de picos o aumentos en intensidad relativa de señales que suelen ser más difíciles de ver). Se usó para esta reacción una técnica suave utilizada generalmente para enzimas. Como blanco para la reacción se usó, al igual que en el caso anterior, polianilina por las razones ya expuestas. Los resultados fueron buenos aunque un poco ambiguos. Se detectó la presencia de Fe en la muestra de poli(ABAanilina) sometida a la reacción, con una señal distinguible. Lo ambiguo es que la polianilina también presentó una señal de $\text{FeCp}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, aunque menor. De manera que el lavado con agua destilada no fue suficiente para remover el exceso de ferroceno que quedó adsorbido al polímero. Sin embargo, una diferencia significativa fue que el pico de nitrógeno cambió sustancialmente en el caso de poli(ABAanilina), cosa que no ocurrió con la polianilina. Esto podría ser una indicación de que en un caso ocurre la formación de un enlace covalente, mientras que en otro solo se ve el efecto electrostático.

La misma prueba se realizó con microperoxidasa MP-11. Esta molécula es parte del centro activo de una enzima (peroxidasa) y conserva actividad catalítica. Contiene 11 aminoácidos y un grupo hemo en el centro del cual se halla coordinado un átomo de Fe. Nuevamente en este caso el elemento a detectar es el Fe. La molécula posee, además del carboxilo terminal, otros grupos carboxilo alrededor del grupo hemo. Nuevamente en este caso, interesa esta molécula por sus potenciales aplicaciones en el desarrollo de sensores. En este caso el resultado fue parecido al caso anterior. Pudimos detectar Fe en el copolímero sometido a la reacción, aunque en menor proporción, lo cual es lógico dado el mayor tamaño de la molécula en juego. Lo bueno en este caso es que la molécula de polianilina prácticamente no mostró señal de Fe. También nos parece lógico el resultado en este caso, por ser la MP-11 un reactivo más hidrofílico que el ferroceno, notamos más efectividad en el lavado.

4.8. Conclusiones

En este capítulo hemos presentado un nuevo copolímero sintetizado a partir de una solución de anilina y o-aminobencilamina en relación 85:15 % en moles por método electroquímico de barrido de potencial. El copolímero obtenido se caracterizó por la técnica electroquímica de voltametría cíclica, por FTIR y por XPS. Se determinó a través de este análisis que el copolímero tiene una estructura lineal como la de polianilina pero posee grupos funcionales aminos capaces de ser derivatizados sin pérdida notable de conductividad. Estos grupos aparecen aproximadamente en la mitad de las unidades monoméricas del polímero. Se probó la reacción de condensación aldehído-amino por la cual se ligó ferroceno al polímero. Este último resultado es importantísimo porque permitiría hacer un sensor a base de una polianilina modificada con un mediador inmovilizado de manera covalente sobre el electrodo. Por ejemplo, se podría hacer un sensor para glucosa con el método utilizado por Bartlett y colaboradores [17] pero en vez de usar un mediador en solución, usar un mediador inmovilizado y convertir el ensayo en “reagentless”.

Finalmente, se concluye que es posible obtener un polímero derivado de polianilina con similares características y que permita la derivatización. Se encuentra que el grupo amino es útil para este fin.

Bibliografía

1. MacDiarmid, A.G.; Chang, J.C.; Richter, A.F.; Somasiri, N.L.D.; Epstein, A.J. "Conducting polymers", Alcacer, L., Ed., Reidel publishing Co.: Holland. 1987, 105
2. Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988, 160, 151
3. Mikahel, M.G.; Padias, A.B.; Hall J.K. Jr. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 35, (1997), 1673
4. Chan, H.S.O.; Ho, P.K.H.; Ng, S.C.; Tan, B.T.G.; Tan, K.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 8517
5. Chen, S.; Hwang G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 10055
6. Horwitz, C.P.; Zuo Q. *Inorg. Chem*, 31, (1992), 1607
7. Horwitz, C.P.; Zuo Q. *J. Electroanal. Chem.*, 324, (1992), 79
8. Desilvestro J.; Schiefele W. *J. Mater. Chem.*, 3, (1993), 263
9. Paul, E.W.; Ricco, A.J.; Wrighton M.S. *J.Phys.Chem.*; 89, (1985), 1441
10. Calvo, E.J.; Danilowicz, C.; Diaz L.; *J. Electroanal. Chem.*, 369, (1994), 279
11. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Wang, J. H.; Palmisano, F; De Benedetto, G.; *Anal. Chem.* 1998, 70, 3685-3694
12. CRC Handbook of Physics and Chemistry
13. "Electronic Properties of Conjugated Polymers IIP"; Springer Series in Solid State Sciencies, Vol. 91, 290-332
14. "Conjugated Polymers", Brédas, Silbey, 1991 Kluwer Academic Publishers
15. Sariciftci, N. S.; Kuzmany, H.; Neugebauer, H.; Neckel, A.; *J. Chem. Phys.* 1990, 92 (7), 4530-4539
16. Seeger, D.; Kowalchyk, W.; Korzeniewski, C.; *Langmuir*, 1990, 6, 10, 527-1534
17. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R. *Anal.Chem.* 1994, 66, 9, 1552-1559

Capítulo 5

Copolímeros sintetizados a partir de diferentes proporciones ABA:anilina

- 5.1. Introducción.**
 - 5.2. Polimerización de distintas proporciones ABA:anilina**
 - 5.3. Modelado Computacional**
- Bibliografía**

Capítulo 5

Copolímeros sintetizados a partir de diferentes proporciones de ABA:anilina

5.1. Introducción

En el Capítulo 4 se trató el tema de la obtención de polímeros derivados de la polianilina que contengan grupos funcionales. Se presentó asimismo, una forma de obtener un polímero con dichas características que, consiste en un copolímero entre anilina y *o*-aminobencilamina. La técnica desarrollada, es el resultado de varios intentos de obtener las propiedades deseadas. Para lograr estos resultados fue necesario entender qué mecanismos gobiernan el proceso de copolimerización. En la literatura se pueden encontrar publicaciones sobre la polimerización de anilina, que emplean diversas técnicas experimentales para intentar entender el problema [1, 2]. Desde el punto de vista mecanístico, se encuentran enfoques físicos, que estudian el estado de los electrones en el momento de la polimerización, y enfoques químicos, que apuntan a estudiar las reactividades, cinéticas, etc.. La gran mayoría de estos trabajos se refiere a la polimerización de anilina, mientras que es poco frecuente encontrar trabajos que caractericen la copolimerización de anilina con un derivado. En principio, se estableció con bastante claridad que el primer paso de la polimerización de anilina sobre un electrodo es la formación de un catión radical resultante de extraerle un electrón a una molécula de anilina. La superficie del electrodo se halla a un potencial suficientemente oxidante para que esto ocurra. En el segundo paso, dos de estos cationes radicales reaccionan entre sí para formar un dímero de anilina cabeza-cola. El proceso se repite entre el dímero y otro catión radical para dar un trímero y así sucesivamente hasta formar el polímero [3, 4]. De modo que no resulta, relativamente muy difícil, según esta descripción, predecir cómo va a ocurrir una copolimerización. Basta con analizar comparativamente la facilidad de formación del correspondiente catión radical para saber cuál será el camino preferido para la polimerización. Por supuesto el problema no es tan sencillo porque también influyen factores estéricos y otros fenómenos que puedan contribuir a la estabilización (o desestabilización) de la molécula formada. Sería de gran utilidad también en este caso, disponer de información que permita predecir qué

derivados de la anilina pueden ser copolimerizados con anilina, qué productos se obtendrían y, eventualmente, cómo se puede controlar la composición de este producto.

En este capítulo, se presentarán resultados que muestran un panorama de los factores que influyen en el mecanismo.

5.2. Polimerización de distintas proporciones de ABA:anilina

Del capítulo 4, surge la pregunta de qué pasaría si se intenta copolimerizar soluciones de distinta relación de concentraciones ABA:anilina. Utilizando XPS, se analizaron los resultados de copolimerizar soluciones ABA:anilina de distintas relaciones de concentración. Como el experimento tiene fines comparativos, se desea que las condiciones de las distintas polimerizaciones sean lo más parecidas posible. La primera dificultad que se plantea es que la velocidad de crecimiento del polímero resultante varía, aumentando a medida que crece la proporción de anilina en la solución de polimerización. Por lo tanto, si se polimeriza durante el mismo tiempo, es decir la misma cantidad de ciclos de potencial, se obtendrán películas de diferentes espesores. Como es necesario un espesor mínimo de película para obtener una buena señal de XPS, se eligió obtener cargas parecidas. De manera que se prepararon soluciones de anilina y ABA en H_2SO_4 1:10 con concentración total de 0,517 M (entre los dos reactivos), pero con relaciones ABA:anilina de 90:10; 85:15; 80:20; 75:25; 70:30; 60:40; 50:50 y 100:0 (esta última correspondiente a anilina sola, para tener como referencia el espectro XPS de la polianilina polimerizada bajo las mismas condiciones). En la Figura 5.1. se muestran los espectros XPS de la región de N1s de las distintas relaciones de concentración ABA:anilina.

Como se puede observar en estos espectros, aparecen dos grandes grupos: para muestras entre 90:10 y 75:25, la relación N aromático a N alifático no varía, siendo en todos estos casos casi exactamente 66:33 % sobre el total de N. Para 70:30 se observa un pequeño cambio en la relación de concentraciones que es ahora 72:28, si bien aún sería difícil precisar hasta qué punto es un cambio real en la composición del polímero o es parte de la variabilidad de la técnica utilizada. En segundo lugar, para la proporción 60:40 o menores (en ABA) se observa un cambio notable en la composición del polímero resultante: 92:8 % en el caso de 60:40 que es prácticamente polianilina pura al

igual que 50:50. En el caso de la proporción 60:40, podría confundirse el pico minoritario con el pico correspondiente a N protonado, pero esto no sería correcto ya

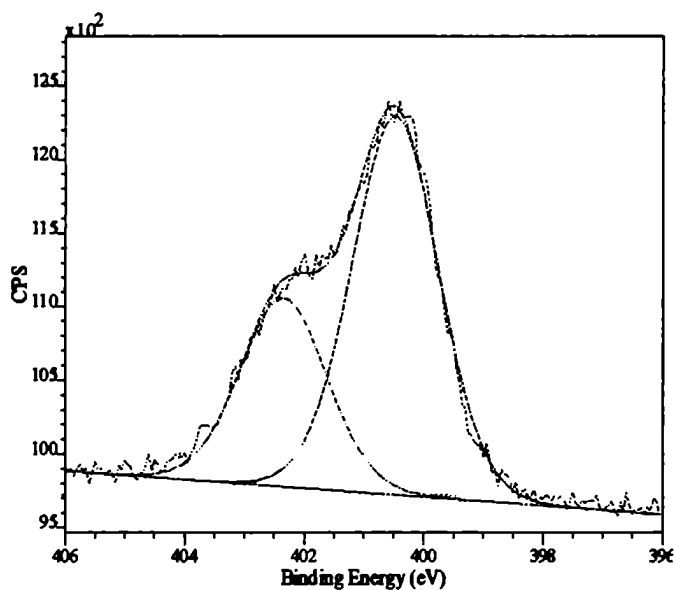


Figura 5.1.a.

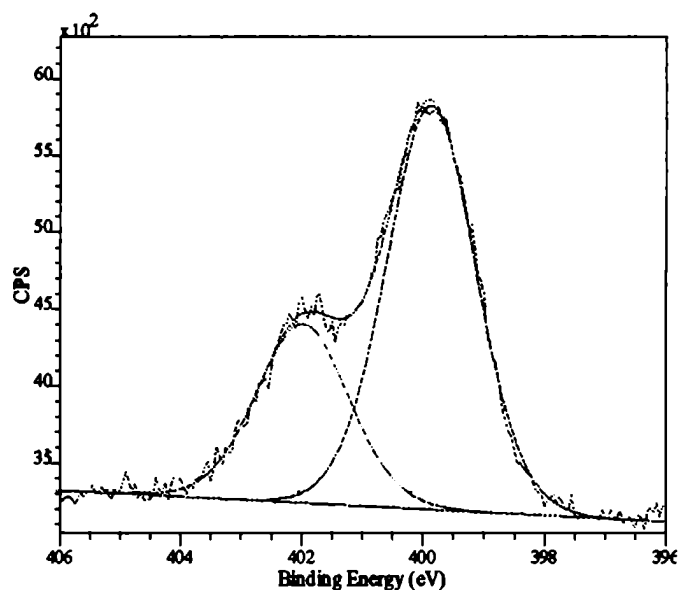


Figura 5.1.b

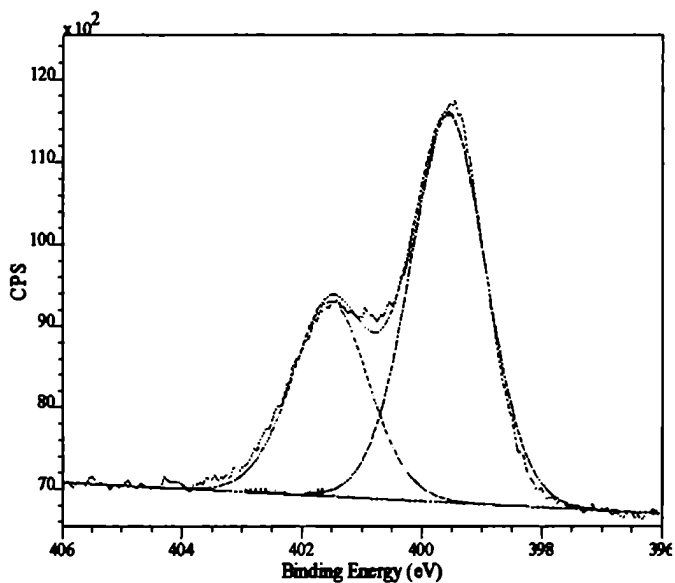


Figura 5.1.c.

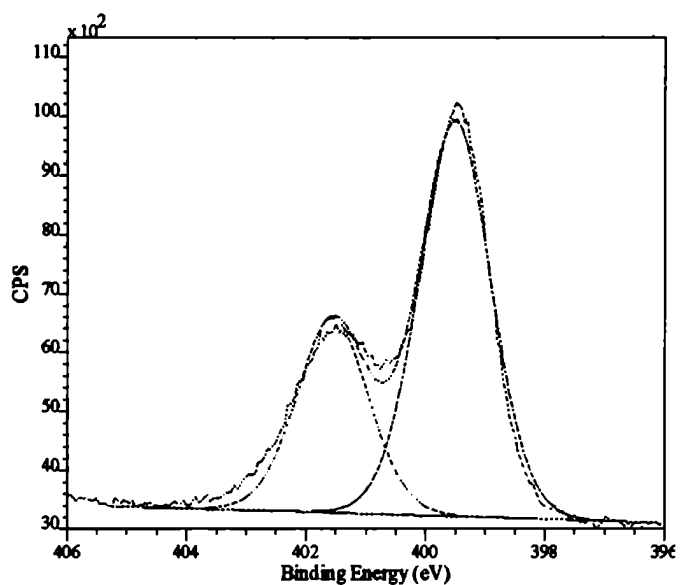


Figura 5.1.d.

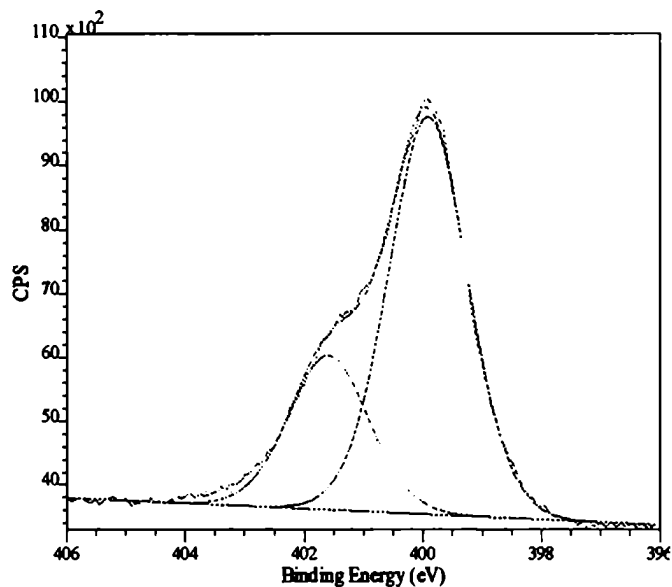


Figura 5.1.e.

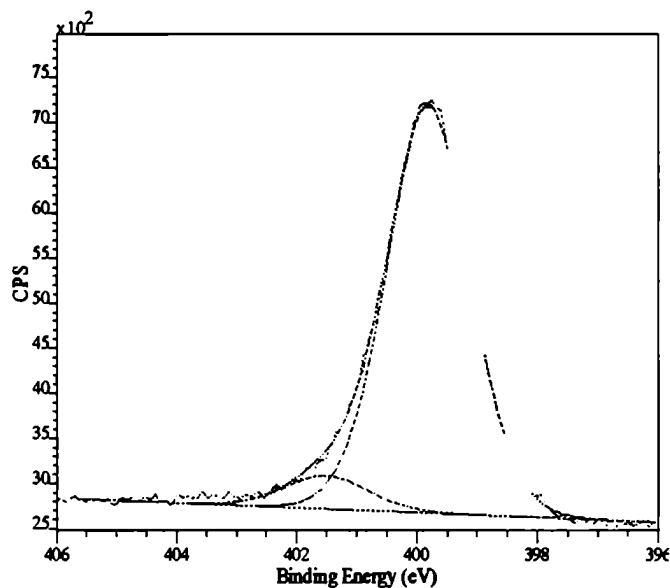


Figura 5.1.f.

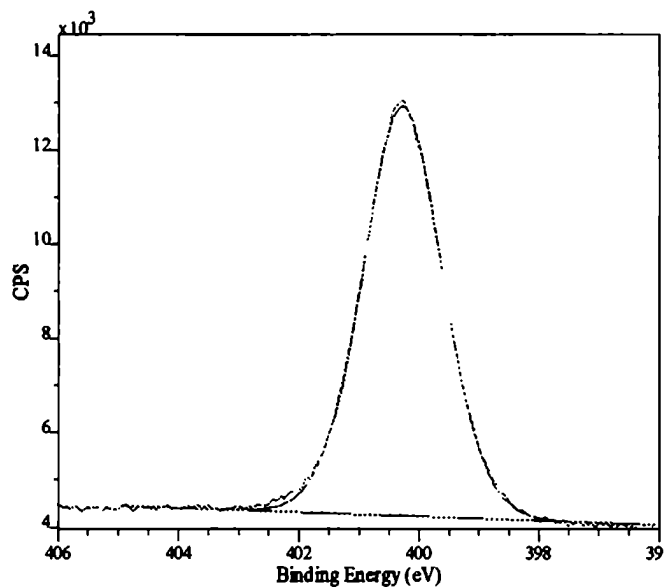


Figura 5.1.g.

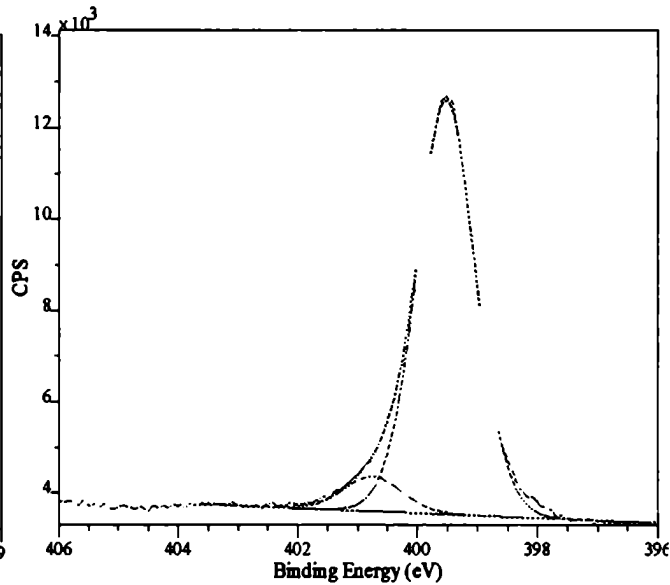


Figura 5.1.h.

Figura 5.1.- Espectros XPS de la región de Ni1s de poli(ABAanilina) crecida a partir de soluciones ABA:anilina de las siguientes relaciones de concentraciones en % moles: a. 90:10; b. 85:15; c. 80:20; d. 75:25; e. 70:30; f. 60:40; g. 50:50; h. 0:100. La concentración final de ambos monómeros sumados es 0,517 M en todos los casos.

que el pico minoritario conserva la misma energía de unión que corresponde al N alifático. Esto se ve más claramente si se observa el espectro de la relación 0:100, o sea de la polianilina, que sí presenta el pico de N protonado a una energía de unión por lo menos 1 eV más baja. Dada esta tendencia, no se probaron proporciones de ABA menores a 50 %. Por otra parte, cuando se va a proporciones muy altas de ABA, los polímeros resultantes no tienen un comportamiento estable por lo que no es fácil comparar los resultados con el resto de las proporciones. Los polímeros que se obtienen luego de largos tiempos de crecimiento (muy lento), tienen voltamogramas inestables y poco reproducibles. Así, se hace difícil calcular la carga y caracterizar el producto.

En cuanto a la electroquímica, se presentó en el Capítulo 4 el voltamograma cíclico del copolímero poli(ABAanilina) resultante de la solución que contenía ABA:anilina en proporción 85:15 (Fig. 4.3.). Se observaba que el voltamograma era de análogo al de polianilina pero con los picos levemente desplazados a potenciales más anódicos y más juntos entre sí. Tomando en cuenta los resultados del XPS, se sabe ahora que la proporción 85:15 quedó dentro del grupo de proporciones de ABA en solución mayores a 75:25 para el cual la proporción de N aromático a N alifático no varía, siendo en todos estos casos 66:33 %. Podría esperarse entonces, un voltamograma cíclico para la proporción 75:25 igual al correspondiente a 85:15 (Fig. 4.3.). En la Fig. 5.2. se muestra un voltamogramas de poli(ABAanilina) obtenidas a partir de soluciones 75:25 y 80:20.

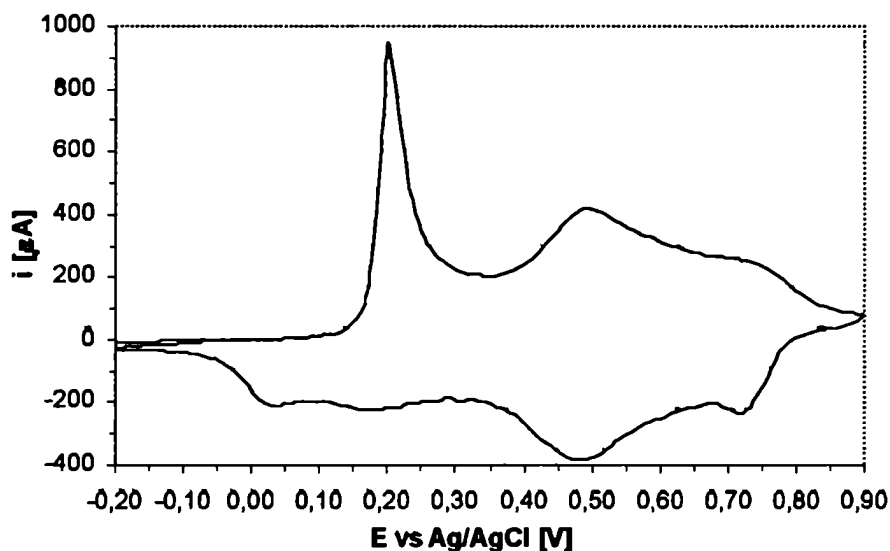


Figura 5.2.a.-

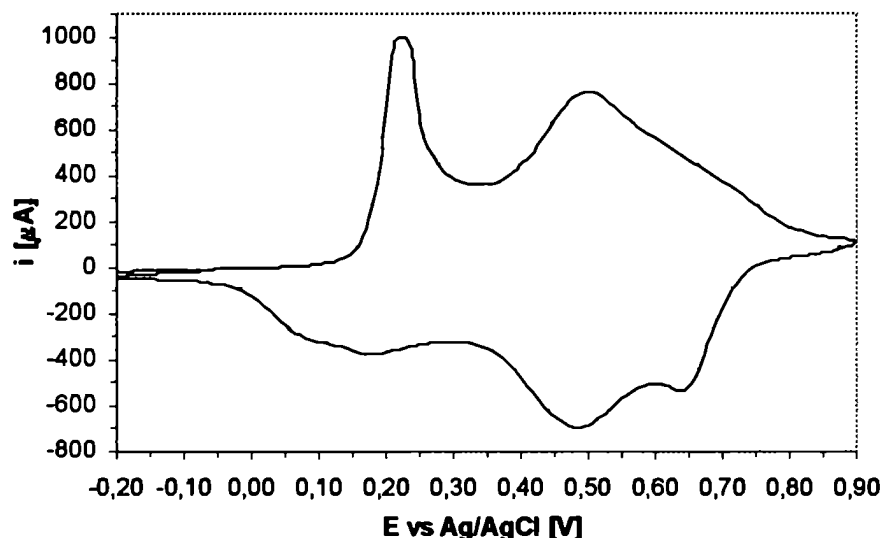


Figura 5.2.b.-

Figura 5.2.- Voltamogramas cíclicos de poli(ABAanilina) obtenidas a partir de soluciones de ABA:anilina con distintas proporciones en H_2SO_4 1:10. a) ABA:anilina=75:25; b) ABA:anilina=80:20. Velocidad de barrido $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Se puede observar que existen algunas diferencias entre los voltamogramas de los polímeros obtenidos, aunque no muy marcadas. Aparece más definido un proceso a 0,73 V para 75:25 y 0,65 V para 80:20 que en el caso de 85:15 aparecía solamente como un hombro. El primer proceso sigue ocurriendo alrededor de 0,2 V (0,20 para 75:25 y 0,23 para 80:20) con la diferencia de que la reducción aparece menos definida y separada para 80:20, como ocurría para 85:15, mientras que para 75:25 aparece más separada como ocurre en polianilina. Se puede decir que a primera vista, se nota que el voltamograma de 75:25 se parece más al de polianilina. Este resultado sugiere que los experimentos de electroquímica muestran algunos aspectos diferentes a los que ve el XPS, ya que para esta última técnica estos polímeros tienen igual composición. La diferencia es que la voltametría cíclica revela aspectos cinéticos de la reacción del polímero con el electrodo, mientras que el XPS ve la composición final del polímero. Puede haber pequeñas variaciones de la distribución del polímero, que llevan a cambios en la respuesta electroquímica, aunque la variación en composición sea mínima. Se podría pensar, en consecuencia que el proceso de crecimiento, al ser más lento cuanta

menos anilina hay en la solución, produce un leve cambio en el comportamiento del polímero aunque su composición se mantiene.

5.3. Modelado computacional

Otra herramienta que suele ser de gran utilidad a la hora de predecir posibles caminos de reacciones químicas, es el modelado computacional. Existen diversas metodologías que pueden ser usadas para modelar moléculas (que pueden ser reactivos, productos o intermediarios) normalmente divididas en métodos *ab initio* y semiempíricos. En este estudio se usaron metodologías de los dos tipos, según conviniera en cada caso.

En los años '80 se publicaron algunos trabajos sobre estudios teóricos del comportamiento de polianilina usando métodos tanto semiempíricos como *ab initio* [5]. En la mayoría de ellos se intenta entender las propiedades del polímero haciendo cálculos de optimización de geometría, diagramas de orbitales o simulación de espectros de moléculas pequeñas usadas como modelo indicativo del comportamiento de la macromolécula [6, 7, 8]. No se han encontrado trabajos que traten sobre el mecanismo de polimerización de la anilina. Tampoco trabajos sobre polimerización de derivados de la polianilina, como es el caso que se tratará a continuación.

Puntualmente en este caso, se intenta obtener por medio de cálculos, algún indicio que permita explicar la diferencia relativa de reactividad entre anilina y ABA, dilucidar si la incorporación de monómeros es al azar o el polímero contiene bloques de uno y otro monómero y, finalmente, intentar simular los espectros obtenidos de XPS para verificar si existe una concordancia con la asignación de picos que se obtuvieron.

En primer lugar se optimizó la geometría de los correspondientes monómeros para tener un valor de referencia y se intentó obtener el conformero más estable. Es conocido que la polimerización de la anilina comienza por la formación de un catión radical correspondiente a la extracción de un electrón a la anilina. Luego dos cationes radicales reaccionan entre sí para formar un intermediario, que finalmente pierde dos protones para dar la especie neutra del dímero. Como primera aproximación a la modelación de la cinética y termodinámica de la reacción, se optimizó la geometría de los correspondientes cationes radicales de ambas especies (anilina y ABA) para calcular

la energía de ionización. Las estructuras optimizadas mediante el método DFT se muestran en la Figura 5.3.

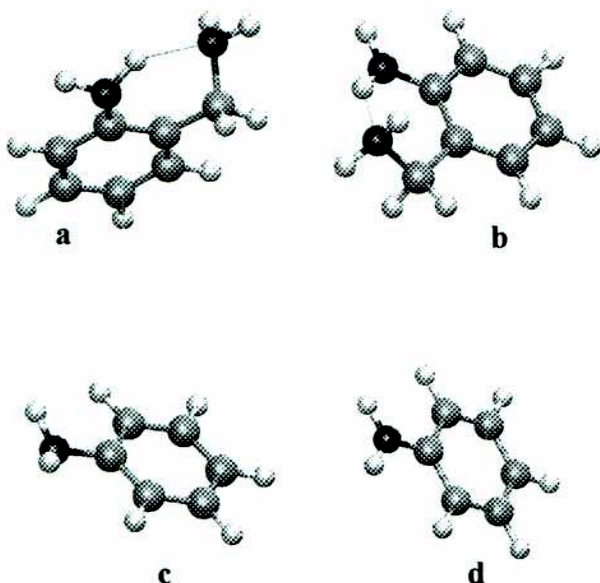


Figura 5.3. Geometría optimizada por DFT de: a) ABA, b) ABA^+ , c) anilina y d) $anilina^+$. A partir de sus energías, se calcularon las energías de ionización.

Los cálculos se realizaron por tres métodos para comparar los resultados y verificar que no se cometieran errores debidos a aproximaciones asumidas por algún método en especial. Los métodos empleados fueron: AM1, Hartree Fock (HF) y Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). El primero es un método semiempírico parametrizado para moléculas orgánicas mientras que los restantes son métodos *ab initio* diferentes entre sí. Las geometrías obtenidas son las esperables, con la particularidad de que en ambos casos (ABA y anilina) el N aromático pasa de sp^3 a una geometría plana (sp^2) al pasar de la molécula neutra al catión radical. Este hecho da una idea de que la carga positiva es soportada casi exclusivamente por ese átomo de N. En el caso de ABA se nota la formación de puente hidrógeno entre el N alifático y uno de los H correspondientes al amino aromático. Esto será de importancia para resultados posteriores.

Una marcada diferencia en la energía de ionización, daría idea de cuál de los dos monómeros tiene más tendencia a polimerizar. Por supuesto hay que tener en cuenta

que el cálculo se realiza con la molécula aislada en el vacío, por lo cual no se está teniendo en cuenta los efectos del solvente ni de las otras moléculas de polímero que estarían cerca del dímero en formación. Asimismo debe notarse que en el caso de polimerización electroquímica que se está manejando, en la superficie del electrodo el potencial es mucho mayor que el necesario para ionizar cualquiera de las dos especies. Eso significa que el potencial de ionización podría no ser definitorio. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1. Se observa que las diferencias entre ambas especies no son grandes en ningún caso. Evidentemente los resultados no indican una tendencia clara que permita explicar la diferencia de reactividad. Las dos moléculas tienen energías de ionización similares. Se deben realizar cálculos más detallados que tengan en cuenta el rol del solvente en las reacciones.

	AM1 [kJ/mol]	HF [kJ/mol]	DFT [kJ/mol]
$E_{\text{ioniz}}^{\text{anilina}}$	726,431	572,780	696,241
$E_{\text{ioniz}}^{\text{ABA}}$	710,667	581,057	653,827

Tabla 5.1. Energías de ionización de anilina y ABA calculadas por AM1, HF y DFT.

Posteriormente se intentó encontrar un intermediario que permita estimar una energía de activación o descartar algún mecanismo. Para conseguir este objetivo se creó un intermediario coherente y se optimizó su geometría por el método de DFT, por considerarse que este método es el que brinda los resultados más confiables. Pero en este caso, se tienen varias posibilidades de intermediarios ya que se dispone de más de un monómero. Así surgen cuatro combinaciones que pueden representarse como: Ani-Ani; ABA-ABA; Ani-ABA y ABA-Ani. A su vez, como la reacción ocurre entre dos cationes radicales, el intermediario podría ser un dirradical o un dicación con todos los electrones apareados. Para contemplar esta posibilidad, se efectuaron los cálculos de cada posible intermediario, suponiendo una multiplicidad de spin 1 y 3. Además, en la formación de uno u otro intermediario también influye el factor estadístico relacionado con la probabilidad del encuentro de dos de estas especies. O sea que solo se formará el dímero de menor energía si los dos monómeros se encuentran en igual concentración. Lo primero que se observa en los resultados es que, los intermediarios optimizados con multiplicidad de spin 3 no se mantienen unidos, sino que la molécula se vuelve a

separar llegando a los reactivos. Este resultado presenta dos posibilidades: 1) la reacción no ocurre a través de esta vía (formación de un intermediario dirradical) o 2) ocurre a través de esta vía pero sólo hay un estado de transición y no un intermediario. Se supone más viable la primera opción y se analizarán las reacciones vía intermediario dicación. Podrá ocurrir que las geometrías con multiplicidad de spin 1 no se separen por un



Figura 5.4. Geometrías optimizadas de los intermediarios de dimerización. a) Ani- Ani, b) ABA-ABA, c) Ani-ABA y d) ABA-Ani.

artefacto del método: al estar fija la multiplicidad de spin en 1, de separarse las dos moléculas tendrían que quedar las dos cargas positivas en una de ellas, lo cual sería muy inestable. De todos modos las geometrías obtenidas son razonables así que se supone que la velocidad de la reacción está dada por la formación del intermediario de capa cerrada. Las geometrías optimizadas de las cuatro combinaciones posibles de

intermediarios para la formación de dímeros, todos ellos con multiplicidad de spin 1, se muestran en la Figura 5.4.

Se observa nuevamente que las geometrías son las esperables según se vio para los monómeros. Nótese que una vez más las cargas positivas están siendo soportadas en gran parte por los N aromáticos. En el caso de los intermediarios que tienen al menos molécula de ABA como componente, se nota nuevamente la formación de puente hidrógeno que ayuda a soportar la carga positiva, estabilizando el intermediario. Para tener una idea de la tendencia de la energía de activación de la reacción, podemos estudiar la diferencia de energía entre los monómeros radicales cationes por separado, y los correspondientes intermediarios. Esta información se muestra en la Tabla 5.2.

Intermediario	Energía [kJ/mol]
Ani-ABA	203,016
ABA-Ani	141,898
Ani-Ani	219,836
ABA-ABA	177,339

Tabla 5. 2. Energía de los intermediarios menos energía de los correspondientes reactivos (DFT).

Los resultados son muy interesantes y coinciden solo parcialmente con los hechos experimentales. En principio se tiene como resultado que es que el dímero de menor energía de formación es mixto (ABA-Ani). La combinación que sigue en energía es ABA-ABA, la cual además se veía favorecida en el experimento por la abundancia relativa del monómero. Pero como se dijo anteriormente, no es lo que se ve en el experimento. De hecho según los hechos experimentales, el ABA es menos reactivo hacia la polimerización que la anilina, contrariamente a lo que se observó en estos cálculos. La explicación que puede darse es que los cálculos fueron realizados en condiciones de vacío, donde una carga desestabiliza fuertemente las estructuras. En efecto, la mayoría de las estructuras optimizadas poseen carga eléctrica neta. El ABA posee la capacidad de estabilizar las cargas positivas por medio de un puente de hidrógeno intramolecular, mientras que esto no es posible para la anilina. Así, es

factible que estos cálculos sobreestimen la capacidad del ABA de estabilizar la carga positiva, mientras que en agua, la estabilización intramolecular puede ser reemplazada por el efecto del solvente. Es más, seguramente la estabilización producto del puente de hidrógeno intramolecular es despreciable frente a la que ofrece el agua, mucho más abundante en el medio. Nuevamente se observa que es necesario tener en cuenta el efecto del solvente para que los cálculos reproduzcan mejor los resultados experimentales.

Por último se intentó simular el espectro XPS del N1s en el copolímero que forman estos dos monómeros. Esto es posible teniendo en cuenta que lo medido en el espectro XPS, es la energía de unión de los electrones de capas internas al átomo. En virtud del teorema de Kőpman, se sabe que la energía de los electrones que están en un orbital, es sencillamente la energía de ese mismo orbital. En este caso el método utilizado para la corrida fue HF, dado que es necesario armar un diagrama de orbitales y encontrar orbitales moleculares que tengan como componente casi exclusivo, el orbital atómico del átomo en cuestión. Se prefirió no usar DFT, ya que este método no asigna a los orbitales un sentido físico tan claro como HF, sino que es sólo un artificio para construir una función de la densidad electrónica. Tampoco puede usarse AM1, ya que en este método no se tiene en cuenta de manera explícita los electrones internos que son los que se quieren evaluar en esta oportunidad. Por tal motivo se ha usado como modelo una molécula que es uno de los posibles trímeros. Se adoptó esa combinación porque es el modelo de menor tamaño que permite reproducir aceptablemente las condiciones de los N que se quieren comparar: los N aromáticos secundarios de la cadena lineal del polímero y los N primarios alifáticos del ABA. Para obtener un resultado más confiable y preciso, sería necesario tomar como modelo una molécula más grande. Es especialmente conveniente tomar un octámero, ya que puede reproducir las características conductoras del polímero. La geometría optimizada del trímero elegido se muestra en la Figura 5.5.

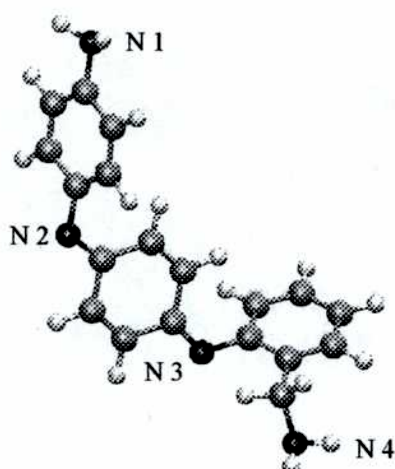


Figura 5.5. Geometría optimizada de trímero Ani-Ani-ABA.

Si se observa que la energía de los orbitales 1s que tienen un alto coeficiente correspondiente a los átomos de N que queremos estudiar, podemos atribuirlos a la energía de unión (BE) de los correspondientes picos del espectro XPS. Las energías de unión de los N según aparecen en la figura de arriba hacia abajo son las siguientes: N 1: 417,48 eV; N 2: 417,45 eV; N 3: 417,46 eV; N 4: 416,70 eV. Se ve que tanto el N terminal de la cadena como los otros dos N de la cadena lineal (N aromáticos primario y secundarios), tienen energías de unión muy parecidas, mientras que el N del ABA (N alifático primario) tiene una BE menor. La diferencia entre los picos correspondientes predicha por el cálculo es de 0,75 eV. En la Figura 5.6. se muestra un espectro experimental de N1s un copolímero de anilina y ABA. Se observa una diferencia de BE de 1,5 eV. O sea que la predicción acerca del N que tendrá mayor BE resultó acertada si bien la diferencia de BE es algo menor que la observada en el espectro. Las BE resultaron bastante cercanas a las reales comparadas con las calculadas en otros trabajos [7]. Estos resultados se pueden considerar satisfactorios teniendo en cuenta que la molécula tomada como modelo es tan solo un trímero. Para completar el estudio se podría hacer una simulación de entorno y usar una molécula modelo de mayor tamaño. También sería interesante probar con distintos estados de oxidación del polímero y distintas combinaciones de ambos monómeros.

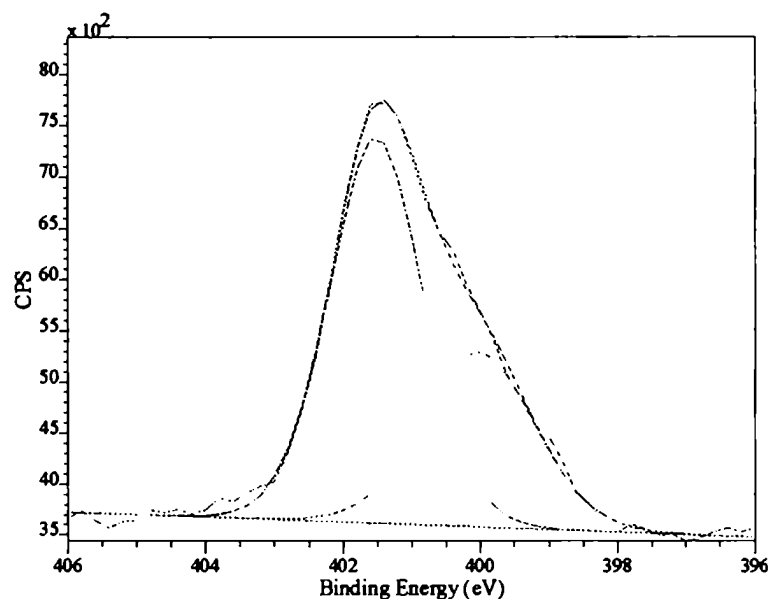


Figura 5.6. Espectro XPS de N1s de copolímero ABA-Ani.

Como conclusiones podemos decir que se logró utilizar métodos de simulación computacional para simular algunos aspectos de la copolimerización de anilina y *o*-aminobencilamina. En casi todos los casos la utilización de métodos aproximados es insuficiente para obtener resultados aceptables y deberían emplearse métodos más precisos. En general, el hecho que se trate de moléculas con cargas netas hace necesario un tratamiento más cuidadoso que tenga en cuenta el efecto del solvente. Comprobamos que en estos casos el entorno juega un papel importante y no puede ser despreciado. Se logró reproducir resultados experimentales de espectroscopía XPS satisfactoriamente aún despreciando los efectos de entorno (estado sólido), aunque para obtener resultados más confiables sería necesario realizar cálculos que tengan en cuenta todas las variables.

Bibliografía

1. Seeger, D.; Kowalchuk, W.; Korzeniewski, C.; *Langmuir*, 1990, 6, 10, 1527-1534
2. Deng, H.; Van Berkel G. J.; *Anal. Chem.* 1999, 71, 4284
3. Moliner, D. M.; Adams, R. N.; Argersinger, W. A. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 3618-3622
4. Yang, H.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 143, 1277-1282
5. Bourdeaux, D. S.; Chance, R. R.; Wolf, J. F.; Shacklette, L. W.; Brédas, J. L. Thémans, B. André, J. M. Silbey R.; *J. Chem. Phys.* 1986 85 (5) 4584
6. Cornil, J.; Calbert, J. Ph.; Beljonne, D.; Silbey, R.; Brédas J. L.; *Synthetic Metals* 2001, 119, 1
7. Takaoka, K.; Otsuka, T.; Naka, K.; Niwa, A.; Suzuki, T.; Bureau, C.; Maeda, S.; Hyodo, K.; Endo, K.; Chong D.; *J. Mol. Struct.* 2002, 608, 175
8. Lim, S. L.; Tan, K. L.; Kang, E. T.; Chin W. S. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 23, 10648

Capítulo 6

Copolímero de n-(3-propilsulfonato) anilina y anilina

- 6.1.** Introducción.
- 6.2.** Modificación de polianilina con propano-sulfonato
- 6.3.** Experimentos sobre microelectrodos de bandas
- 6.4.** Resistencia en función del pH
- 6.5.** Caracterización por XPS
- 6.6.** Construcción de sensores para la detección de peróxido de hidrógeno
 - 6.6.1.** Sensores basados en peroxidasa de rábano picante (HRP)
 - 6.6.1.1.** Parámetros analíticos
 - 6.6.2.** Sensores basados en microperoxidasa MP-11
- 6.7.** Estudio de cinética de comunicación enzima-PSPANI
- 6.8.** Otras enzimas
- 6.9.** Sensor para ácido ascórbico sin enzimas
- 6.10.** Discusión
Bibliografía

Capítulo 6

Copolímero de N-(3-propilsulfonato) anilina y anilina

6.1. Introducción

En el Capítulo 1, se planteaban los problemas más comunes y limitantes de la polianilina usada como material para la construcción de sensores químicos. Entre ellos, se hablaba del problema del pH. Como se explicó en ese capítulo, el problema deriva de una propiedad química de la polianilina. Los átomos de nitrógeno de la cadena lineal de polianilina tienen las usuales propiedades ácido-base y son capaces de tomar y perder protones como es de esperar. Estos procesos de incorporación o pérdida de protones no son tan sencillos como en una molécula pequeña en solución, sino que se vuelven un poco más complejos. Por empezar, la polianilina no tiene un pK definido, sino que tiene un rango de pH en el cual pierde la mayor parte de sus protones. Obviamente, la pérdida de algunos protones influye sobre la fuerza con la cual están unidos los demás. Como ejemplo, vimos en los capítulos anteriores acerca del copolímero poli(ABAanilina), que las propiedades ácido-base cambian respecto a la polianilina. La presencia de un nuevo grupo amino modifica el pK (o rango de pKs) de manera que la conductividad se pierde a un pH más bajo que en el caso de polianilina. Un segundo punto es el hecho de que la polianilina está en estado sólido. O sea que el mantenimiento de la electroneutralidad empieza a ser limitante cuando hay procesos redox combinados con el equilibrio ácido-base. Por ejemplo, cuando la leucoemeraldina se oxida a emeraldina, medio mol de electrones por mol de monómero de anilina se intercambia a través del electrodo. Esas cargas positivas que se generan dentro del entramado de cadenas del polímero necesitan ser balanceadas por cargas negativas. No solo son muchas cargas positivas, sino que están en un espacio relativamente reducido, lo que genera un alto potencial. Las cargas negativas para balancear las positivas, provienen de los aniones presentes en la solución, que migran hacia adentro del polímero. Esta migración tiene una determinada cinética que puede llegar a limitar el proceso global. En el proceso de oxidación de emeraldina a pernigranilina, en cambio, no solo entran aniones para compensar las cargas positivas generadas, sino que son expulsados protones del film de polímero [1, 2]. Para la

reducción, estos procesos ocurren a la inversa, o sea que se incorporan protones que deben estar disponibles en la solución. Los procesos descritos ocurren de esta manera para aniones de tamaño moderado como sulfato, cloruro, perclorato, etc. Las cosas cambian si se utilizan aniones de gran tamaño (poliméricos, por ejemplo) o si los mismos se encuentran inmovilizados en el film.

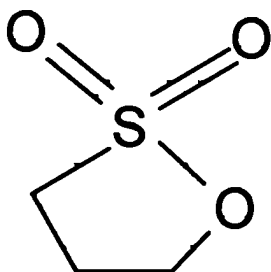
En este contexto, se entiende la ingeniosa idea de Bartlett y colaboradores de inmovilizar aniones en el film de polímero, de manera que no solo se compensan las cargas positivas generadas en el primer proceso de oxidación sino que se logra la retención de los protones en el segundo proceso de oxidación [3]. Otra posible forma de inmovilización de aniones sería modificar la polianilina en el anillo con algún grupo funcional con carga negativa con el inconveniente de crear cambios en la densidad electrónica del anillo. La limitación de este enfoque es que los aniones inmovilizados necesitan cationes para balancear su carga, y para este fin da lo mismo que se trate de protones y cualquier otro catión.

El otro enfoque posible es el que se adoptó en este trabajo que consiste en modificar químicamente el nitrógeno de la anilina con un grupo alquilo. La consecuencia esperable es que al oxidarse el polímero los átomos de nitrógeno adquieran carga positiva. Por lo tanto, no se necesitan ya protones que generen los “huecos” de carga que vuelven conductora a la polianilina. Estos factores que explicamos, no son los únicos que definen la conductividad sino que hay interacciones entre cadenas, factores estéricos, etc.. Por esta razón no es fácil encontrar un polímero que verifique un comportamiento semiconductor como el que se conoce de polianilina a pH cercano al neutral y reversible.

6.2. Modificación de polianilina con propano-sulfona

Como se adelantó más arriba, se decidió explorar la idea de alquilar el nitrógeno de la cadena lineal de polianilina en busca de un efecto de independencia del pH. Entre todos los grupos posibles, se eligió usar el grupo propilsulfonato por varias razones: el grupo propilsulfonato es lo suficientemente largo como para evitar que el grupo sulfonato extraiga electrones del sistema conjugado, pero suficientemente corto para no producir efectos estéricos; la reacción tiene condiciones fáciles de lograr

(usando propano-sultona como reactivo) y el grupo sulfonato mantiene una carga negativa que puede ayudar a mantener un pH local por las razones expuestas con anterioridad. Por otra parte, también aquí se debe elegir entre una técnica que consista en polimerizar anilina y someterla luego a una reacción química, y otra que modifique químicamente la anilina y luego la polimerice (o copolimerice). En este caso se intentó la primera de estas dos opciones por considerarse el procedimiento más sencillo. Se pueden encontrar en la literatura reacciones entre polianilina y propano-sultona, pero todas ellas en solución, por lo que la técnica que se muestra aquí es diferente al procedimiento que se venía estudiando. El reactivo elegido para llevar a cabo la reacción fue la propano-sultona, que se muestra en el Esquema 6.1. Es un éster cíclico de ácido sulfónico con un anillo de cinco miembros, muy reactivo, sobre todo hacia



Esquema 6.1.- Propano-sultona

nucleófilos como los grupos amino. La reacción se realizó en fase heterogénea, o sea que el reactivo puro en estado líquido se agregó sobre el electrodo sobre el cual había sido electrodepositada la polianilina (sólida). En principio se trató de seguir una técnica parecida a la usada para sustitución de piridinas [4]. En esa técnica, la reacción se completaba a una temperatura de 100°C bajo reflujo durante 1 hora. Como se explicó anteriormente, nuestro objetivo es lograr una polianilina sustituida que tenga las propiedades de conductividad lo más parecidas que sea posible a la polianilina original. Por esta razón, es de interés realizar este tipo de reacciones directamente sobre un microelectrodo de bandas. En un principio, contábamos con dos tipos de electrodos de bandas: los que amablemente nos proveyó el Prof. Bartlett y los que fueron fabricados en un principio en nuestro laboratorio. Estos últimos consistían en una película de kapton de 102 μm de espesor pintada de ambos lados con pintura de carbono conductora. Para aislarlos por fuera, estaban barnizados. El problema fue que tanto un

tipo de electrodo como el otro, se disolvían en la propano-sultona a esa temperatura. Esto ocasionó que estos experimentos se pudieran realizar solamente en un electrodo de oro del cual solo se podía extraer información electroquímica, pero no de conductividad. El resultado de este experimento se muestra en la Fig. 6.1. Notamos que la carga ha disminuido aunque la forma del voltamograma no ha cambiado mucho. Como lo que nos interesa es cambiar las propiedades de la polianilina a mayores pHs, hicimos una voltametría cíclica a pH 4,75 en buffer acético/acetato 0,1 M. El resultado se muestra en la Fig. 6.2. En este caso se vuelve a apreciar una disminución en la carga lo cual a esta altura sugiere que parte del polímero se pierde en alguna parte del proceso. No es raro pensar que la solubilidad del polímero cambia notablemente con la incorporación de los grupos sulfonato volviéndose más hidrofílico y más soluble en agua. Podemos pensar, por lo tanto que parte del polímero se disuelve en agua luego de la reacción.

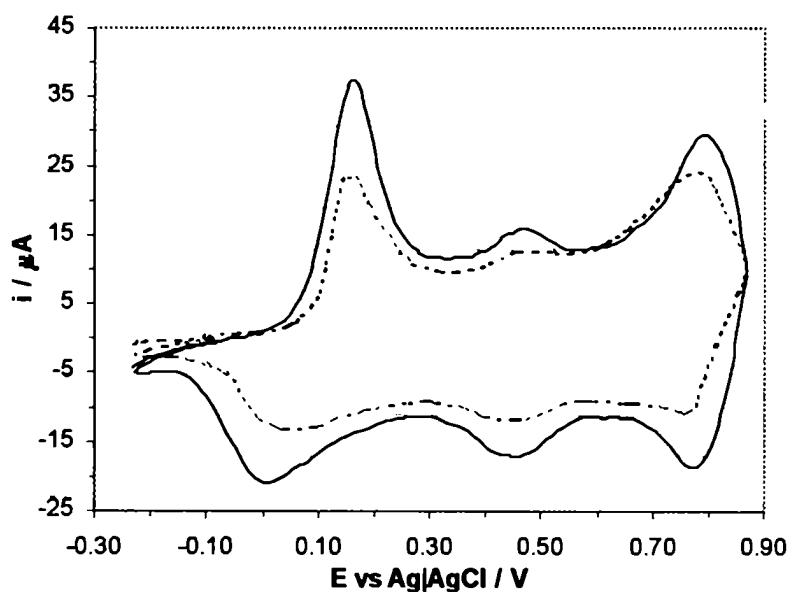


Figura 6.1.- Voltamograma de polianilina antes (línea llena) y después (línea cortada) de reacción con propano-sultona 1 hora a 100°C. H_2SO_4 1:10. 50 mV/s.

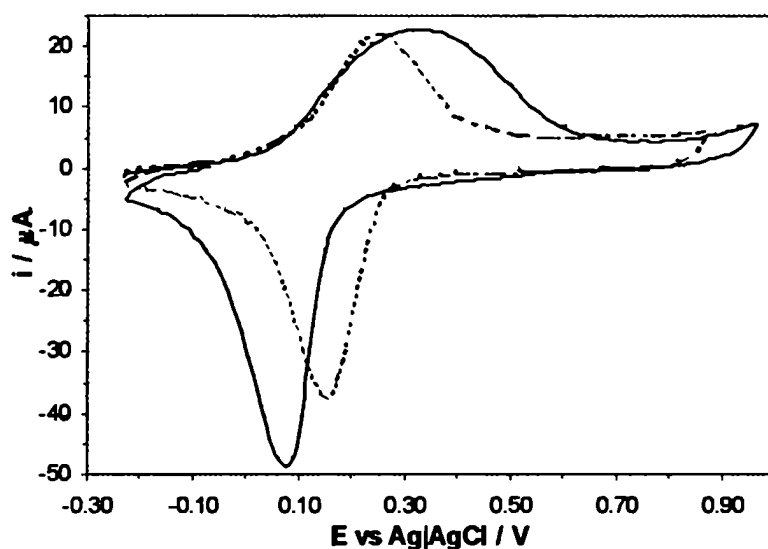


Figura 6.2.- Voltamograma de polianilina antes (línea llena) y después (línea cortada) de reacción con propano-sulfonato 1 hora a 100°C. Buffer acético/acetato 0,1; pH 4,75. 50 mV/s.

Lo interesante en el caso de pH 4,75 es la mejor definición de los picos y la mayor reversibilidad del pico de reducción del producto, en relación con la polianilina original. Estas características son de altísima importancia porque significan que el polímero encuentra un medio favorable para oxidarse y reducirse. Una mayor reversibilidad es un resultado auspicioso porque puede significar cierta independencia de la concentración de protones. De todos modos no se puede inferir mucho más acerca del resultado sin contar con microelectrodos de bandas que resistan la reacción.

6.3. Experimentos sobre microelectrodos de bandas

Una vez logrado un prototipo de microelectrodo de bandas que resistiera la reacción, se procedió a caracterizar de manera más completa la reacción anterior. El procedimiento detallado de fabricación de los electrodos se encuentra en el Capítulo 3. A pesar de que los electrodos desarrollados son más robustos, se intentó suavizar las condiciones de la reacción lo más posible. La primera aproximación fue bajar la temperatura a costa de aumentar el tiempo de reacción. En la Fig. 6.3. se muestra la respuesta electroquímica del producto de la reacción de sulfonación practicada sobre

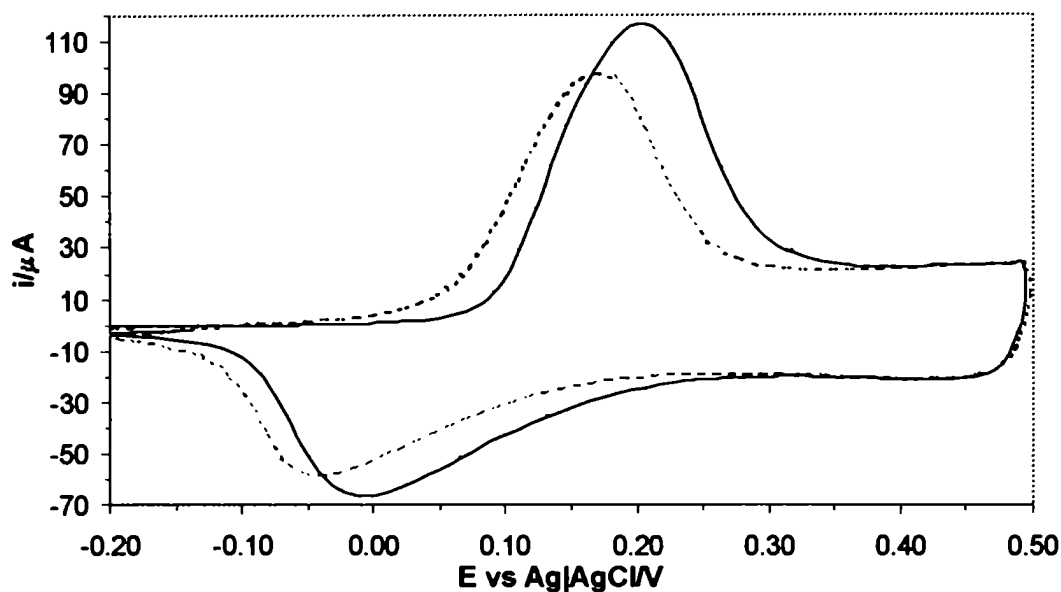


Figura 6.3.a.- Voltamograma cíclico de polianilina antes (línea llena) y después (línea punteada) de sulfonación 12 hs a T ambiente. H_2SO_4 1:10; 50 mV/s.

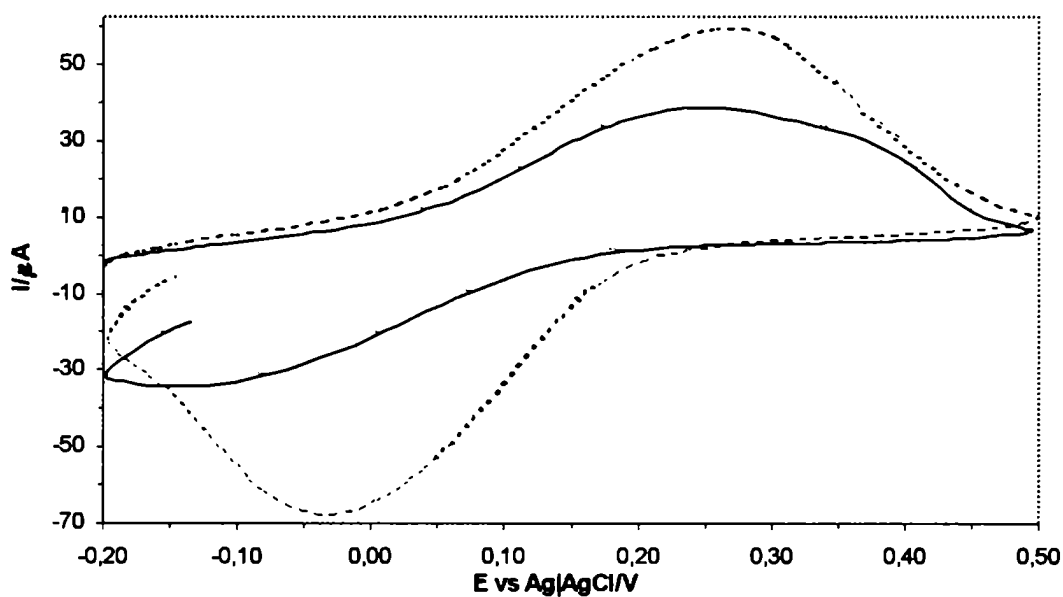


Figura 6.3.b.- Voltamograma cíclico de polianilina antes (línea llena) y después (línea punteada) de sulfonación 12 hs a T ambiente. Buffer acético/acetato 0,1 M; 50 mV/s.

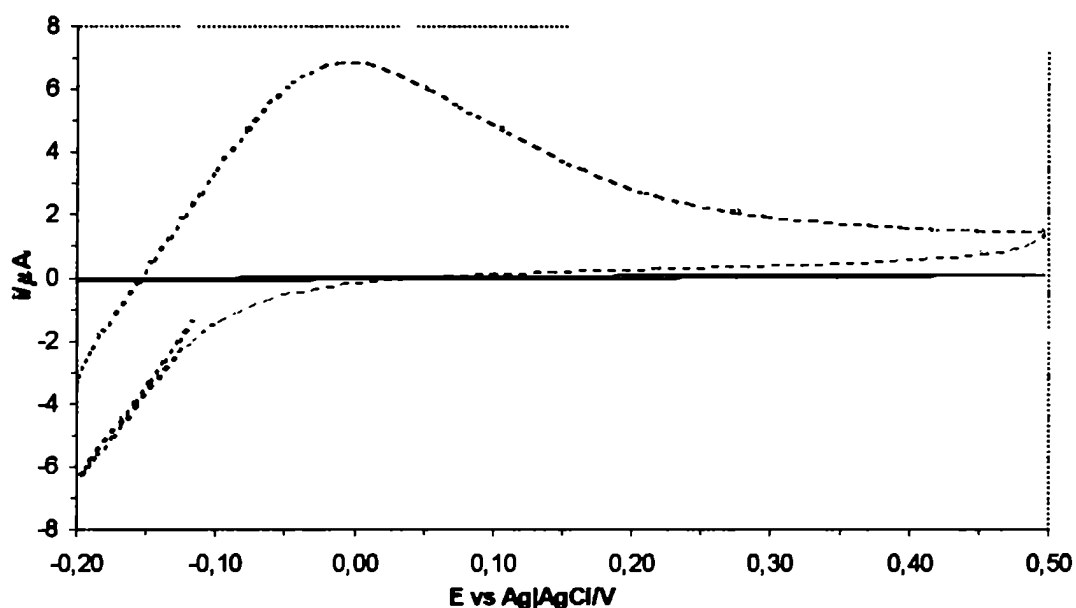


Figura 6.3.c.- Voltamograma cíclico de polianilina antes (línea llena) y después (línea punteada) de sulfonación 12 hs a T ambiente. Buffer PIPES 0,05 M; KNO_3 0,1 M; 50 mV/s.

polianilina durante una noche a temperatura ambiente. La Fig. 6.3.a. muestra la respuesta electroquímica del electrodo modificado, en ácido sulfúrico 1:10. Se puede observar que la polianilina sulfonada (PSPANI) no muestra prácticamente ningún cambio en la cantidad de carga pasada a través del electrodo y solo se ve un corrimiento leve hacia potenciales más bajos en el pico de oxidación. En la Fig. 6.3.b., se puede ver que a pH 4,7 el PSPANI presenta el doble de la carga que la polianilina original y el par redox muestra un comportamiento más reversible en el caso de PSPANI. Estos resultados son parecidos a los observados anteriormente en electrodos de oro para polianilina sulfonada una hora a 100°C. En el caso anterior, no se veía un crecimiento de la carga a pH 4,7, probablemente por disolución del polímero en la solución. La mayor reversibilidad observada en el caso anterior (tanto antes como después de la reacción) puede ser debida a que no se dio suficiente tiempo a que el polímero se equilibre con la solución. A pH 7,0 (Fig. 6.3.c.), el pico de oxidación de polianilina es insignificante respecto del producto sulfonado. Estos cambios se pueden relacionar con una mejora en la conductividad dentro de la película, como resultado del tratamiento. Aunque hay un realce importante en la respuesta electroquímica, la carga observada en ácido sulfúrico

es más de 10 veces más alta que a pH 7. Esto es probablemente debido al hecho de que no todos los átomos del nitrógeno se encuentran alquilados.

6.4. Resistencia en función del pH

Para ver si, finalmente esta modificación puede ser útil para ser aplicada en el desarrollo de sensores, se midió la resistencia del polímero modificado a diferentes pHs. El experimento se realizó por el procedimiento descrito en el Cap. 3. La Tabla 1 muestra la resistencia de un transistor molecular construido con PANI modificada crecida entre dos electrodos de bandas antes y después de reaccionar con propano-sultona. A pH 7,0; se puede observar un cambio grande en la resistividad (reflejado en un cambio de la resistencia) de $1.1 \times 10^7 \Omega$ para polianilina a $1.3 \times 10^4 \Omega$ para PSPANI.

<i>Medio</i>	R of PANI/Ω	R of PSPANI/Ω
H ₂ SO ₄ 1:10	1.7×10^3	1.7×10^3
HAc/Ac ⁻ 0,1 M pH 4.7	4.1×10^4	1.9×10^3
0.05 M PIPES pH 7	1.1×10^7	1.3×10^4

Tabla 6.1.- Resistencia de polianilina y PSPANI en diferentes medios

La conductividad en ácido sulfúrico muestra la suavidad del método sintético puesto que la resistencia en este medio se mantiene prácticamente sin cambios después de la reacción. Se observa que estos conmutadores moleculares son muy estables ante la exposición al aire o a soluciones neutras. Los interruptores moleculares se pueden dejar a temperatura ambiente dos días y su conductividad se sigue manteniendo casi sin cambios. Se puede dejar también en una solución de pH 7 toda la noche y al día siguiente el 70 % de la conductividad aún se preserva. Estos puntos son muy importantes porque nos dan una idea de qué procesos pueden estar ocurriendo en el film. Podríamos pensar que en realidad no ocurre otro efecto que el explicado anteriormente para polímeros con aniones inmovilizados, dado que se están inmovilizando aniones también en este caso. Pero el hecho de que la conductividad decrezca solo levemente con el tiempo de inmersión en soluciones de pH 7 nos da una

señal de que hay otro factor que aporta al mejoramiento de la conductividad [3]. Este factor es la generación de carga positiva en los nitrógenos independientemente del pH.

6.5. Caracterización por XPS.

Para confirmar la composición del polímero resultante de la modificación y averiguar cual es el rendimiento de la reacción, se realizaron espectros XPS. Los espectros de alta resolución de la zona de azufre y nitrógeno muestran que el 23% de los átomos de N en polianilina fueron modificados por la sulfona. En la Fig. 6.4., se muestran los espectros XPS de la forma totalmente reducida de polianilina (leucoemeraldina) y de PSPANI. Para la leucoemeraldina, el espectro de N1s (Fig. 6.4.a.) puede ser deconvolucionado en dos picos. El pico mayoritario en 399,3 eV corresponde al nitrógeno de la amina y el pico más débil en 401.9 eV se atribuye al nitrógeno protonado [5]. En contraste con la leucoemeraldina (Fig. 6.4.a.), el espectro de N1s para PSPANI (Fig. 6.4.b.) muestra

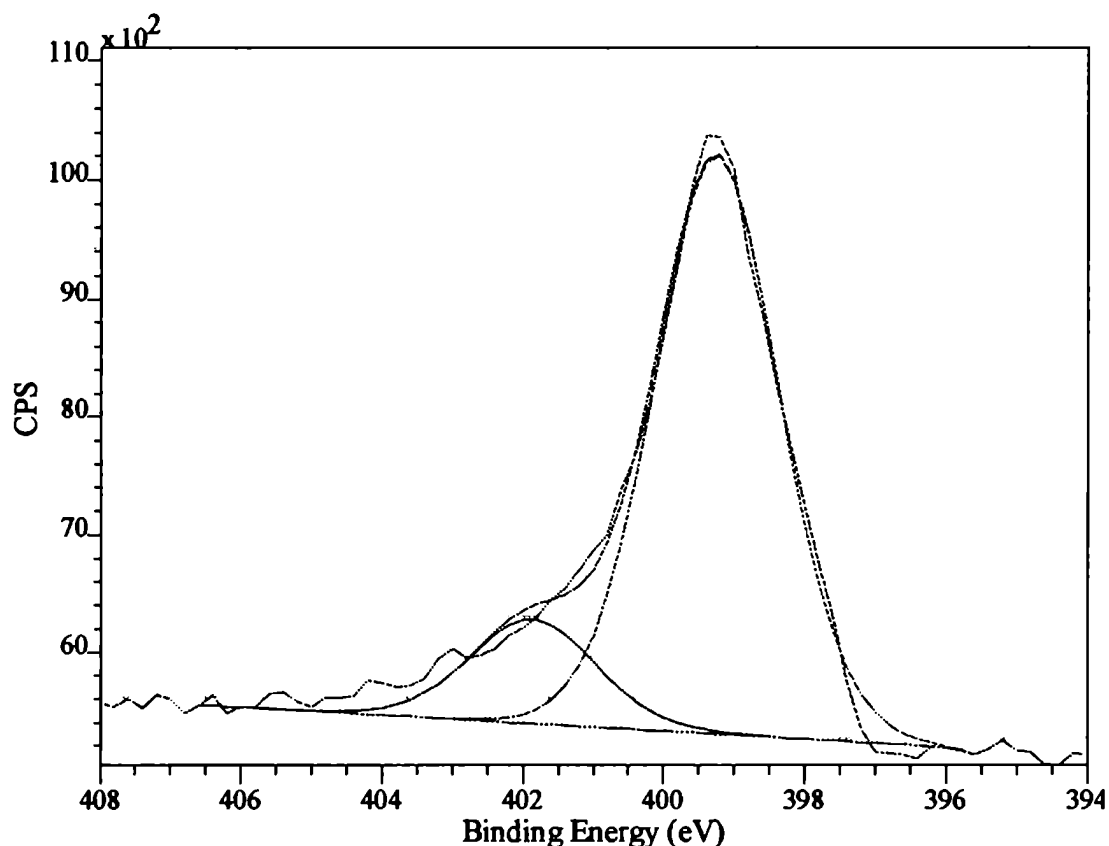


Figura 6.4.a.- Espectro XPS de la región de N1s de polianilina (leucoemeraldina).

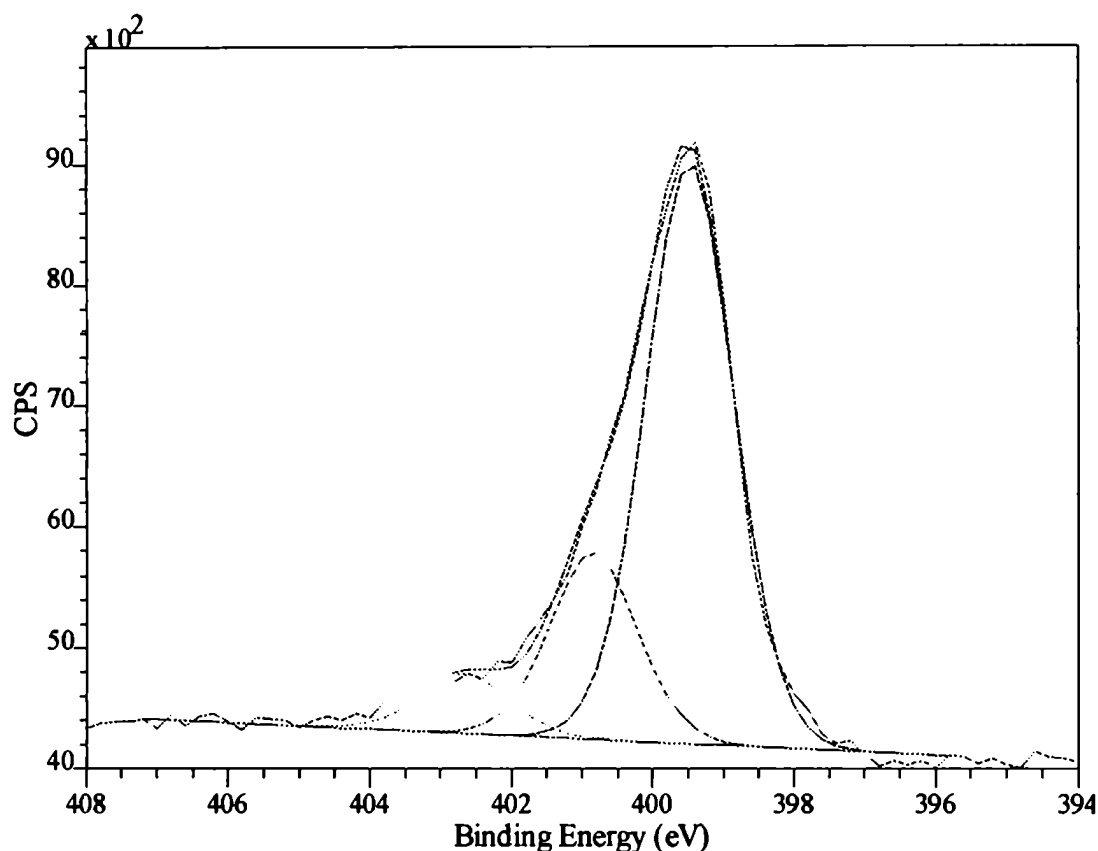


Figura 6.4.b.- Espectro XPS de la región de N1s de PSPANI.

evidentemente un hombro. En este caso, el pico puede ser deconvolucionado en tres picos centrados en 399,3 eV para la amina sin sustituir; 400,8 eV atribuido a N modificado por la sultona y 403,6 eV que se puede asignar a N positivamente cargado [5]. El pico de N modificado por la sultona representa el 23% del área total de N. El área de este pico está en una relación de aproximadamente 1:1 con el área del pico de S2p a 168,5 eV.

Se explicará luego por qué razones se intentó sultonar films de polianilina más delgados (10 μm , contra los más de 20 de los films anteriores). A causa de esos intentos, se observó que la mejora de las propiedades de conducción a mayores pHs no era tan evidente como en el caso anterior. Por observación de films de polianilina de distintos espesores al microscopio electrónico, se concluye que existe una tendencia al desorden a medida que aumenta el espesor del film. En la Fig. 6.5., se muestran fotos de

microscopía electrónica de films de polianilina de distintos espesores sobre electrodo de oro. En la Fig. 6.5.a. se observa un film de aproximadamente 4 μm de espesor. La superficie se ve solo levemente diferente de una superficie de oro limpio. Esto indica que el film se encuentra ordenadamente distribuidos sobre la superficie. La Fig. 6.5.b., en cambio, corresponde a un film de unos 60 μm de espesor. El film ya no copia las características de la superficie de oro (rayas) y se notan ondulaciones (islas) que indican que el espesor ya no es uniforme. La tendencia se vuelve evidente en la Fig. 6.5.c. donde ya se observan formaciones similares a una coliflor, de gran rugosidad.

El cambio de rugosidad y “empaquetamiento” del film es una posible causa de diferencias en el rendimiento de la reacción de sulfonación, más tratándose de una reacción heterogénea como ésta, en la cual el reactivo debe penetrar en el polímero para posibilitar la reacción. Esto nos llevó a cambiar las condiciones de la reacción para intentar aumentar el rendimiento. Como el tiempo de reacción ya era largo, se decidió aumentar la temperatura [4]. Se observó por medio de medidas de conductividad que el

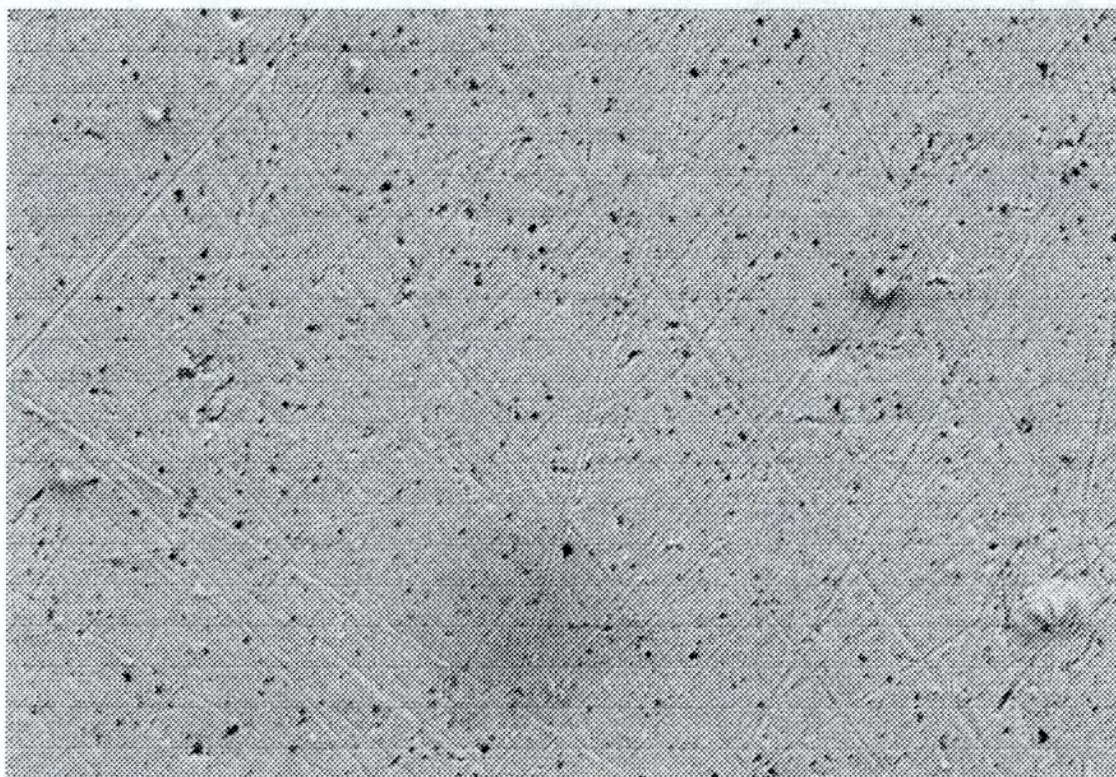


Figura 6.5.a.- Microscopía electrónica de film de polianilina sobre electrodo de Au. Espesor aproximado: 4 μm . Escala: |-----|=1 μm . Espesor obtenido a partir de la carga del pico voltamétrico.

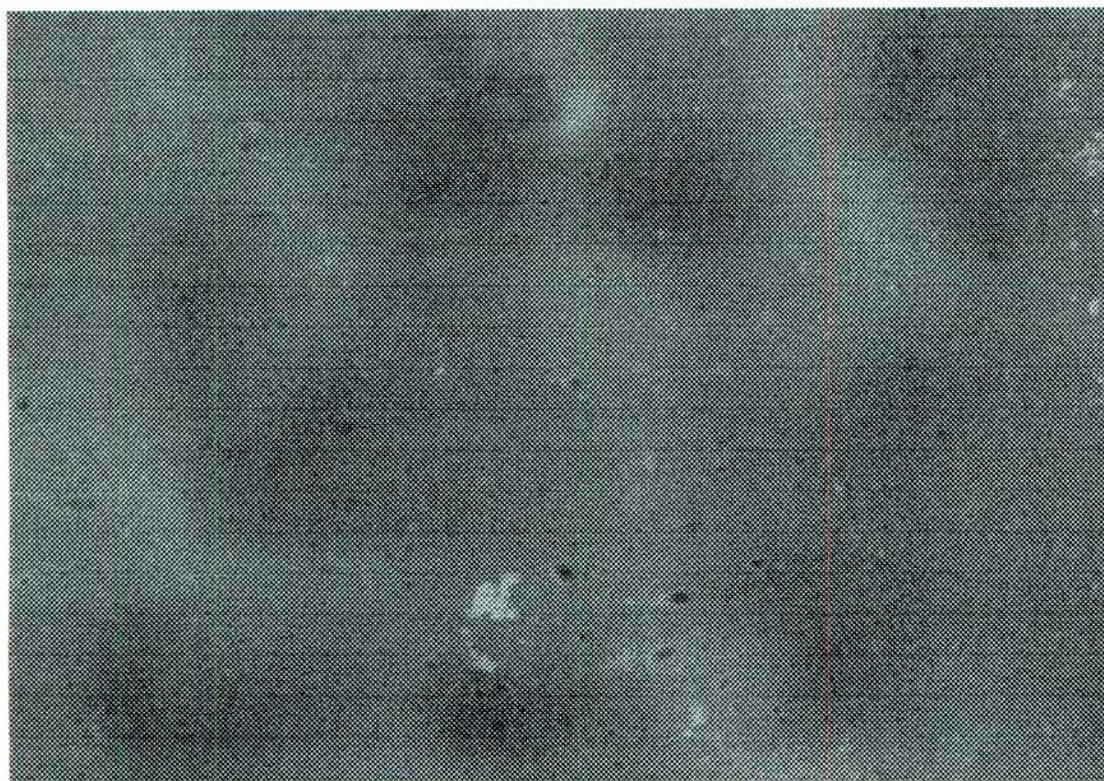


Figura 6.5.b.- Microscopia electrónica de film de polianilina sobre electrodo de Au. Espesor aproximado: $60 \mu\text{m}$. Escala: |-----|= $1 \mu\text{m}$. Espesor obtenido a partir de la carga del pico voltamétrico.

proceso mejoraba notablemente si la temperatura era de 60°C . En la Tabla 6.2. se muestra el cambio de resistencia medido para films de espesores (cargas) muy similares, sultionados con la técnica anterior (toda la noche a T ambiente) y a 60°C durante 3 hs.

Por esta razón se realizó un breve estudio de rendimiento de la reacción por XPS para films delgados sultionados a distintos tiempos a T ambiente y a 60°C . En primer lugar, se probó sultionar un film como los anteriores a 60°C durante 3 horas, para establecer la diferencia entre los dos tratamientos. El resultado se muestra en la Fig. 6.6 y es muy parecido al resultado obtenido sultionando toda la noche a T ambiente (Fig. 6.4.b.).

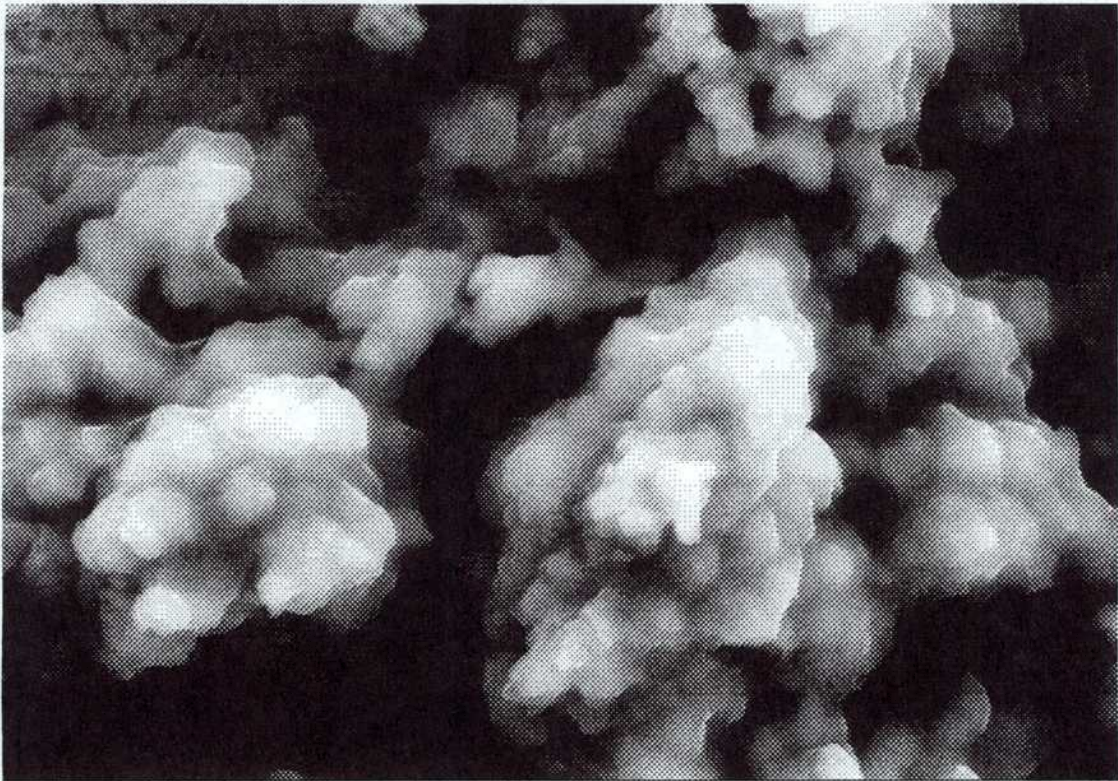


Figura 6.5.c.- Microscopía electrónica de film de polianilina sobre electrodo de Au. Espesor aproximado: 100 μm . Escala: |-----|=1 μm . Espesor obtenido a partir de la carga del pico voltamétrico.

Resistencia a pH 7 / Ω	Antes	Después
T amb. toda la noche	$1,63 \times 10^6$	$2,80 \times 10^5$
60°C, 3 hs.	$2,67 \times 10^6$	$4,59 \times 10^4$

Tabla 6.2.- Resistencia de films de polianilina de aproximadamente 10 μm de espesor antes y después de ser sultionados toda la noche a T ambiente y 3 hs. a 60 °C.

O sea que en films gruesos, el efecto de aumento de la temperatura se compensa con el decrecimiento del tiempo de reacción. O bien puede ser que el rendimiento haya sido, en efecto, un poco mayor, pero parte del polímero se haya disuelto en agua como se explicó en la Sección 6.2.

Posteriormente, se depositaron sobre un electrodo films más finos de polianilina y se sultionaron según el siguiente esquema: a T ambiente, por tres horas y por toda la noche y; a 60°C, por tres horas y por toda la noche. Los resultados se

muestran en la Fig. 6.7. y se detallan en la Tabla 6.3. Se observa en primer lugar que el sultonado durante toda la noche a T ambiente es menor en caso de films delgados como estos (Fig. 6.7.a.) que en los más gruesos con los que se trabajó anteriormente (Fig. 6.4.b.). Eso explica que el efecto de mejora no haya sido tan evidente como se esperaba. En segundo lugar, se observa que el sultonado 3 horas a T ambiente practicamente tiene un rendimiento nulo. En tercer lugar, se ve que la reacción de 3 horas a 60°C es más

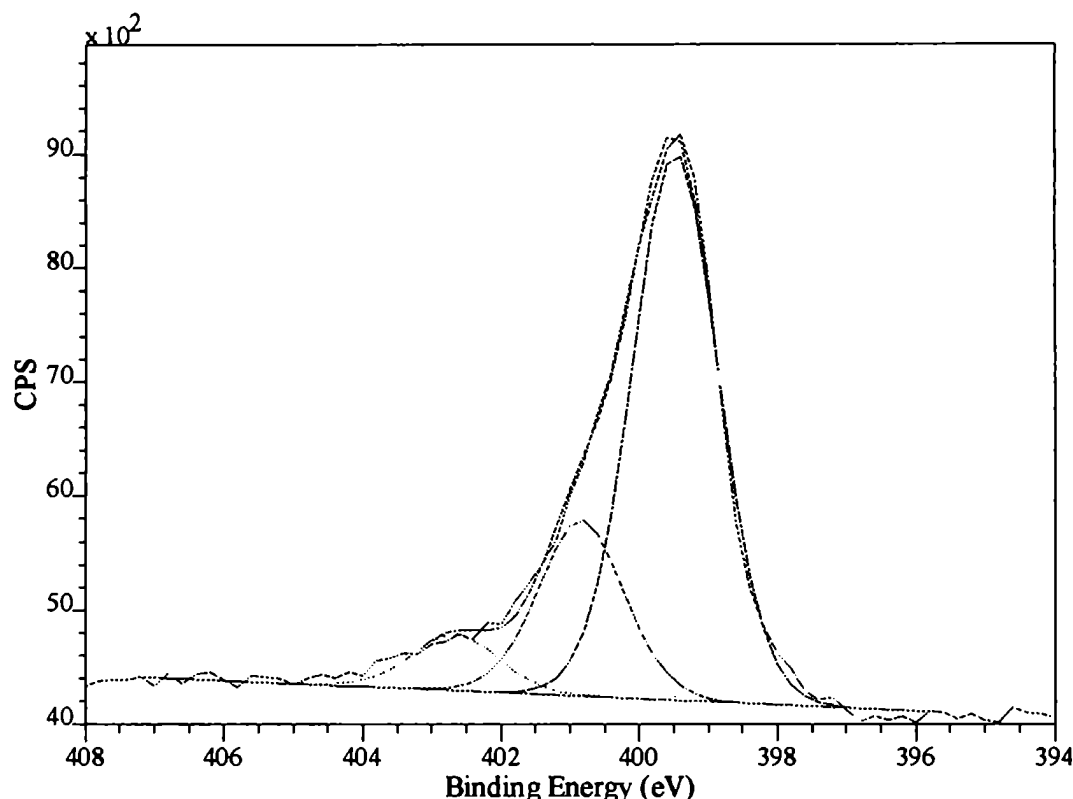


Figura 6.6.- Espectro XPS de la región de N1s de PSPANI sultonada 3 horas a 60°C. Film grueso.

eficiente que el sultonado toda la noche a T ambiente. Otra característica llamativa es que se ve un decrecimiento de la señal total de N en los dos casos (T ambiente y 60°C) al pasar de 3 horas a toda la noche. Esta es una prueba de la posibilidad que se planteó anteriormente de que parte del polímero pudiera disolverse luego de la reacción. Especialmente, en el caso de toda la noche a 60° C, hubiéramos esperado un rendimiento un poco mayor que el correspondiente a 3 horas, pero evidentemente, la parte que más reacciona del polímero es la que luego se disuelve en el lavado, no

permitiendo ser vista en el espectro. Para confirmar este hecho, se midieron en los mismos polímeros cuyas resistencias se presentan en la Tabla 6.2., las cargas antes y después de la sultonación en cada caso. Los resultados se presentan en la Tabla 6.4. Se puede calcular a partir de estos datos que la carga decrece en el caso de la sultonación toda la noche a T ambiente un 3 %, mientras que para 3 hs. a 60 °C, este porcentaje se va a 30 %. En conclusión, se consideran óptimas condiciones de reacción, 3 horas a 60° C para la construcción de conmutadores moleculares.

Proceso	% N modificado
3 hs., 25° C	0
3 hs., 60° C	36,9
15 hs., 25° C	19,4
15 hs., 60° C	26,6

Tabla 6.3.- % de N modificado con propano-sultona a diferentes tiempos y temperaturas.

Carga en H ₂ SO ₄ 1:10 / μC	Antes	Después
T amb. toda la noche	50,1	48,6
60°C, 3 hs.	66,9	47,1

Tabla 6.4.- Carga de films de polianilina de aproximadamente 10 μm de espesor antes y después de ser sultonados toda la noche a T ambiente y 3 hs. a 60 °C.

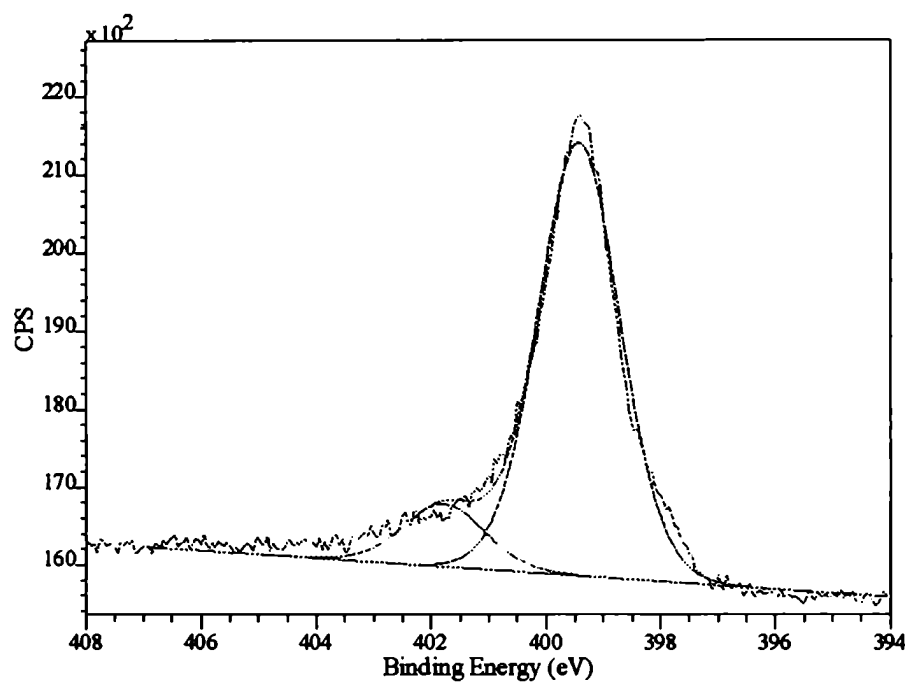


Figura 6.7.a.- Espectro XPS de la región de Ni1s de PSPANI sulfonada 3hs a T ambiente.

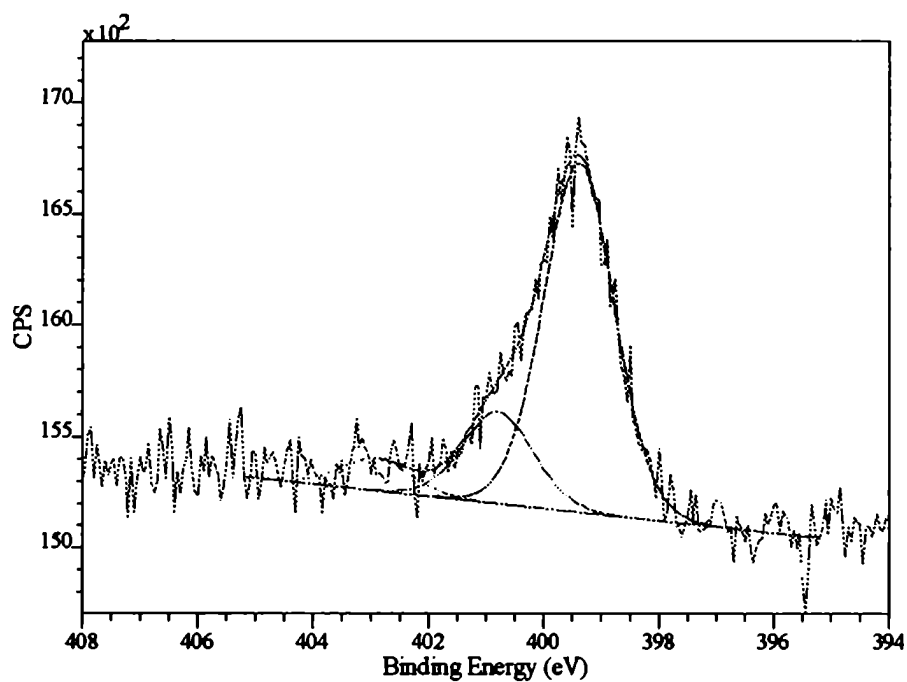


Figura 6.7.b.- Espectro XPS de la región de Ni1s de PSPANI sulfonada toda la noche a T ambiente.

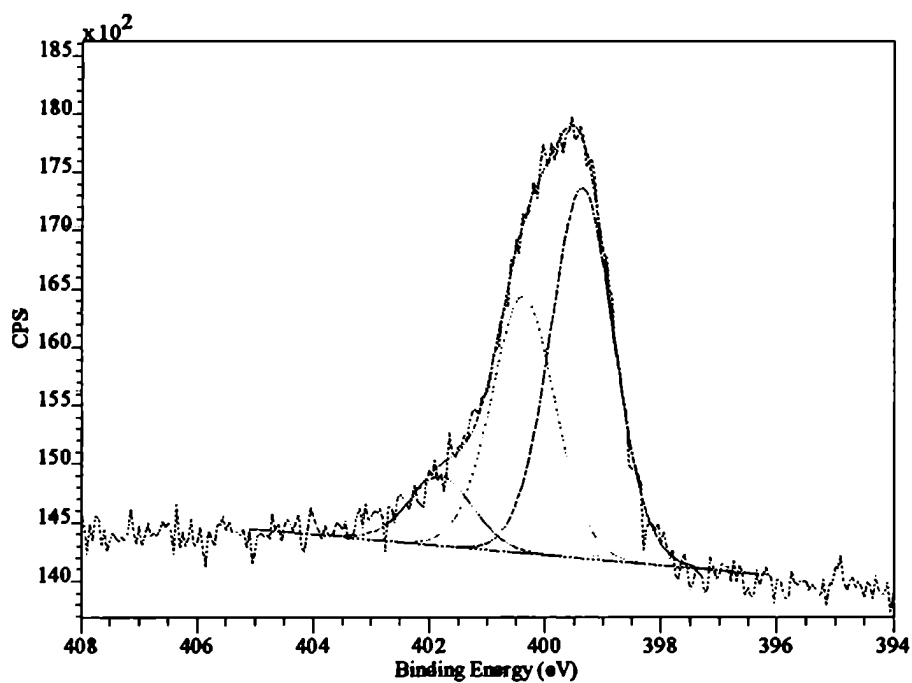


Figura 6.7.c.- Espectro XPS de la región de N1s de PSPANI sulfonada 3 hs a 60°C.

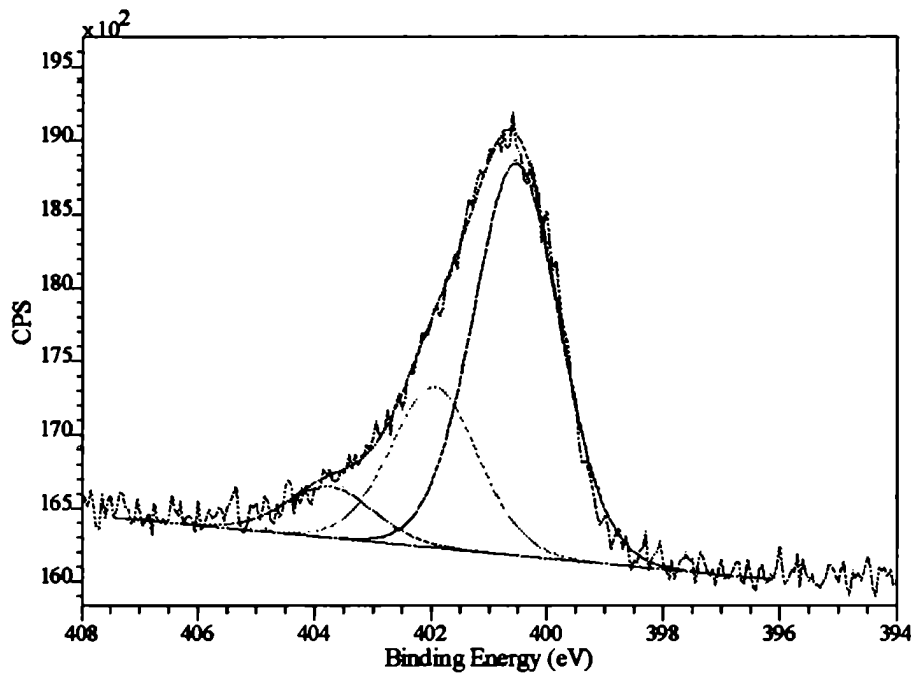


Figura 6.7.d.- Espectro XPS de la región de N1s de PSPANI sulfonada toda la noche a 60°C.

6.6. Construcción de sensores para la detección de peróxido de hidrógeno

6.6.1. Sensores basados en peroxidasa de rábano picante (HRP)

Para la construcción de un sensor es necesario un elemento de transducción y otro de reconocimiento. El primero convierte un cambio químico (cambio de estado de oxidación) en una señal eléctrica, mientras que el segundo le confiere selectividad hacia una determinada molécula. Entre las moléculas más utilizadas como elemento de selectividad están las enzimas óxido-reductoras. El uso de determinadas enzimas, implica la inclusión en el sistema de un mediador que transporte los electrones desde el centro activo de la enzima hasta el polímero. Como sistema modelo, para evitar esta complicación, se decidió usar peroxidasa de rábano picante (en inglés: horse radish peroxidase, HRP), ya que esta enzima tiene la característica de intercambiar electrones con la polianilina de manera directa. Para mayor practicidad del dispositivo, es deseable que la enzima esté inmovilizada sobre el electrodo, de manera que no haya que agregar a la solución que debe ser sensada ningún reactivo. Existen varias formas de inmovilización de reactivos, ya se hizo referencia a algunas de ellas en el Capítulo 4, cuando se presentaron las ventajas del copolímero poli(ABAanilina). En este caso recurrimos a una forma de inmovilización que consiste simplemente en la electrodeposición de un polímero que haga las veces de red para retener la enzima sobre el electrodo. El polímero elegido es el que resulta de la polimerización de 1,4-diaminobenceno (o *p*-fenilendiamina). Este polímero puede ser depositado a un potencial conveniente para no afectar al PSPANI, y no es electroactivo al potencial al que se realiza la medida por lo cual no interfiere en la medida. El H₂O₂, que es nuestro analito en este caso, es capaz de permear por el poli(*p*-fenilendiamina) y reaccionar con la enzima.

PSPANI fue modificado por inmersión del electrodo de bandas sobre el cual estaba depositado el polímero, en una solución que contenía HRP y *p*-fenilendiamina, seguido por la electropolimerización de *p*-fenilendiamina para retener la enzima. Los dispositivos de Peroxidasa/PSPANI fueron fijados a 0 V en una solución reguladora de pH 7,0 y entonces el circuito quedó preparado para la medida de corriente circulando entre las bandas. A ese potencial y a ese pH, el dispositivo se halla “encendido” ya que

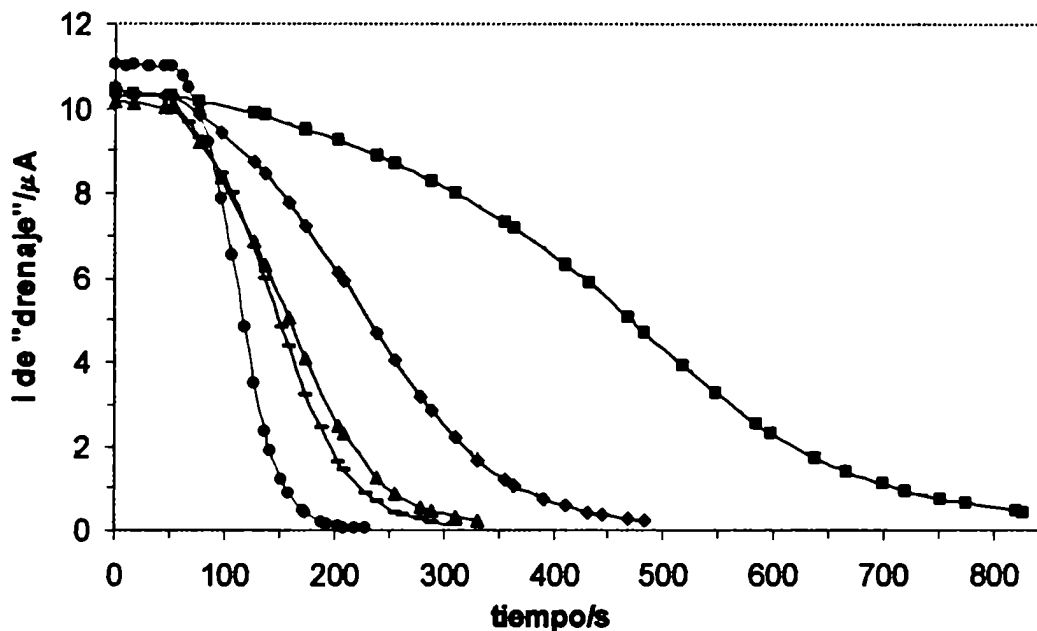
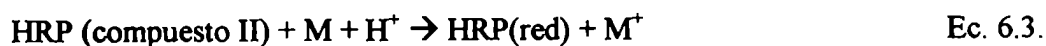
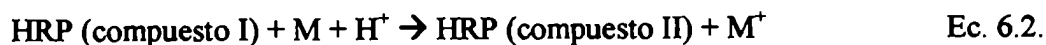


Figura 6.8.- Corriente "drain" vs. tiempo para conmutadores moleculares de PSPANI con HRP inmovilizada con *p*-fenilendiamina. 0.1 M HEPES pH 7, 0.1 M KNO₃. $E_{\text{drain}} = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{gate}} = 0 \text{ V vs. Ag|AgCl}$. Se agregó H₂O₂ a tiempo = 50 seg. Concentraciones finales: ● 1 mM; + 0.5 mM; ▲ 0.3 mM; ◆ 0.2 mM; ■ 0.1 mM. Todas las medidas corresponden a un dispositivo reusado.

PSPANI se encuentra en su estado conductor en esas condiciones. El dispositivo fue expuesto a peróxido de hidrógeno y la corriente de drenaje (la corriente que fluye entre las dos bandas, a través del polímero) fue medida en función de tiempo. En estos experimentos, el único potencial fijado desde el exterior es el potencial "drain" o de drenaje (E_{drain}), es decir, el potencial aplicado entre las dos bandas. El potencial del dispositivo entero está libre de moverse según la solución, de hecho el efecto del peróxido de hidrógeno es que oxida el polímero (vía la peroxidasa) y cambia el estado de oxidación del PSPANI. Por lo tanto, cambia la resistencia de la película y la corriente cae a una velocidad que es proporcional a la concentración del H₂O₂. La Fig. 6.8. muestra la respuesta para diversas concentraciones de peróxido de hidrógeno para el sistema HRP/PSPANI. En el sistema se lleva a cabo la siguiente reacción:



Ec. 6.1.



Donde HRP (red) es la peroxidasa de rábano picante en su estado reducido. Al oxidarse la enzima pasa por intermediarios llamados “compuesto I” y “compuesto II” por un mecanismo de cierta complejidad que no interesa discutir en este momento [6]. Fundamentalmente, la HRP una vez oxidada por el H_2O_2 , toma a su vez electrones de algún mediador apropiado (designado con M) que pasa de su forma reducida a su forma oxidada (M^+), regenerándose para poder seguir actuando. En este caso, el polímero PSPANI actúa como mediador “M” pasando de su forma medio oxidada (emeraldina) a su forma totalmente oxidada (aislante). Este cambio de estado de oxidación va acompañado del correspondiente cambio de conductividad que se sensa como caída de corriente en función del tiempo.

6.6.1.1. Parámetros analíticos

Se observa que el cambio de conductividad que provoca la caída de corriente que estamos midiendo es más lento cuánto más diluido está el peróxido de hidrógeno en la solución. Esto permite establecer una correlación entre la velocidad de caída de la corriente y la concentración de H_2O_2 . Claro que la velocidad de caída de corriente es variable por lo cual se debe aclarar qué velocidad se toma. En este caso, se decidió tomar la velocidad máxima, o sea el máximo de la curva que resulta de derivar de la curva obtenida de corriente vs. tiempo. [7]. Se observa que existe cierta dependencia de esta velocidad máxima con la corriente de partida. Es decir, si se parte de una corriente más alta, en algún momento la velocidad se ve incrementada para una forma de normalización.

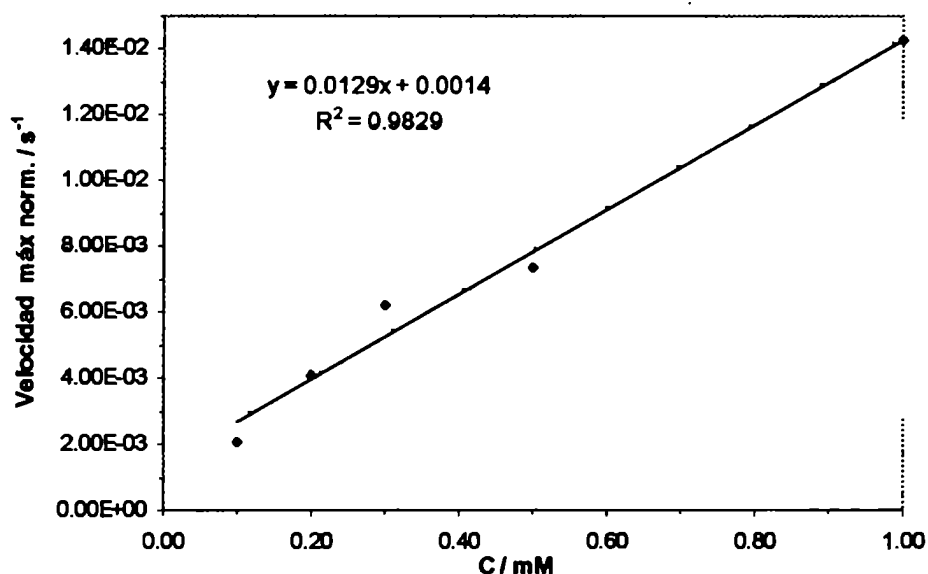


Figura 6.9.- Curva de calibración de velocidad máxima normalizada por la corriente de partida vs. concentración para dispositivo HRP/PSPANI.

En la Fig. 6.9. se presenta una curva de calibración consistente en la máxima velocidad de cambio de la corriente en función de la concentración. Se verificó que la máxima velocidad para una misma concentración, no es igual si el sensor parte de una corriente de base respecto a si se parte de una corriente menor. Por esta razón se encontró conveniente dividir la velocidad máxima por la corriente inicial como una forma de normalización que independice de ese parámetro. Como se puede ver el criterio elegido produce un buen ajuste lineal a bajas concentraciones. A mayores concentraciones los valores obtenidos se aproximan a un plateau probablemente debido a la saturación de la enzima o inhibición de productos [6]. Debido a este comportamiento, un criterio posible el que se muestra en la Fig. 6.10., para el mismo conjunto de datos. Se calculó un parámetro buscando en la Fig. 6.8. el tiempo para el cual, la corriente es la mitad de la corriente inicial en cada caso. Ese es el parámetro que llamamos tiempo de $i_{1/2}$. Se muestra entonces el gráfico de tiempo de $i_{1/2}$ vs. la inversa de la concentración. También es este caso, se normalizó dividiendo por la corriente de partida. Para construir la curva de calibración, se graficó contra la inversa de la concentración. Se ve que el ajuste lineal es un poco mejor que el anterior.

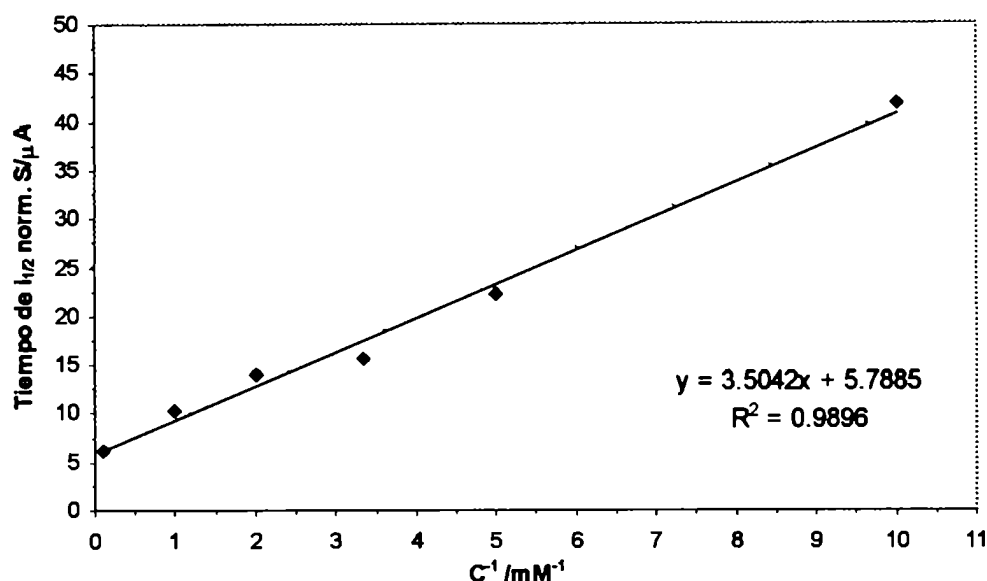


Figura 6.10.- Curva de calibración de tiempo de $i_{1/2}$ normalizada por la corriente de parada vs. inversa de la concentración para dispositivo HRP/PSPANI.

La linealidad de este ajuste se extiende hasta incluir el punto correspondiente a 10 mM. De todos modos en adelante trabajaremos con ajustes más simples como el que se mostró en la Fig. 6.9.

6.6.2. Sensores basados en microperoxidasa MP-11.

Como se habrá notado los tiempos que lleva al conmutador ir de On a Off, son demasiado largos para una posible aplicación comercial de ensayo instantáneo. También es cierto que no es necesario esperar todo ese tiempo, sino que basta con que se llegue al punto de máxima velocidad de variación de corriente. Como una opción para solucionar ese problema, se pensó en el uso de otra enzima que tuviera una mayor eficiencia que la HRP en el intercambio de electrones con el polímero. Existen varios péptidos extraídos de enzimas peroxidasa por digestión, llamados microperoxidasa porque conservan actividad catalítica, a pesar de ser de mucho menor tamaño que la enzima original. En este trabajo se utilizó la microperoxidasa conocida como MP-11. Este péptido tiene 11 aminoácidos y el grupo hemo. Su actividad catalítica es 50 veces menor que la de la peroxidasa de rábano picante (HRP) [10].

El mismo experimento fue realizado entonces, pero con MP-11/PSPANI. Los resultados se muestran en la Fig. 6.11. Se ve que en este caso que los cambios de corriente son más rápidos que los del dispositivo de HRP/PSPANI. Por ejemplo, para una concentración de 0,2 mM de H₂O₂, la corriente cae a la mitad de su valor inicial en 120 segundos para MP-11/PSPANI, mientras que para HRP/PSPANI lo hacía en 180 segundos. Esto significa que, como se esperaba, la menor velocidad catalítica de la MP-11 respecto de la HRP, se ve compensada por la mayor cantidad de moléculas que quedan retenidas en la superficie del electrodo y la mejor comunicación entre la MP-11 y la PSPANI del electrodo. También para estos datos, es posible construir una curva de calibración como la anterior. Es la que se muestra en la Fig. 6.12.

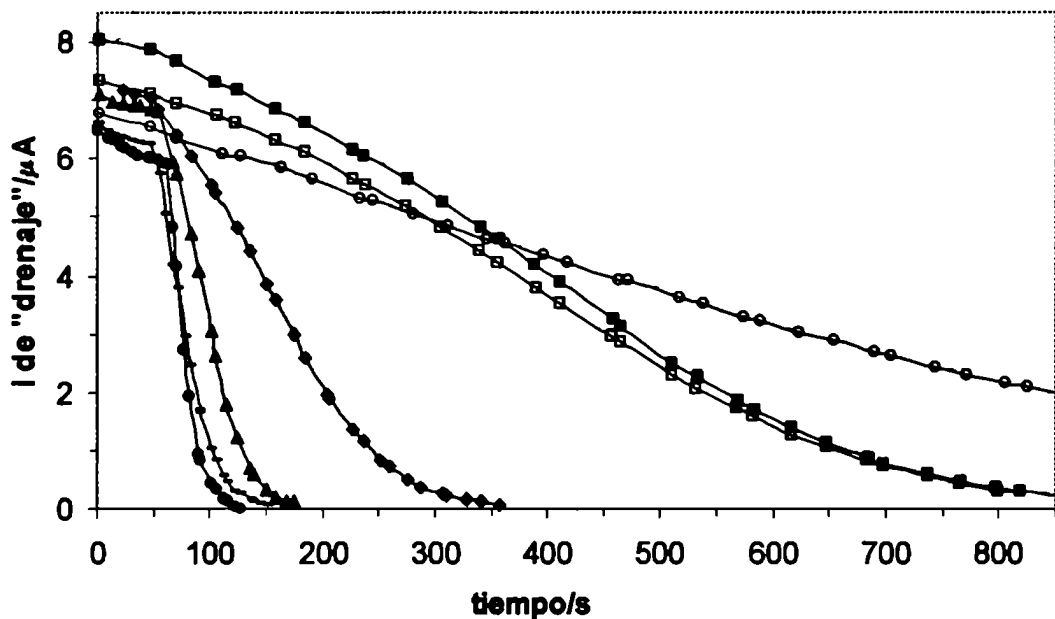


Figura 6.11.- Corriente "drain" vs. tiempo para conmutadores moleculares de PSPANI con MP-11 inmovilizada con *p*-fenilendiamina. 0.1 M HEPES pH 7, 0.1 M KNO₃. $E_{\text{drain}} = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{gata}} = 0 \text{ V vs. Ag|AgCl}$. Se agregó H₂O₂ a tiempo = 50 seg. Concentraciones finales: ● 1 mM; + 0.5 mM; ▲ 0.3 mM; ◆ 0.2 mM; ■ 0.1 mM; □ 0.05 mM; ○ 0.025 mM. Todas las medidas corresponden a un dispositivo reusado.

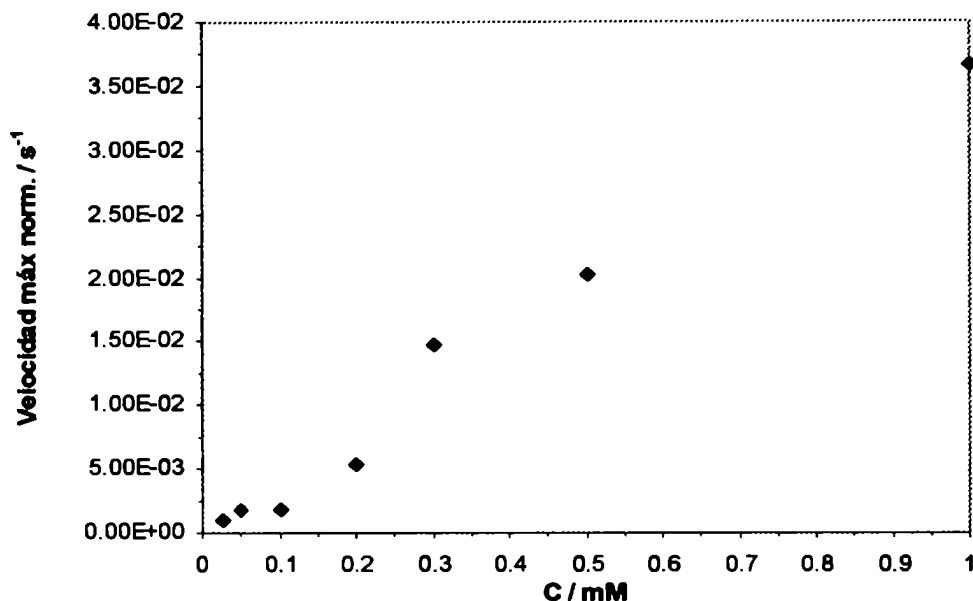


Figura 6.12.- Curva de calibración de velocidad máxima normalizada por la corriente de parida vs. concentración para dispositivo MP-11/PSPANI.

El ajuste es bueno aunque resulta sospechoso que los primeros tres puntos, correspondientes a las menores concentraciones parecen tener una pendiente mucho menor que el resto.

Como en el caso anterior, se puede buscar la forma de correlacionar la respuesta con la concentración de manera de reducir el tiempo de análisis. Se encontró que para los casos de respuesta más lenta (menores concentraciones) se puede aplicar el siguiente procedimiento: se toman los primeros 100 puntos de la curva de respuesta de corriente vs. tiempo. A la velocidad de muestreo utilizada (2 muestras/segundo), eso representa tomar los primeros 50 segundos. Se ajusta una recta a esos puntos. Si el coeficiente de correlación r^2 es 0,99 o mayor; se toma la pendiente de la recta como parámetro cuantitativo. Si no lo es, se corre la ventana de 100 puntos hacia tiempos mayores, hasta que la recta tenga un coeficiente mayor o igual a 0,99. Una vez logrado, se toma la pendiente correspondiente como parámetro. Luego se grafica este parámetro en función de la concentración. El resultado de este procedimiento se muestra en la Fig. 6.13. Este procedimiento presentó un buen ajuste y redujo el tiempo de análisis de 800 a 115 segundos para las muestras más diluidas.

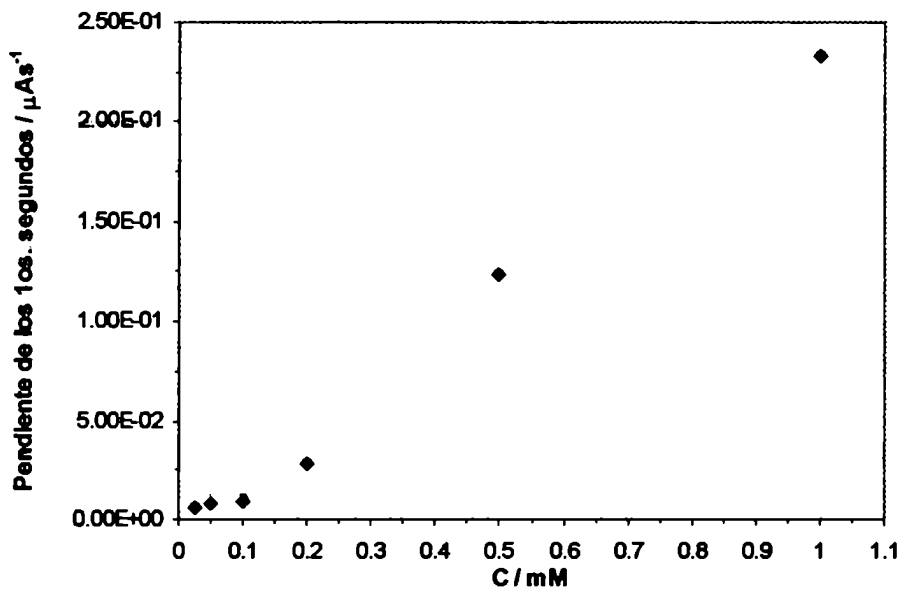


Figura 6.13.- Curva de calibración de pendiente de los primeros segundos de respuesta vs. concentración para dispositivo MP-11/PSPANI.

Nuevamente en este método de calibración vemos que el ajuste lineal es, en general, bueno. Se repite, como en el caso anterior (Fig. 6.12.) que los primeros tres puntos parecen tener una pendiente diferente al resto. Esto podría deberse a que a medida que la velocidad de decrecimiento de la corriente se reduce, la deriva propia del dispositivo se vuelve más importante. Para nuestro caso, esto significa que la relación señal ruido decrece y para estos puntos, la influencia de la deriva es grande. Por esa razón la corriente no cae tan lentamente como debiera. Por otro lado, este criterio tiene un defecto que reside en que todas las curvas corriente vs. tiempo poseen la misma frecuencia de muestreo (2 muestras/segundo). Esto significa que cuando tomamos los primeros 100 puntos, en los casos de menor concentración, estamos tomando una ínfima porción del inicio de la curva. En cambio, para altas concentraciones, tomar esos 100 puntos (50 segundos) significa tomar una proporción de la curva mucho mayor. Como solución a este problema, se debería medir la deriva de sensores en ausencia de H_2O_2 y luego restarla a las curvas obtenidas.

6.7. Estudio de cinética de comunicación enzima-PSPANI

Se realizó un experimento para evaluar la cinética de intercambio de electrones entre la enzima y PSPANI. El mismo consistió en evaluar el tiempo de respuesta de un sensor como los expuestos en la sección anterior, pero utilizando un mediador en solución. El mediador utilizado fue el complejo $[\text{Os}(\text{II})(\text{bpy})_2\text{Cl nicot}]^+\text{Cl}$.

El resultado fue que el tiempo de respuesta cuando el sensor estaba construido con HRP se redujo de 165 segundos a 90 segundos (55% del tiempo sin mediador) usando una concentración de mediador de 0,5 mM. Mientras que cuando se usó una concentración de 1 mM, el tiempo se redujo a 75 segundos (45% del tiempo sin mediador).

En el caso de la MP-11, el tiempo se redujo aproximadamente a la mitad independientemente de que se usara mediador en concentraciones de 0,5 o 1 mM.

6.8. Otras enzimas

Se planteó como continuidad de este trabajo el uso de otras enzimas que darían como resultado nuevos sustratos a ser detectados. En primer lugar se construyó un dispositivo en el cual se inmovilizaron dos enzimas en lugar de una. El principio de funcionamiento consiste en coinmovilizar con la peroxidasa, otra enzima que produzca peróxido de hidrógeno como parte de su ciclo catalítico. Una enzima que cumple con este requisito es la glucosa oxidasa (GOx), enzima ampliamente usada para este tipo de experimentos por su probada resistencia a amplios rangos de pH y temperatura. La GOx oxida la glucosa a ácido glucónico a través de una molécula de FAD en su centro activo. Luego intercambia esos electrones con el O_2 que pueda existir disuelto en la solución para reducirlo a H_2O_2 . El H_2O_2 así producido puede entrar en el ciclo que se explicó en la Sección 6.6.

Con este esquema de trabajo se logró comprobar que el principio de funcionamiento es válido, obteniéndose curvas de decrecimiento de la corriente en función del tiempo similares a las anteriores que se muestran en la Figura 6.16.

Sin embargo las señales obtenidas fueron diferentes. Las curvas no tuvieron la típica forma sigmoidea, sino que parece establecerse una velocidad constante de caída de la corriente. Se nota cierta sensibilidad a la concentración aunque parece insuficiente para distinguir entre concentraciones. Respecto a las concentraciones utilizadas, se encuentra que en trabajos de Bartlett *et. al.* Donde se utiliza este modo de transducción aplicado a glucosa, los rangos de concentración estudiados se encuentran entre 10 y 150 mM [8, 9]. Debe notarse que el sistema utilizado por estos autores era monoenzimático,

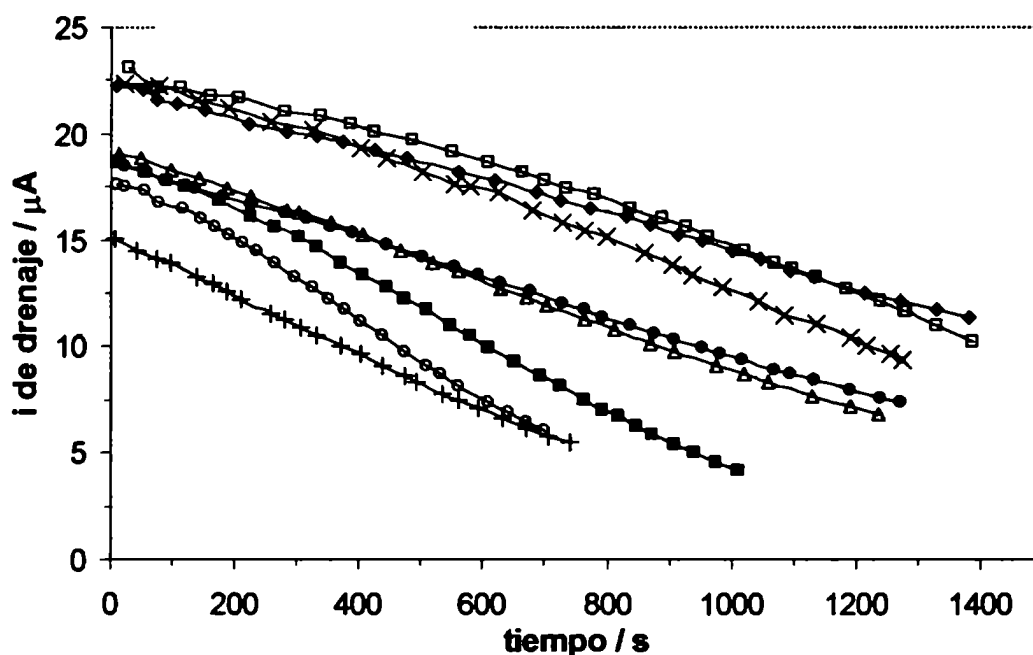


Figura 6.16.- Corriente "drain" vs. tiempo para conmutadores moleculares de PSPANI con HRP y GOx inmovilizadas con *p*-fenilendiamina. 0,05 M PIPES pH 7; 0,1 M KNO₃. $E_{drain} = 20$ mV, $E_{pot} = -0,03$ V vs. Ag|AgCl. Se agregó glucosa a tiempo = 25 seg. Concentraciones finales: □ 0,1 mM; ◆ 0,3 mM; × 1 mM; ● 1mM; △ 5mM; + 10 mM; ◇ 20 mM; ■ 50mM. Todas las medidas corresponden a un dispositivo reusado.

utilizando solo GOx, con un mediador en solución (tetratrafalvaleno, TTF) de manera que la PANI es reducida y no oxidada como en nuestro caso. En esos trabajos las medidas se realizan a pH 5. El sistema aquí presentado tiene la ventaja de no necesitar mediador en solución, sino que todo el sensor está integrado en el electrodo. Por otro lado, presenta el problema de que los tiempos de respuesta son altos comparados con los

trabajos señalados anteriormente (1 minuto para pasar de Off a On con una concentración de 5 mM).

6.9. Sensor para ácido ascórbico sin enzimas

Por último, se probó utilizar un conmutador molecular de PSPANI como sensor de ácido ascórbico (AA) a pH 7 aprovechando el potencial reductor del AA. En este caso cabe aclarar que si se desea utilizar un dispositivo como este para una aplicación práctica, debe hacerse previamente un estudio detallado de las interferencias que pudieran afectar el análisis. Dado que, al no haber un elemento que confiera selectividad (enzima), cualquier reductor suficientemente potente y rápido podría dar una señal, interfiriendo la medida.

Este es además, el primero de los casos presentados, en el que el sentido de funcionamiento del conmutador molecular es de “off” a “on”. Esta diferencia se debe al carácter de reductor del ácido ascórbico que produce la reducción del polímero de su estado pernigranilina (aislante) a su estado emeraldina (conductor). Nótese que en los casos anteriores el sustrato detectado finalmente por el conmutador era el H₂O₂ que es un oxidante.

El principal resultado obtenido fue, como en el caso anterior, que el principio de funcionamiento es válido y que el polímero es capaz de reaccionar con ácido ascórbico a pH 7, dando una señal de crecimiento de corriente como se muestra en la Fig. 6.17.

Es necesario optimizar algunos parámetros de la medida como el potencial gate. Se observó que si el potencial elegido era demasiado alto (0,45 V) las primeras alícuotas de ácido ascórbico lograban bajar el potencial del polímero, pero no lo suficiente como para hacerlo cambiar de estado de oxidación. En el caso de la Fig. 6.17., en el que el potencial gate fue de 0,45 V se agregaron a la solución de buffer PIPES a pH 7 alícuotas que llevaban la concentración de AA a aumentar de a 10 μM.

Si bien el potencial del polímero cambió lentamente, no se observó respuesta. Cuando la concentración llegó a 100 μM, se decidió agregar alícuotas que hicieran aumentar la concentración de 100 en 100 μM. Al llegar la concentración a 300 μM,

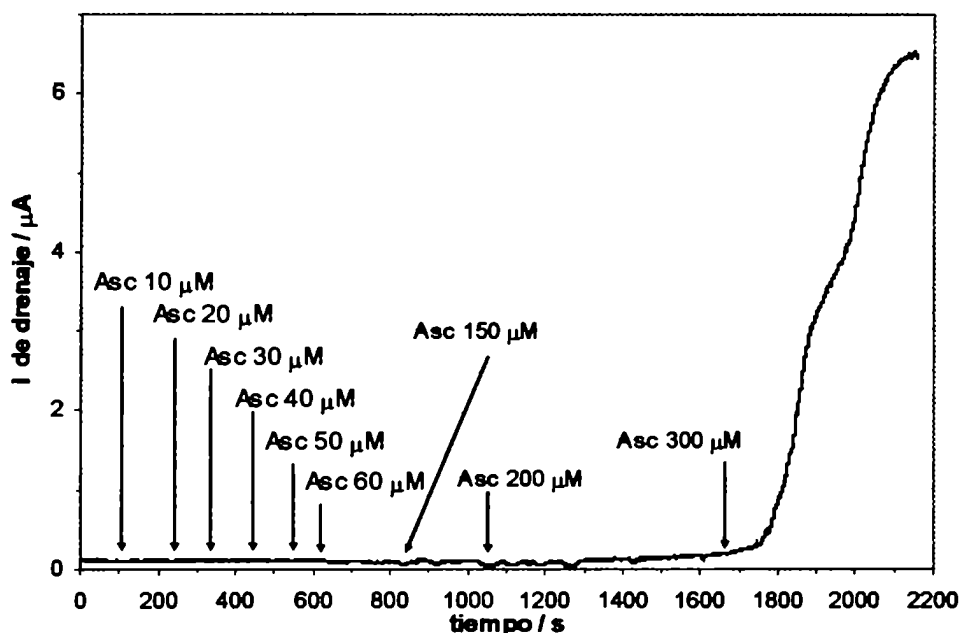


Figura 6.17.- Corriente "drain" vs. tiempo para conmutador molecular de PSPANI. 0,05 M PIPES pH 7; 0,1 M KNO_3 . $E_{drain} = 20$ mV, $E_{gate} = 0,45$ V vs. Ag|AgCl. Se agregó ácido ascórbico según se indica.

se observó una crecida relativamente rápida de la corriente que alcanzó su máximo en 300 segundos.

Uno de los posibles inconvenientes que se presentó en este caso es que el polímero posee una histéresis bastante marcada, de manera que a un mismo potencial puede estar oxidado o reducido, dependiendo del sentido del barrido de potencial. En un segundo experimento, se potenciostató el polímero a 0,12 V hasta observar que la corriente era baja (correspondiente al polímero en su estado aislante). En este caso, al llegar la concentración a 200 μ M, la corriente creció lentamente hasta alcanzar su máximo en 1700 segundos (datos no mostrados).

Con el mismo dispositivo, se realizó una medida de potencial gate en función del tiempo a la vez que se medía la corriente por el procedimiento habitual. Aunque el polímero ya no alcanzó altas corrientes, se puede ver qué potenciales se manejan. El resultado se presenta en la Fig. 6.18.

Se observa que la corriente crece en el momento que el potencial gate atraviesa la línea de los 0 V. Esto comprueba que la transición ocurre cerca de ese potencial.

Posiblemente el problema sea que el dejar el conmutador mucho tiempo a potenciales cercanos a 0,12 V para permitir la oxidación (que es lenta) se da tiempo también a la

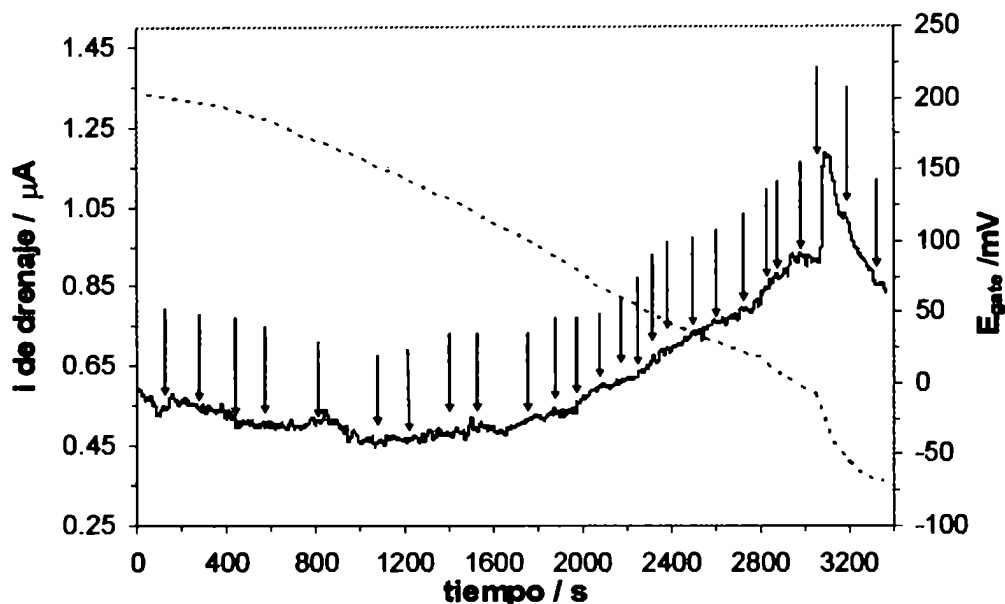


Figura 6.18.- Corriente "drain" y E_{gate} vs. tiempo para conmutador molecular de PSPANI. 0,05 M PIPES pH 7; 0,1 M KNO_3 . $E_{drain} = 20$ mV, $E_{gate\ inicial} = 0,24$ V vs. Ag|AgCl. Se agregó ácido ascórbico según se indica. Cada flecha corresponde a un agregado de 100 μ M. La línea llena corresponde a la corriente de drenaje. La línea punteada corresponde al potencial gate.

degradación del polímero (ver Fig. 6.3.c. para comportamiento electroquímico de PSPANI a pH 7). Por otro lado, es evidente que la reacción del ácido ascórbico con la superficie es lenta. Una posible causa es la presencia de grupos sulfonato en el polímero que podrían repeler las moléculas de ácido ascórbico también cargadas negativamente. En nuestro grupo se probó la misma reacción en electrodos de mayor área usados como electrodos amperométricos tradicionales y se verificó el mismo efecto: la reacción entre el polímero y el ácido ascórbico es lenta.

Nuevamente, se observa de estos resultados que el principio de funcionamiento es válido, aunque todavía hace falta optimizar su funcionamiento.

6.10. Discusión

En este punto es importante hacer un breve análisis de qué factores pueden contribuir a mejorar el tiempo de respuesta del conmutador molecular. Los factores a tener en cuenta son:

1. La concentración superficial de la enzima.
2. La eficiencia de intercambio de electrones entre la enzima y el polímero.
3. La velocidad del polímero para producir un cambio neto de conductividad.

En el caso de la concentración superficial de la enzima se observa una notable mejora de la respuesta del sensor cuando se utiliza MP-11, en lugar de HRP, pese a que su actividad catalítica es 50 veces menor [10]. Esto puede deberse a la mayor cantidad de sitios activos por unidad de masa y/o a una mejor comunicación con PSPANI.

Ya se vio a través del uso de un mediador que el intercambio electrónico entre la enzima y el polímero no es la óptima, aunque tampoco es órdenes de magnitud inferior. Probablemente en el caso de la microperoxidasa, la comunicación sea levemente mejor, de ahí que no sea sensible a la concentración de mediador. Basta una pequeña concentración de mediador para que la comunicación alcance su máxima efectividad.

Este resultado implica que hay zonas del polímero donde la transferencia electrónica es lenta, hecho que se observa en las voltametrías cíclicas a pH 7. Si la masa de polímero es muy grande existe un problema no despreciable de transferencia de carga en el film. En cambio, si la película es muy fina, el cambio de estado de oxidación será rápido y más homogéneo. Como ya se mencionó, la resistencia (absoluta, no específica) de la película es menor cuanto mayor carga se deposite. Por lo tanto se debe encontrar una solución de compromiso para la cual la resistencia del dispositivo sea aceptable y se obtengan corrientes fácilmente medibles, y por otro lado, el cambio de conductividad sea más rápido.

La menor cantidad de polímero que puede depositarse es aquella capaz de unir las dos microbandas cuando se realiza la deposición por vía electroquímica. Para encontrar esta cantidad se realizó un experimento que consiste en polimerizar anilina de la manera usual, o sea ciclando el potencial de ambas microbandas entre $-0,2$ V y $0,8$ V pero luego de cada ciclo de potencial; se realizó un ciclo hasta $0,5$ V (ciclo corto)

conectando solo una de las microbandas al potenciostato. Si las microbandas están separadas, el ciclo corto registra un pico de corriente que corresponde a una sola de las microbandas, o sea que tiene aproximadamente la mitad de la corriente de las dos microbandas a la vez. En el momento en que las microbandas se juntan, cualquiera de las dos, tiene que tener la misma respuesta correspondiente a todo el polímero depositado. O sea que se debe ver un pico igual al que se ve cuando se conectan ambas microbandas al potenciostato. En el momento en que se ve que el ciclo corto de una sola de las microbandas, registra un pico de corriente que pasó de ser la mitad de ambas a la vez, a ser igual, se detiene la polimerización. Cabe aclarar que se pueden observar en este caso efectos de la forma en que el polímero crece. El pico de corriente cuando se conecta una sola de las microbandas puede desdoblarse ya que existe una masa de polímero crecida sobre esa microbanda y otra masa más lejana, crecida sobre la otra microbanda y ambas conectadas por una sección que puede ser pequeña.

Por este procedimiento se encontró que para nuestros electrodos la carga mínima capaz de cubrir el espacio y conectar las microbandas es de aproximadamente $46,6 \mu\text{C}$,

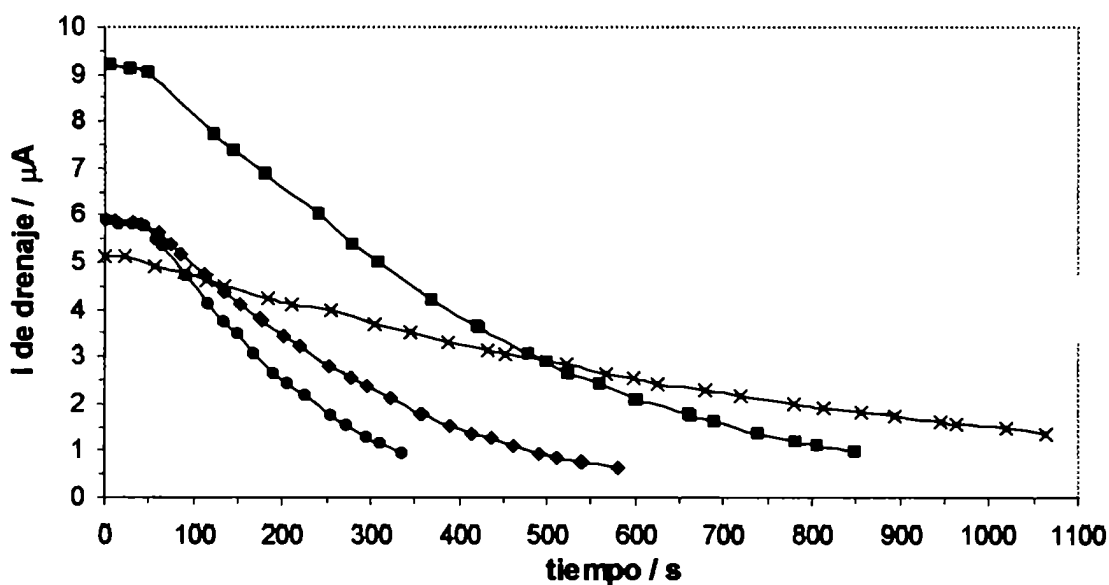


Figura 6.14.- Corriente "drain" vs. tiempo para conmutadores moleculares de PSPANI (mínima carga) con MP-11 inmovilizada con *p*-fenilendiamina. $0.1 \text{ M HEPES pH } 7$, 0.1 M KNO_3 , $E_{\text{drain}} = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{gate}} = 0 \text{ V vs. Ag|AgCl}$. Se agregó H_2O_2 a tiempo = 50 seg. Concentraciones finales: ● $50 \mu\text{M}$; ◆ $35 \mu\text{M}$; ■ $25 \mu\text{M}$; x $10 \mu\text{M}$. Todas las medidas corresponden a un dispositivo reusado.

mientras que en los experimentos anteriores se había usado una carga de aproximadamente 851 μC . Con el dispositivo con mínima carga, se repitieron algunas de las medidas obteniéndose el resultado mostrado en la Fig. 6.14. Al tomarse un rango más acotado de concentraciones, la correlación es mejor. Se puede decir que al menos parcialmente, se ha logrado mejorar el tiempo de respuesta que ahora es de 350 segundos para apagar totalmente el transistor con una concentración de H_2O_2 de 50 μM

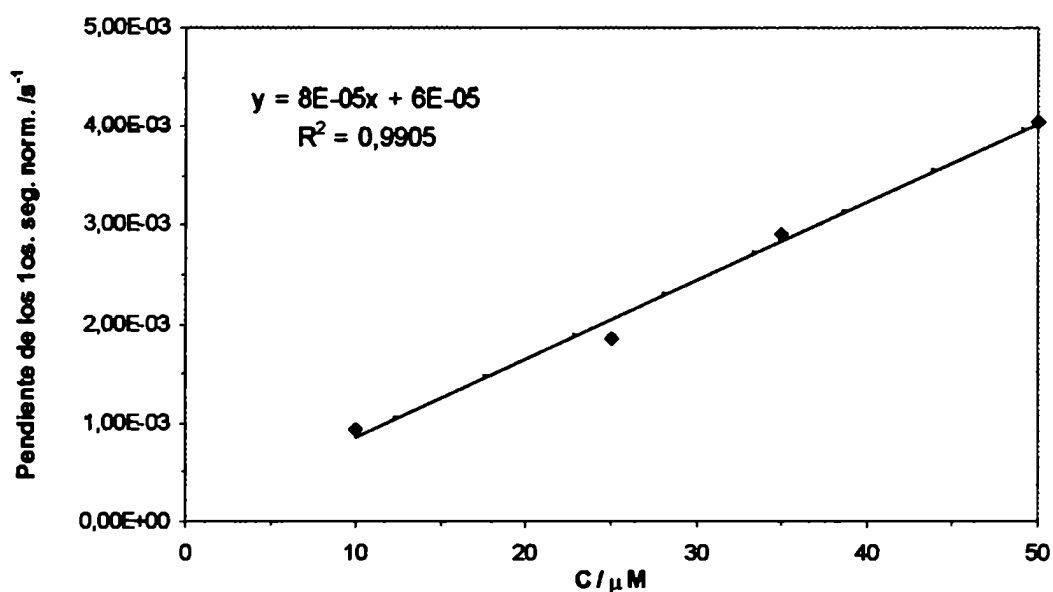


Figura 6.15.- Curva de calibración de pendiente de los primeros segundos de respuesta normalizada vs. concentración para dispositivo MP-11/PSPANI.

cuando para HRP/PSPANI con más carga era de 800 segundos para 100 μM . Esto permite reducir a 10 μM el límite de detección. En este caso también presentamos la correspondiente curva de calibración en la Fig. 6.15. El criterio usado en este caso fue nuevamente la pendiente de los primeros segundos de la curva de respuesta normalizada con la corriente inicial, en función de la concentración. Queda como posible solución, según lo consignado anteriormente, reducir el tamaño del dispositivo posibilitando que los dos electrodos se unan a través del polímero con un depósito de polímero menor todavía.

Bibliografia

1. Hatchett, D. W.; Josowicz, M.; Janata, J. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 50 10992–10998
2. Orata, D.; Buttry, D. A. *J. Amer. Chem. Soc.* 1987, 109, 12 3574-3581
3. Bartlett, P. N.; Wang, J. H.; Wallace, E. N. K.; *Chem. Comm.* 1996, 3, 359-360
4. Hassner, A.; Birnbaum, D.; Loew, L. M. *J. Org. Chem.* 1984, 59, 2546-2551
5. Chen S.A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10055-10062
6. Dequare, M.; Limoges, B.; Moiroux, J.; Savéant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 240-253
7. Bartlett, P.N.; Birkin, P.R.; Wang J.H; Palmisano, F.; De Benedetto, G.; *Anal.Chem.* 1998, 70, 3685-3694
8. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; *Anal. Chem.* 1993, 65, 1118-1119
9. Bartlett, P.N.; Birkin, P. R.; *Anal. Chem.* 1994, 66, 1552-1559
10. Moffet, D. A.; Certain, L. K.; Smith, A. J.; Kessel, A. J.; Beckwith, K. A.; Hecht, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7612-7613

Capítulo 7

Conclusiones generales

Bibliografía

Capítulo 7

Conclusiones Generales

Como se había planteado en la introducción (Capítulo 1), existen varios aspectos a mejorar en la química de los polímeros conductores, sobre todo, en cuanto a su aplicación a la construcción de sensores. Especialmente, en el caso de polianilina, existe una gran variedad de aplicaciones. Entre ellas, han sido desarrollados varios sensores a base de polianilina.

Dado que el tipo de sensores que interesaba desarrollar se basan en cambios de conductividad, fue necesario desarrollar un método propio para la medición de conductividades. Para tal fin, también fue necesario desarrollar un método para la fabricación de microelectrodos de bandas que cumplieran con los requerimientos del caso. En el Capítulo 3 se presenta el método optimizado para realizar medidas confiables de conductividad. También se presenta una descripción detallada de los diversos métodos usados para la construcción de microelectrodos de bandas, incluyendo el método usado en este trabajo que permitió construir electrodos de modo rápido, barato y resistente a los reactivos usados como la propano sultona.

Respecto a la polianilina en sí, puntualmente se planteaba la deficiencia de la misma para experimentar reacciones químicas de derivatización que den como resultado polímeros con características parecidas a las de la polianilina. En este sentido, se encaró una posible resolución del problema por medio de la copolimerización de anilina con un derivado de características apropiadas. Se encontró que la *o*-aminobencilamina (ABA) poseía un grupo amino sobre el cual se pueden practicar varias reacciones por técnicas suaves. Por otro lado, este compuesto posee un grupo metileno entre el grupo amino y el anillo bencénico por lo cual el efecto sobre el anillo es leve.

En el Capítulo 4 se presenta un copolímero de anilina y ABA obtenido a partir de una solución de ABA:anilina en proporción 85:15. Se realizó la caracterización físico-química del copolímero por FTIR y XPS, determinando que posee aproximadamente igual cantidad de cada monómero. El copolímero obtenido llamado poli(ABAanilina) posee un comportamiento electroquímico parecido al de la polianilina, con dos procesos rédox y tres estados de oxidación. También son parecidas

las conductividades, siendo alta, la del estado intermedio y bajas las de los estados totalmente reducido y totalmente oxidado. Los potenciales a los cuales ocurren los procesos son levemente diferentes, especialmente para el segundo proceso que ocurre alrededor de 0,45 V; mientras que para anilina este potencial es de 0,8 V. Asimismo se realizó una reacción de derivatización con ferroceno aldehído y se midió la conductividad del producto, comprobándose que era aproximadamente igual a la del copolímero antes de la reacción.

El comportamiento ácido base del polímero es diferente al de la polianilina, volviéndose inactiva a menores pHs. Se hace notar que poli(ABAanilina) posee grupos amino primarios que según la información proveniente de la espectroscopia IR y de cálculos computacionales, forman puentes hidrógenos, probablemente intramoleculares. Estos aminos primarios son bases mucho más fuertes que los N de la cadena lineal de anilina, por lo cual es de esperar que sean capaces de quitarle protones a la cadena lineal volviéndolo inactivo a pHs menores. Esta es una desventaja respecto a la polianilina. Otras desventajas son que el crecimiento es un poco más lento y que el polímero obtenido no parece ser tan altamente reproducible como en el caso de polianilina.

Para completar este estudio, se presentó en el Capítulo 5 una caracterización por XPS de una variedad de copolímeros poli(ABAanilina) sintetizados a partir de diferentes proporciones de ABA:anilina en la solución. Se observó que existe una proporción crítica alrededor de 70:30. Para mayores proporciones de ABA, la composición del polímero final se mantiene casi invariable siendo 1:1. Para proporciones menores de ABA, se obtiene un polímero que no contiene ABA en concentraciones detectables, o sea que es polianilina. Queda claro que un polímero de ABA no es obtenible por polimerización electroquímica. De manera que lo que en realidad crece es polianilina. En determinadas condiciones de abundancia de ABA, se incorporan ambos monómeros para dar un copolímero. No queda claro por qué hay una preferencia clara del sistema de formar un copolímero de proporción aproximadamente 1:1. Se puede especular que cada monómero que se incorpora al copolímero propicia la incorporación del otro. En este sentido sería muy útil realizar un estudio parecido al que hicieron Van Berkel y colaboradores por espectrometría de masas [1].

Se realizaron algunos cálculos computacionales para ver si se podía aclarar algún aspecto de este resultado y para justificar el orden de los picos en el espectro XPS. Los cálculos realizados con un modelo que no tiene en cuenta interacciones con solventes u otras moléculas no fueron suficientes para dar información acerca de las reacciones que ocurren en nuestro sistema en solución, pero sí reprodujeron satisfactoriamente las características del espectro XPS.

Se había marcado también en el Capítulo 1, el problema que representa el hecho de que la polianilina sea capaz de conducir la corriente solamente a pH ácido (más bajos que 5). También se atacó este problema desarrollándose como resultado un tratamiento simple y rápido que permite mejorar notablemente la conductividad del polímero a pH neutral. El tratamiento consiste en una reacción en fase heterogénea con propano sultona pura, que modifica parte de los átomos de nitrógeno del polímero sustituyéndolos con un grupo propilsulfonato. Se realizaron las medidas de conductividad que demuestran que la conductividad de la polianilina a pH 7 puede ser mejorada hasta 3 órdenes de magnitud. Por XPS se determinó que el rendimiento de la reacción varía entre 20 y 37 % dependiendo del tiempo y temperatura del tratamiento. El polímero obtenido por este tratamiento presenta, además de la mejora de la conductividad a pH neutro, una mejora en la deriva de la conductividad a este pH. Mientras la polianilina con aniones poliméricos incluidos presentaba una pérdida de la conductividad casi total en una hora en una solución de pH 7, este polímero conserva el 70% de su conductividad después de permanecer una noche en una solución de pH 7 a circuito abierto.

Finalmente, se fabricaron sensores a base de polianilina modificada con propano sultona (PSPANI), obteniéndose para el caso de H_2O_2 , modelos de sensores que usan la microperoxidasa MP-11 que pueden medir a pH 7 con un límite de detección de 10 μM , lo cual es más bajo que lo publicado con métodos similares para soluciones de pH 5. Se plantearon también las dificultades de extender el método a otros analitos a través del uso de otras enzimas.

Como conclusión final, se puede decir que se atacaron aspectos fundamentales de la química de la polianilina y su aplicación al desarrollo de sensores. Se consiguieron resultados muy satisfactorios en cuanto a los copolímeros que permiten derivatización y

en cuanto al problema del pH. Se avanzó notablemente en los métodos de caracterización físico química obteniendo importante información de las técnicas utilizadas. Se logró desarrollar sensores a base de PSPANI que funcionan a pH neutro y mejoran incluso la performance de los ya existentes.

Queda realizar una caracterización más exhaustiva de los copolímeros resultantes de ABA y anilina, e incluso intentar usar otra molécula en reemplazo de ABA. También se plantea el interrogante de extender el tratamiento con propano sulfona a los copolímeros de ABA y anilina, lo cual no dio en principio buenos resultados. Una posible vía sería intentar la protección de los aminos primarios con anhídrido trifluoroacético, luego practicar la sulfonación y luego desproteger para exponer los aminos nuevamente. De esta manera se podría intentar integrar más moléculas en el sensor con un orden mayor y la seguridad del enlace covalente. En estos casos, el limitante es lograr que todos los tratamientos sean suficientemente suaves como para no afectar el producto final.

Bibliografía

1. Deng, H.; Van Berkel, G. *Anal. Chem.* 1999, 71, 4284–4293

