

71258

MFN:
Clasif:
J-788

FRONTERA, EVELINA
Química combinatoria

2012

71258

MFN:

Clasif:

T-708

71258



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

**Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales
Departamento de Química**



Creer... Crear... Crecer...

TESIS DOCTORAL

“Doctorado en Ciencias Químicas”

**“QUIMICA COMBINATORIA DE
NANOMATERIALES”**

Evelina Frontera




Dr. César A. Barbero
Director de Tesis



Dra. María Cristina Miras
Co-directora de Tesis


Jurados de Tesis:



Dr. Raúl O. Garay



Dr. R. Dario Falcone



Dr. Fernando G. Fungo





*Detrás de cada línea de llegada hay una de partida,
detrás de cada logro hay otro desafío.*

Madre Teresa de Calcuta



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer por esta tesis a Dios por su amor infinito, por darme la oportunidad y la fortaleza para cumplir cada una de mis metas.

A los pilares fundamentales de mi vida, mi mamá **Amanda**, mi papá **Rubén** y mis hermanos **Román** y **Federico**, gracias por su amor incondicional.

A mis **Abuelos**, a **Sonia**, **Eduardo**, **Belén**, **Mateo**, **Joaco**, **Caty** y **Vale**. A todos mis tías/os y primos, en especial a mi padrino **Pedro**.

A mi director de tesis, **César Barbero** y co-directora **M. Cristina Miras**, por brindarme la oportunidad y el apoyo para poder realizar este doctorado.

Al Jurado que me acompañó en esta tesis, **Raúl Garay**, **Dario Falcone** y **Fernando Fungo**.

A mi grupo de trabajo por su compañerismo, **Javier**, **Jimena**, **Juan**, **Abriel**, **Natalia**, **Diego**, **Gabriel**, **Gustavo**, **Pablo**, **Rusbel**, **Martín**, **Claudia**, **Rebeca**, **Paula**, **Luciano**, **Angélica**, **Mariano**.

A mis compañeras/os y amigos/os de trabajo que me acompañaron, me ayudaron y me escucharon cada día, **Jasi**, **Fede**, **Jimé J.**, **Lau**, **Jimé M.**, **Naty**, **Gerar**, **Alé**, **Jorge**, **Diana**, **Euge**, **Gaby**, **Sil**, **Dani**, **Andrés**, **Lore**, **Eli**, **Clau**, **Juan**, **Alvaro**, **Mecha**, **Pauli** y **Matias**.

A los integrantes del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y naturales, de la Universidad Nacional de Río Cuarto, a los responsables y a los docentes del Doctorado en Ciencias Químicas por brindarme lo necesario para esta tesis.

A **Rosita**, **Negrita**, **Chacha**, **Marisel**, **Daniela** y **Graciela** por toda su ayuda.

A los docentes y compañeros de la carrera de Licenciatura en Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, donde cursé mi carrera de grado.

A mis amigas/os de la vida que están en cada momento y que contribuyeron para que pueda lograr esta meta, con su paciencia y comprensión; **Lau**, **Cari**, **Sole**, **Marisa**, **Fer**, **Luci**, **Chiqui**, **Analia**, **Meli**, **Ana**, **Soti**, **Vale**, **Emma**, **Cristian**, **Fabri**, **Caro**, **Cec**, **Lu**, **Gaby**, **Rodri**, **Dani**, **Naty**, **Nena**, **Pablo**, y a cada persona que me acompañó y me acompaña en el camino de mi vida.

A cada uno Muchas Gracias...

Evelina



RESUMEN

Los materiales que presentan propiedades no proporcionadas por aquellos materiales convencionales son denominados materiales avanzados. En muchos casos, son materiales típicos cuyas propiedades se han mejorado significativamente.

El método combinatorio implica un conjunto de procedimientos que permiten sintetizar rápida, eficiente y simultáneamente una gran cantidad de compuestos orgánicos diferentes entre sí, creando las llamadas bibliotecas. En ciencia de los materiales, se ha aplicado el método combinatorio para el descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales. Un área de trabajo en este campo es la síntesis de polímeros conductores funcionalizados por post-modificación.

Entre los polímeros conductores más importantes se encuentran el polipirrol, politiofeno y polianilina. Estos polímeros poseen la interesante propiedad de alternar entre estados conductores y aislantes.

En esta tesis se optimizó la formación de películas nanométricas de polipirroles, sobre películas de polietileno y polipropileno, permitiendo una rápida funcionalización y caracterización de los materiales.

Se demostró que el polipirrol presenta un equilibrio de protonación/deprotonación que afecta sus propiedades electrónicas (conductividad, espectro UV-Vis) y de mojabilidad. Se midió el valor del pK_a aparente del polímero. Se utilizó la reacción de protonación/deprotonación para cambiar a voluntad el contraíón de las películas dopadas, permitiendo cambiar la mojabilidad del polímero.

Se desarrolló la funcionalización de polipirrol y polianilina por adición nucleofílica sobre el polímero oxidado.

Además, se observó que la degradación de polímeros funcionalizados es más lenta que en el polipirrol original, probablemente debido a un bloqueo de los sitios activos de ataque nucleofílico por el agua o ion hidróxido.

Se estudió la modificación combinatoria de películas nanométricas de polipirrol, usando mezclas equimolares de nucleófilos. Además de obtener nanomateriales con propiedades intermedias a las de los nanomateriales modificados clásicamente, se obtuvieron otros materiales con efectos sinérgicos de conductividad y/o ángulo de contacto. Esto es, las propiedades son mayores (conductividad) y/o mayores o menores (ángulo de contacto) a las de los polímeros funcionalizados clásicamente (un solo nucleófilo). De esta manera es posible fabricar nanomateriales con propiedades concordantes (conductividad y/o mojabilidad) no obtenibles por métodos clásicos.

Por último se demostró que es posible desarrollar aplicaciones tecnológicas de los nanomateriales sintetizados: i) materiales para litografía por ablación láser con interferencia; ii) materiales conductores para sensores específicos de gases y iii) superficies molde para el crecimiento de biominerales.



ABSTRACT

Materials having properties not found in conventional materials are called advanced materials. Usually, those are conventional materials whose properties have been improved by chemical or physical modification.

The combinatorial method involves the procedures used to synthesis quickly, efficiently and simultaneously a large number of different organic compounds called libraries. Materials science has applied the combinatorial method for the discovery and development of new materials. One such area of work in the field involves the synthesis of conducting polymers functionalized by post-modification. Among the most important conductive polymers are polypyrrole, polythiophene and polyaniline. These polymers have the interesting property of switching between conducting and insulating states.

Within this thesis the formation of nanosized polypyrrole films on polyethylene and polypropylene films was optimized. This allows a rapid functionalization and characterization of the nanomaterials

It was shown that polypyrrole has a protonation / deprotonation equilibrium that affects their electronic properties (conductivity, UV-Vis spectra) and wettability. The reaction of protonation / deprotonation was used to change at will the counterion of the doped films, allowing changing the wettability of the polymer and the apparent pKa value of the polymer was measured.

The functionalization by nucleophilic addition to polypyrrole and polyaniline on oxidized polymer was developed.

The degradation of functionalized polymers has also been studied and it has been proved to be slower than in the original polypyrrole, probably due to blocking of active sites nucleophilic attack by water or hydroxide ion.

The combinatorial modification of nanosized polypyrrole films was studied by means of equimolar mixtures of nucleophiles. Moreover, nanomaterials with intermediate properties between those of conventional ones were obtained. Besides, other developed materials presented synergetic effect of conductivity and / or contact angle. The new materials exhibit greater conductivities and higher or lower contact angles than conventionally functionalized polymers; i.e. one nucleophile. This novel method enables the fabrication of nanomaterials having properties (conductivity and /or wettability) not attainable by classical methods of modification.

Finally, it was demonstrated that it is possible to develop technological applications of the synthesized nanomaterials: i) materials for laser ablation lithography interference ii) conducting materials for specific gas sensors and iii) scaffold surfaces for biominerals growth.





ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I	1
I-INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO II	7
II-OBJETIVOS	9
II.1. Objetivo General	9
II.2. Objetivos Particulares	9
CAPÍTULO III	11
III-ANTECEDENTES	13
III.1. Química Combinatoria	13
III.1.1. Introducción	13
III.1.3. Principios de la Química Combinatoria.....	20
III.1.4. Bibliotecas Combinatorias: Métodos de Síntesis	23
III.1.4.1. Síntesis en Fase Sólida.....	24
III.1.4.2. Síntesis en Paralelo.....	26
III.1.4.3. Síntesis por Mezcla y Separación.....	27
III.1.5. Identificación del Compuesto Líder: "Exploración de Alta Eficiencia" (HTS).....	29
III.1.6. Deconvolución	30
III.1.7. Química Combinatoria de Nuevos Materiales	33
III.2. Polímeros	35
III.2.1. Generalidades.....	35
III.2.2. Definiciones	36
III.2.3. Polímeros Conductores	41
III.2.3.1. Introducción	41
III.2.3.2. Historia.....	42
III.2.3.3. Conductividad en los Polímeros Conductores.....	44
III.2.4. Polipirrol	49
III.2.4.1. Introducción	49
III.2.4.2. Síntesis del Polipirrol.....	52
III.2.5. Polianilina	55
III.2.5.1. Introducción	55
III.2.5.2. Síntesis de Polianilina.....	58
III.3. Reacciones de Post-Modificación	60
III.3.1. Introducción	60

III.3.2. Adición Nucleofílica a Sistemas α,β -insaturados.....	61
III.3.3. Sustitución Electrofílica Aromática con Iones Diazonio.....	63
III.4. Aplicaciones	66
III.4.1. Capacitores.....	66
III.4.2. Dispositivos Optoelectrónicos	67
III.4.3. Sensores	68
III.4.4. Aplicaciones Biomédicas.....	70
CAPÍTULO IV.....	73
IV-MATERIALES Y MÉTODOS.....	75
IV.1. Desarrollo experimental	75
IV.1.1. Síntesis	75
IV.1.1.1. Síntesis Masiva de Polipirrol	75
IV.1.1.2. Síntesis Masiva de Polianilina	76
IV.1.1.3. Síntesis Masiva de Poli(N-metilpirrol).....	76
IV.1.1.4. Síntesis de Polipirrol, Polianilina y Poli(N-metilpirrol) sobre películas de Polietileno y Polipropileno.....	77
IV.1.1.5. Síntesis Electroquímica del Polipirrol	78
IV.1.2. Reducción Química del Polipirrol.....	78
IV.1.3. Equilibrio de Protonación del Polipirrol.....	79
IV.1.4. Medida del Valor de pKa del Polipirrol	80
IV.1.5. Modificación de la Mojabilidad del Polipirrol por Protonación con Diferentes Dopantes.....	81
IV.1.6. Post-modificación de los Films de PPy y PANI	81
IV.1.7. Post-modificación con Dos Nucleófilos en la Misma Cadena.....	84
IV.1.8. Post-modificación del Polipirrol Electropolimerizado	85
IV.1.9. Post-modificación Asistida por Microondas.....	86
IV.1.10. Sistema de Detección. Sensores Gaseosos.....	88
IV.1.11. Crecimiento de Cristales de Carbonato de Calcio. Método de Difusión Gaseosa ..	89
IV.2. Técnicas Utilizadas	90
IV.2.1. Técnicas de Exploración Rápida y Eficiente de Propiedades (HTS).....	90
IV.2.1.1. HTS de Solubilidad	90
IV.2.1.2. HTS de Conductividad	92
IV.2.1.3. HTS de Medida de Ángulo de Contacto.....	93
IV.2.2. Espectroscopia de Absorción Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	94
IV.2.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	94

IV.2.4. Espectroscopia Infrarroja <i>in-situ</i>	95
IV.2.5. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	95
IV.2.6. Espectroscopia de Absorción de Rayos X. Estructura Cercana al Umbral de la Absorción de Rayos X (XANES).....	96
IV.2.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	98
V.2.8. Técnicas Electroquímicas. Voltametría Cíclica (CV).....	98
IV.2.9. Post-modificación Asistida por Energía Microondas.....	98
IV.2.10. Ablación Láser por Interferencia Directa.....	103
CAPÍTULO V.....	105
V-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
V.1. Síntesis.....	107
V.1.1. Síntesis Masiva de Polímero.....	107
V.1.2. Síntesis de PPy y PANI sobre Películas de Polietileno y Polipropileno.....	110
V.1.2.1. Conductividad de Polipirrol y de Polianilina.....	114
V.1.3. Síntesis Electroquímica de Polipirrol.....	115
V.2. HTS de Solubilidad.....	117
V.3. Reducción Química del Polipirrol.....	118
V.4. Evidencias de Equilibrio de Protonación/Deprotonación del Polipirrol.....	121
V.4.1. Caracterización de Películas de Polipirrol en diferentes Medios.....	122
V.4.1.1. Espectroscopia UV-Visible y FTIR.....	122
V.4.1.2. Análisis Electroquímico del Polipirrol Electrodepositado.....	124
V.4.1.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier <i>in-situ</i>	125
V.4.1.4. Análisis Superficial de las Películas de Polipirrol. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	128
V.4.1.5. Conductividad del Polipirrol en diferentes medios.....	131
V.4.2. Caracterización de Películas de Poli(n-metilpirrol) en Diferentes Medios.....	131
V.5. Medida del Valor de pKa del Polipirrol.....	134
V.6. Modificación de la Mojabilidad del PPy por Protonación con diferentes Dopantes.....	136
V.7. Formación de Librerías Combinatorias: reacciones de Post-modificación.....	143
V.7.1. Reacciones de Adición Nucleofílica a películas de Polipirrol.....	148
V.7.2. Reacciones de Adición Nucleofílica a Películas de Polianilina.....	154
V.7.3. Análisis Superficial de las Películas de PPy Modificado.....	157
V.7.3.1. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X. XPS.....	157
V.7.3.2. Espectroscopia de Absorción de Rayos X. Estructura Cercana al Umbral de la Absorción de Rayos X. XANES.....	161

V.7.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier <i>in-situ</i> del PPy Modificado	163
V.7.5. Morfología del Polipirrol Modificado	164
V.7.6. Análisis Electroquímico del Polipirrol Modificado.....	165
V.7.7. Exploración Rápida de Alta Eficiencia (HTS).....	167
V.7.7.1. HTS de Solubilidad	167
V.7.7.2. HTS. Medida del Ángulo de Contacto.....	168
V.7.7.3. HTS de Conductividad.....	171
V.7.8. Adición Nucleofílica Asistida por Microondas.....	172
V.7.9. Funcionalización Combinatoria del Polipirrol	179
V.7.9.1. HTS de Conductividad.....	185
V.7.9.2. HTS. Medida del Ángulo de Contacto.....	188
V.8. Estudio del Efecto de la Modificación sobre la Degradación del Polipirrol	190
V.9. Aplicaciones Tecnológicas.....	197
V.9.1. Topografía: Nanoestructuración por Ablación Láser de Películas nanométricas de Polipirrol	197
V.9.2. Conductividad: Nanopelículas Conductoras para Sensores de Gases y Narices electrónicas.....	202
V.9.3. Efectos Químicos: Nanopelículas Funcionalizadas como Molde del crecimiento Cristalino de Biominerales	204
CAPÍTULO VI.....	209
VI-CONCLUSIONES.....	211
VI.1. Conclusiones Generales	211
VI.2. Conclusiones Particulares.....	213
VI.2.1. Síntesis de Películas Nanométricas de Polipirrol.....	213
VI.2.2. Conductividad de las Películas Nanométricas de Polipirrol y Polianilina.....	213
VI.2.3. Solubilidad de Polipirrol.....	214
VI.2.4. Reducción Química del Polipirrol.....	214
VI.2.5. Evidencias del equilibrio de Protonación/Deprotonación del Polipirrol	215
VI.2.6. Medida del Valor de pKa del Polipirrol	216
VI.2.7. Modificación de la Mojabilidad de Películas Nanométricas de PPy por Protonación con Diferentes Dopantes	216
VI.2.8. Post-modificación por Adición Nucleofílica sobre Polipirrol Oxidado	217
VI.2.9. Adición Nucleofílica Asistida por Microondas.....	218
VI.2.10. Funcionalización Combinatoria de Películas Nanométricas de Polipirrol.....	218
VI.2.11. Efecto de la Funcionalización Sobre la Degradación del Polipirrol.....	219

VI.2.12. Aplicaciones Tecnológicas de los Nanomateriales	220
VI.2.12.1. Topografía: Nanoestructuración por Ablación Láser de Películas Nanométricas de Polipirrol	220
VI.2.12.2. Conductividad: Nanopelículas Conductoras para Sensores de Gases y Narices Electrónicas	221
VI.2.12.3. Efectos Químicos: Nanopelículas Funcionalizadas como Moldes del Crecimiento Cristalino de Biomateriales	221
CAPÍTULO VII	223
VII-BIBLIOGRAFÍA	225
GLOSARIO	241

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Síntesis de Péptidos en Fase Sólida.....	14
Figura 2. Método de la “Bolsa de Té” (Tea Bags Method).....	16
Figura 3. Síntesis por Mezcla y Separación (Split and pool).	17
Figura 4. Librería de Superconductores.	18
Figura 5. Química en Fase sólida, a) soporte sólido y b) esquema de la síntesis en fase sólida. 25	
Figura 6. Círculo de Combinatoria.	34
Figura 7. Clasificación de las Macromoléculas I.....	36
Figura 8. Polietileno.....	37
Figura 9. Clasificación de las Macromoléculas II.	37
Figura 10. Clasificación de las Macromoléculas III.	38
Figura 11. Estructuras de Polímeros.	39
Figura 12. Arquitectura de Copolímero: (a) homopolímero, (b) cadena alternada, (c) cadena estadística, (d) bloque y (e) copolímero injerto.	39
Figura 13. Ejemplos de Polímeros de Condensación.....	40
Figura 14. Ejemplos de Polímeros de Adición.	41
Figura 15. Polímeros Conductores.....	42
Figura 16. Trans y Cis Poliacetileno.	43
Figura 17. Estructura del Polipirrol, reducido (no conductor), polarón (conductor) y bipolarón (conductor).	48
Figura 18. Estructura Electrónica de a) PPy neutro, b) polarón y c) bipolarón.	51
Figura 19. Diagrama de Energía Electrónica.....	51

Figura 20. Mecanismo de Polimerización del Pirrol.....	53
Figura 21. Estados Redox de PANI.	56
Figura 22. Modelo Actualmente Aceptado de las Diferentes Estructuras de PANI.	57
Figura 23. Estructuras Jerárquicas de un Biomineral (CaCO_3) con las Estructuras Jerárquicas Obtenidas con PPy.	71
Figura 24. Estructuras de los Agentes Reductores	79
Figura 25. Estructuras de los Contraiones Utilizados.	81
Figura 26. Equipo de Reflujo.	84
Figura 27. Estructura de los Nucleófilos.	85
Figura 28. Estructura de los Nucleófilos Seleccionados.	86
Figura 29. Estructuras de los Nucleófilos.	86
Figura 30. Sistema de Enfriamiento.....	87
Figura 31. Disposición Experimental para el Método de Difusión Gaseosa.....	89
Figura 32. Estructura Química de los Dopantes.	91
Figura 33. Fotografía de Película de PPy sobre PE.	92
Figura 34. Ángulo de Contacto de una Gota de Líquido en una Superficie Sólida.	93
Figura 35. Espectro Electromagnético: Las Microondas se Encuentran entre el Infrarrojo y las Ondas de Radio.....	99
Figura 36. Efecto del Campo Eléctrico en la Orientación de los Dipolos.....	100
Figura 37. Rotación Dipolar: los Dipolos Oscilan de Acuerdo al Campo Eléctrico Aplicado.	100
Figura 38. Conducción Iónica: los Iones Oscilan junto con el Campo Eléctrico Aplicado.	101
Figura 39. Oxidación del Pirrol con APS.....	107
Figura 40. Espectro FTIR del Polipirrol en KBr.	108
Figura 41. Oxidación de Anilina con APS.....	109
Figura 42. Espectro FTIR de Polianilina en KBr.....	109
Figura 43. Fotografía de a) PPy y b) PANI, depositados sobre PE.	111
Figura 44. Estructuras de a) polietileno y b) polipropileno.	111
Figura 45. Espectro FTIR de Polipirrol sobre Polietileno.....	112
Figura 46. Espectro FTIR de Polianilina sobre Polietileno.	112
Figura 47. Espectro UV-Vis de Polipirrol sobre Polipropileno.....	113
Figura 48. Espectro UV-Vis de Polianilina sobre Polipropileno.....	114
Figura 49. Voltagrama Cíclico de la Síntesis de Polipirrol.	116
Figura 50. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy en HClO_4 0,1 M.....	116
Figura 51. Estructura del Polipirrol, a) bencenoide y b) quinoide.	119
Figura 52. Espectro UV-Vis de la Reducción del PPy con Hidracina 1 M.....	119

Figura 53. Espectro FTIR de la Reducción del PPy con Hidracina 1 M a Diferentes tiempos.	120
Figura 54. Mecanismo Redox (aceptado) del Polipirrol.	121
Figura 55. Mecanismo de Protonación/Deprotonación del Polipirrol.....	122
Figura 56. Efecto de pH sobre el Espectro UV-Vis del PPy.	123
Figura 57. Efecto de pH sobre el Espectro FTIR del PPy.	124
Figura 58. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy en HClO ₄ 0,1 M.	124
Figura 59. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy en NaOH 0,1 M.	125
Figura 60. Espectros SNIFTIRs de la Oxidación de PPy en HClO ₄	126
Figura 61. Espectros SNIFTIRs de la Oxidación de PPy en NaOH	127
Figura 62. Estructura del Polipirrol, a) bencenoide y b) quinoide.	127
Figura 63. Espectro XPS de una Película de Polipirrol en HCl.....	128
Figura 64. Espectro XPS de una Película de Polipirrol en NaOH.	129
Figura 65. Línea de Base del Espectro XPS del PPy/HCl en la Región del N 1s.....	130
Figura 66. Línea de base del Espectro XPS del PPy/NaOH en la Región del N 1s.....	130
Figura 67. Estructura del Poly(N-metilpirrol).	131
Figura 68. Efecto de pH sobre el Espectro UV-Vis del PNMePy.	132
Figura 69. Efecto de pH sobre el Espectro FTIR del PNMePy.	132
Figura 70. Gráfico de Absorbancia a 430 nm de las Películas PPy en Función del pH.....	134
Figura 71. Gráfico de la Conductividad de las Películas de PPy en Función del pH.....	135
Figura 72. Estructura de los Contraiones utilizados.	137
Figura 73. Espectros UV-Vis de los Films de PPy con diferente Dopantes en MeOH.....	138
Figura 74. Espectros FTIR de los Films de PPy con diferente Dopantes en MeOH.....	139
Figura 75. Espectros UV-Vis de los Films de PPy con diferente Dopantes en H ₂ O.....	140
Figura 76. Espectros FTIR de los Films de PPy con diferente Dopantes en H ₂ O.....	140
Figura 77. Valores de Conductividad del PPy variando el Dopante en H ₂ O.....	142
Figura 78. Ángulo de Contacto del PPy variando el Dopante.	142
Figura 79. Comparación de la Modificación y Verificación de la Funcionalización del Polímero en Polvo y Soportado en PE o PP.	144
Figura 80. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-TIO.....	150
Figura 81. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-FFOT.....	151
Figura 82. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-DTZ.....	152
Figura 83. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-MPP.	152
Figura 84. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-LYS.....	153
Figura 85. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) de la PANI, y PANI-TIO.....	155
Figura 86. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) de la PANI, y PANI-CYS.....	156

Figura 87. Espectro XPS de Film de PPy. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.....	158
Figura 88. Espectro XPS de Film de PPy-TIO. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.....	158
Figura 89. Espectro XPS de Film de PPy-FFOT. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del F 1s.....	159
Figura 90. Espectro XPS de Film de PPy-DTZ. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.....	160
Figura 91. Espectro XPS de Film de PPy-MPP. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.....	160
Figura 92. Espectro XPS de Film de PPy-LYS. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del N 1s.	161
Figura 93. Espectros XANES de Películas de PPy y PPy Modificados.....	162
Figura 94. Espectros SNIFTIRs de la Oxidación de PPy Modificado con TIO en HClO ₄	163
Figura 95. Imágenes SEM del PPy y PPy Modificado con TIO.....	164
Figura 96. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy y PPy-TIO en HClO ₄ 0,1 M....	165
Figura 97. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy y PPy-TIO en NaOH 0,1 M. ...	166
Figura 98. Gráfica de los Valores de los Ángulos de Contacto de los PPy's Modificados.	169
Figura 99. Perfil de Gota de 1 µL de Agua sobre Películas de PPy Modificado con dodecanotiol (PPY-DOT) y con tridecafluor-1-octanotiol (PPy-FFOT).	169
Figura 100. Gráficas de los Valores de los Ángulos de Contacto de las PANIs Modificadas.	170
Figura 101. Gráfica de la Conductividad de los PPy's Modificados.	171
Figura 102. Gráfica de la Conductividad de las PANIs Modificadas.	172
Figura 103. Estructura de los Nucleófilos	173
Figura 104. Espectros UV-Vis de la Modificación del PPy con PNA Asistida por Microondas a distintos Tiempos de Reacción.	174
Figura 105. Espectros FTIR de la Modificación del PPy con PNA Asistida por Microondas a distintos tiempos de Reacción.	175
Figura 106. Ampliación de la Zona entre 1600 y 1500 cm ⁻¹ del Espectro FTIR para la Modificación del PPy con PNA Asistida por Microondas a distintos tiempos de Reacción.....	176
Figura 107. Espectros UV-Vis de la Modificación del PPy con MPP Asistida por Microondas a distintos tiempos de Reacción.	177
Figura 108. Espectros FTIR de la Modificación del PPy con MPP Asistida por Microondas a distintos tiempos de Reacción.	177
Figura 109. Estructura de los Compuestos utilizado para la Combinatoria.	180

Figura 110. Espectros UV-Vis de los Films de PPy Modificados con MPP y ATF.....	181
Figura 111. Espectros FTIR de los Films de PPy Modificados con MPP y ATF.....	182
Figura 112. Espectros UV-Vis de los Films de PPy Modificados con TIO y CIA.....	183
Figura 113. Espectros FTIR de los Films de PPy Modificados con TIO y CIA.....	183
Figura 114. Modificación al PPy con dos Nucleófilos Simultáneamente.	184
Figura 115. Modificación al PPy con MPP y CIA.....	184
Figura 116. Estructuras Minimizadas de a) polipirrol b) y poli(3-metilpirrol).....	185
Figura 117. Gráfica de Conductividad de PPy Modificado Combinatorialmente con diferentes Nucleófilos.	186
Figura 118. Gráfica de Conductividad de PPy Modificado Combinatorialmente con diferentes Nucleófilos.	187
Figura 119. Gráfica del ángulo de Contacto de PPy Modificado Combinatorialmente con diferentes Nucleófilos.	189
Figura 120. Gráfica de Ángulo de Contacto de PPy Modificado Combinatorialmente con diferentes Nucleófilos.	189
Figura 121. Proceso de Degradación por Adición Nucleofílica de Agua.	191
Figura 122. Voltamperometría Cíclica del Primer y Último Ciclo del proceso de Degradación de una Película de PPy en PBS pH 7.....	192
Figura 123. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy en PBS pH 7.	193
Figura 124. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy-MPP en PBS pH 7.....	194
Figura 125. Voltamperometría Cíclica de una Película de PPy-MUD en PBS pH 7.....	195
Figura 126. Gráfico de Corriente Normalizados en Función del Número de Ciclos.....	196
Figura 127. Imágenes de WLI del PPy Depositado sobre PP.....	198
Figura 128. Micrografía SEM, corte Transversal del PPy Estructurado.	199
Figura 129. Espectro FTIR de PPy y PPy Estructurado sobre PP.	200
Figura 130. Espectro UV-Vis de PPy Estructurado sobre PP Dopado y sin Dopar.....	201
Figura 131. Perfil de Gota de 1 μ L de Agua sobre Películas de: a) PPy plano y b) PPy estructurado.	202
Figura 132. Gráfico de la Señal Eléctrica para el PPy y PPy-MPP.....	203
Figura 133. Imágenes obtenidas por Microscopía Óptica 10x (izq.) y 40x (der.) de los Cristales de CaCO ₃ creciendo sobre Películas de PPy Y PPys Modificados.....	207

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema del Sistema Multipin.	15
Esquema 2. Esquema General de la Síntesis Combinatoria.	21
Esquema 3. Esquema de Síntesis a) química tradicional y b) química combinatoria.	24
Esquema 4. Síntesis en Paralelo	26
Esquema 5. Síntesis por Mezcla y Separación.	28
Esquema 6. Técnica de Deconvolución.	31
Esquema 7. Técnica de Deconvolución.	32
Esquema 8. Técnica de Deconvolución.	32
Esquema 9. Esquema de Bandas que representa las diferencias entre Materiales Metálicos, Semiconductores y Aislantes.	46
Esquema 10. Representación Esquemática de la Estructura de Bandas de un Polímero.	47
Esquema 11. Mecanismo de Adición Nucleofílica del Ion Sulfito a PANI.	62
Esquema 12. Esquema General de la Adición Nucleofílica a PANI con diferente Nucleófilos.	62
Esquema 13. Reacción General de Adición Nucleofílica de Tioles al PPy.	63
Esquema 14. Reacción de Ion Diazonio con Polianilina propuesto por Liu y col.	64
Esquema 15. Reacción del Ion Diazonio con Poli(N-metilnilina).	64
Esquema 16. Degradación Reductiva de los Grupos Azo unidos a la Polianilina.	65
Esquema 17. Esquema de un Capacitor Electrolítico Sólido	67
Esquema 18. Esquema de una Celda Solar	68
Esquema 19. Esquema de la Sección Transversal de la Estructura del Micro-Sensor.	70
Esquema 20. Esquema del Reactor de Polimerización.	75
Esquema 21. Esquema del Sistema de Detección de Gases.	88
Esquema 22. Esquema del Sistema de Medida de Ángulo de Contacto.	94
Esquema 23. Patrones de Interferencia de 2 y 3 haces	103
Esquema 24. Arreglo para el Sistema de Interferencia Láser con sus Elementos Ópticos.	104
Esquema 25. Reacción Ilustrativa del cambio de Dopante en el Polipirrol.	137
Esquema 26. Reacción General de Adición Nucleofílica de Tioles a la PANI.	145
Esquema 27. Reacción General de Adición Nucleofílica de Tioles al PPy.	145
Esquema 28. Reacciones de Adición Nucleofílicas al PPy con los Nucleófilos	149
Esquema 29. Reacciones de Adición Nucleofílicas a la PANI	155

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Soluciones Buffer.	80
Tabla 2. Nucleófilos Utilizados para las Modificaciones.	82
Tabla 3. Combinación de dos Nucleófilos.	85
Tabla 4. Asignación de Bandas de Absorción Características en FTIR del PPy.	108
Tabla 5. Asignación de Bandas de Absorción Características en FTIR de la PANI.	110
Tabla 6. Efecto de pH del Medio sobre la Conductividad del PPy y la PANI.	115
Tabla 7. Solubilidad de PPy en Polvo y Depositado sobre PE y PP en distintos Solventes.	117
Tabla 8. Solubilidad del PPy con Distintos Dopantes.	118
Tabla 9. Efecto de pH sobre la Conductividad del PPy.	131
Tabla 10. Estructuras de los Nucleófilos utilizados para la Modificación del PPy.	146
Tabla 11. Conductividad y Ángulo de Contactos de PPy y PPy-PNA y PPy-MPP.	178
Tabla 12. Combinaciones de dos Nucleófilos utilizados para la Modificación del PPy.	180



GLOSARIO

- ACS:** Ácido canforsulfónico
- AFM:** Microscopía de fuerza atómica
- AMPS:** Ácido 2-acrilamida-2-metilpropansulfónico
- APS:** Persulfato de amonio
- ATF:** 2-Aminotiofenol
- BIS:** Bisulfito de Sodio
- BS:** Bencensulfonato de sodio
- CIA:** Cisteamina
- CIANO:** 4-Aminobenzonitrilo (p-Cianoanilina)
- CM:** Materiales producidos en forma combinatoria
- CUM:** 7-Mercapto-4-metilcumarina
- CV:** voltametría cíclica
- CYS:** Cisteína
- DBSA:** Ácido dodecilbencensulfónico
- DDC:** Dodecanol
- DLIP:** Ablación directa por interferencia de láser pulsado
- DOT:** Dodecanotiol
- DP:** Grado de polimerización
- DSSCSs:** Celdas solares sensibilizadas con colorantes
- DTZ:** 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadazol
- EHA:** 2-Etilhexilamina
- ERH:** Electrodo de referencia de hidrógeno
- ESR:** Resistencia eléctrica interna
- FFOT:** 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecofluor-1-octanol
- FTIR:** Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier
- GTT:** Glutación reducido
- HTS:** High-Throughput Screening (Exploración de alta eficiencia)
- ITO:** Óxido de Titanio e Indio
- LYS:** Lisina
- MPI:** 2-Mercaptopiridina

- MPP:** 3-Mercapto-1-propansulfonato de sodio
- MUD:** 11-Mercaptoundecanóico
- NMR:** Espectroscopia de resonancia magnética nuclear
- PAB:** Ácido p-aminobenzoico
- PANI:** Polianilina
- PC:** Polímeros conductores
- PCI:** Polímeros conductores intrínsecos
- PE:** Polietileno
- PNA:** p-nitroanilina
- PNMANI:** Poli(N-metilánilina)
- PNMePy:** Poli(N-metilpirrol)
- PP:** Polipropileno
- PPy:** Polipirrol
- PSA:** Ácido fenolsulfónico
- PTSA:** Ácido p-toluensulfónico
- SEM:** Microscopía electrónica de barrido
- TEM:** Microscopía electrónica de transmisión
- TIO:** Ácido Tioglicólico
- UV-Vis:** Espectroscopia Ultravioleta-Visible
- XANES:** Espectroscopia de absorción de Rayos X. Estructura cercana al umbral de la absorción de Rayos X.
- XPS:** Espectroscopias Fotoelectrónica de Rayos X



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



I-INTRODUCCIÓN

Los materiales que son utilizados en aplicaciones de alta tecnología, son denominados materiales avanzados. Por alta tecnología, se entiende a un dispositivo o producto que opera con funciones relativamente complejas y sofisticadas. Estos materiales avanzados son típicamente materiales tradicionales cuyas propiedades se han mejorado, y desarrollado nuevamente. Estas propiedades especiales permiten una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, en las cuales se encuentran semiconductores, nanocompuestos, biomateriales, superconductores, geles inteligentes, polímeros conductores intrínsecos (PCI), materiales nanoestructurados, etc.

Los materiales sólidos han sido agrupados en tres categorías básicas: metales, cerámicas y polímeros. Además, están los materiales compuestos (*composites*), que son combinaciones de dos o más, de las tres clases de materiales básicos.^[1]

El objetivo del diseño de un material compuesto es lograr una combinación de las propiedades, las cuales no se exhiben en los componentes de los *composites*.

El dominio de la tecnología de nuevos materiales reside en la capacidad sintética de producción de estos y en la caracterización de sus capacidades. De la manera convencional, es necesario determinar las propiedades del material desarrollado para poder evaluar su capacidad. Aunque es posible predecir algunas propiedades de los materiales, es razonable pensar que muchos materiales con propiedades de interés no han sido sintetizados o no se han estudiado sus propiedades debido a la lentitud del proceso.

El descubrimiento de nuevos materiales, tradicionalmente, se ha basado en “un solo experimento a la vez” lo que lleva a una pequeña colección de materiales sintetizados y evaluados para un mejoramiento o un incremento en las propiedades de los mismos. La existencia de similares “cuellos de botella” en la síntesis de drogas farmacéuticas motivó el desarrollo de la química combinatoria.^[2-5]

El proceso combinatorio se aplica al conjunto de procedimientos que permiten sintetizar rápida, eficiente y simultáneamente una gran cantidad de compuestos orgánicos diferentes entre sí llamados librerías o bibliotecas. Usando métodos de mapeo rápidos, eficientes y sensibles, “exploración rápida de alta eficiencia” (*High throughput*

screening), es posible explorar un gran número de compuestos. El objetivo es detectar compuestos “líderes” en las librerías, que posean propiedades de interés. [2]

La ciencia de los materiales ha aplicado la técnica de química combinatoria para el descubrimiento de nuevos materiales. En particular, en aplicaciones de materiales electrónicos, optoelectrónicos y magnéticos, ha impulsado una revolución en tecnologías computacional y de comunicación, y en la industria electrónica sobre la pasada década. [6-11]

Otra área de trabajo, que involucra a la química combinatoria en la producción de nuevos materiales, es la síntesis de polímeros conductores solubles por post-modificación. Desde el descubrimiento, por Shirakawa, Heeger, y MacDiarmid, que la conductividad del poliacetileno incrementa significativamente cuando es dopado con aceptores de electrones, [12-14] mucho esfuerzo ha sido dedicado a sintetizar polímeros conductores intrínsecos y/o mejorar las propiedades de estos materiales. [15, 16]

Los polímeros conductores son moléculas orgánicas conjugadas de alto peso molecular que presentan conductividad electrónica debida a la deslocalización de carga. Estos polímeros deben su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones. Los polímeros conductores intrínsecos son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Entre los más importantes se encuentran el polipirrol, [17] politiofeno [18] y polianilina. [19] Estos polímeros poseen la interesante propiedad de alternar entre estados conductores y aislantes.

Entre los PCI, el Polipirrol (PPy) ha atraído una especial atención debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad en el medio ambiente. [20, 21] El PPy ha sido considerado como el material clave para muchas potenciales aplicaciones, tales como dispositivos electrónicos, electrodos para baterías recargables y supercapacitores, sensores, protección de los materiales a la corrosión y dispositivos electrocrómicos. [22-24] Como el PPy conserva una apreciable conductividad a pH neutros y posee una excelente biocompatibilidad *in vivo*, [25, 26] puede ser usado en aplicaciones biológicas tal como un sustrato para la manipulación de las funciones y del crecimiento de células. [27, 28] Estas propiedades aumentan la posibilidad de utilizar al PPy como un sustrato en las aplicaciones de la ingeniería tisular. [29]

Una de las ventajas del PPy, como de otros polímeros conductores, es la de ser materiales orgánicos y poder ser modificados fácilmente para mejorar sus propiedades con un objetivo específico. De esta manera es posible incorporar funcionalidades en el polímero. Este concepto se ha aplicado previamente a polímeros conductores, permitiendo producir librerías de polímeros con propiedades de interés.^[30, 31]

Por los conceptos expuestos anteriormente, en lo que respecta al desarrollo de nuevos materiales y la capacidad que ofrece la química combinatoria para explorar un amplio rango de compuestos de forma rápida y eficaz, en esta tesis se extiende este método a la síntesis de superficies de polímeros conductores modificados y nanoestructurados. Dado que se trata de superficies, es importante tener en cuenta no solo la química superficial sino la topografía.^[32]

Para la aplicación de dichos polímeros modificados y nanoestructurados en dispositivos tecnológicos, es necesario determinar sus propiedades para poder evaluar sus posibles capacidades para tales fines.





CAPÍTULO II

OBJETIVOS



II-OBJETIVOS

II.1. OBJETIVO GENERAL

Los polímeros conductores intrínsecos son materiales muy estudiados en los últimos años. Las potenciales aplicaciones tecnológicas es lo que motiva el interés en estos materiales, para lo cual se requiere un mayor conocimiento de sus propiedades y modelos moleculares de estos.

Acompañado del auge que ha tenido la Química Combinatoria en los últimos tiempos, se propone como objetivo general:

Aplicar el concepto de química combinatoria al estudio de la síntesis y evaluación de propiedades de polímeros conductores funcionalizados para la potencial aplicación de los materiales en dispositivos tecnológicos.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Demostrar que el concepto de química combinatoria es aplicable a la modificación de polipirrol.
- Estudiar y caracterizar la reacción de adición nucleofílica para la modificación de polipirrol, para luego utilizar dicha reacción en la síntesis combinatoria de polímeros conductores funcionalizados.
- Detectar compuestos líderes en las librerías de compuestos sintetizados, que posean propiedades de interés: ej. mojabilidad de los polímeros modificados.
- Implementar una técnica física de estructuración topográfica que permita fabricar rápidamente librerías de superficies nanoestructuradas.
- Una vez detectados los compuestos de interés, evaluar en detalle las propiedades de los materiales seleccionados para estudiar sus posibles aplicaciones tecnológicas: será necesario evaluar en detalle las propiedades de estos materiales seleccionados para estudiar su posible utilización en dispositivos tecnológicos: sensores de gases, narices electrónicas, películas conductoras nanoestructuradas, películas nanométricas como moldes del crecimiento cristalino de biominerales.





CAPÍTULO III

ANTECEDENTES



III-ANTECEDENTES

III.1. QUÍMICA COMBINATORIA

III.1.1. INTRODUCCIÓN

La química combinatoria es una técnica de síntesis, caracterización de colecciones de compuestos y detección de las propiedades de interés de estos productos. ^[33]

Sus técnicas representaron métodos de síntesis completamente diferentes, capaz de generar un gran número de compuestos en un período de tiempo relativamente corto en comparación con la síntesis clásica.

La química combinatoria fue inicialmente aplicada en la década del 90, en la síntesis de péptidos, oligonucleótidos y en el descubrimiento de nuevos medicamentos. ^[34] Los avances logrados en tan poco tiempo hicieron que la metodología se expanda a la investigación de nuevos materiales, por ejemplo, librerías de compuestos inorgánicos y catalizadores, abarcando actualmente a la ciencia de superconductores, sensores, polímeros, ^[35] etc.

El descubrimiento de nuevos materiales, tradicionalmente, se ha basado en “un solo experimento a la vez” lo que lleva a una pequeña colección de materiales sintetizados y evaluados para un mejoramiento o un incremento en las propiedades de los mismos. La metodología combinatoria permite explorar la riqueza potencial de la diversidad química de una forma más sistemática. La misma representa el uso de estrategias masivas y paralelas para la creación de pruebas de alta eficiencia (HTS) de una enorme cantidad de muestras (librerías) para acelerar el descubrimiento. ^[10]

Hoy la química combinatoria se caracteriza por un rápido incremento del número de métodos para la preparación, caracterización y búsqueda en bibliotecas de compuestos. ^[36]

III.1.2. HISTORIA

A pesar de que la química combinatoria apareció en la literatura científica a principio de la década del 90, sus orígenes se remontan a la década del 60, cuando un bioquímico americano de la Universidad de Rockefeller, Robert Bruce Merrifield, comenzó a investigar la síntesis en fase sólida para generar pequeñas mezclas de péptidos inmovilizados en un polímero el cual permanece insoluble durante toda la síntesis (**Figura 1**).^[37] Merrifield recibió el Premio Nobel de Química en 1984 por su trabajo en síntesis en fase sólida (SPPS en sus siglas en inglés).

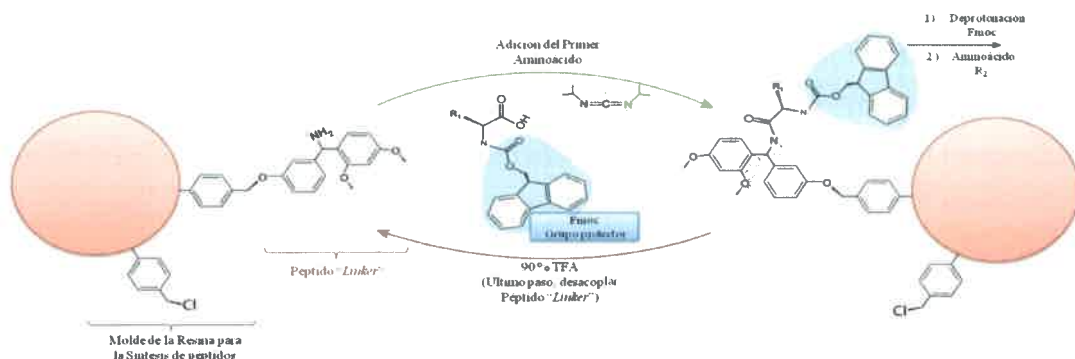


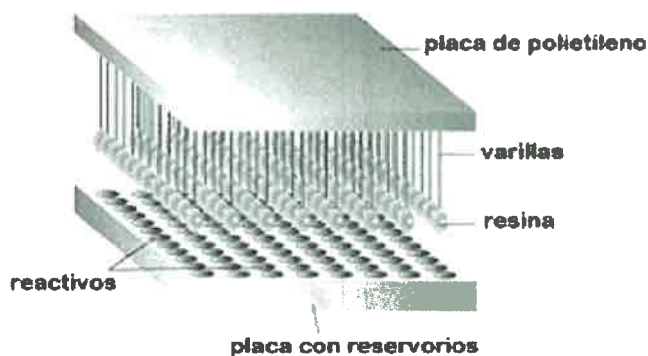
Figura 1. Síntesis de Péptidos en fase Sólida. Adaptada de referencia^[38].

En este trabajo,^[37] Merrifield reporta la creación de un soporte sólido para la síntesis en paralelo de péptidos, principalmente compuesto por una mezcla de poliestireno con polietileno. Utilizando este soporte es posible obtener una cantidad apreciable de péptidos análogos. Los pasos utilizados para esta síntesis comienzan con la unión de un aminoácido, que posee su grupo amino protegido, al soporte sólido mediante una unión éster. La síntesis, previa deprotonación del grupo, continúa con la adición de otro aminoácido con su grupo amino protegido, alternando estos procedimientos se continúa hasta que se alcanza la secuencia de ensamblado deseada. El péptido es entonces removido del soporte sólido y aislado del polímero, realizando un simple proceso de filtración.^[39] De hecho, una de las razones principales para el

desarrollo de la síntesis en fase sólida es la dificultad que existe en lo que respecta a la purificación de las cadenas peptídicas durante la síntesis en solución. ^[40] En fase sólida la purificación se lleva a cabo mediante un simple lavado de la resina polimérica en distintos solventes, eliminando de esta forma cualquier tipo de impurezas o reactivo en exceso.

Este trabajo tuvo un impacto inmediato, ya que la síntesis de péptidos involucra reacciones iterativas con utilización de exceso de reactivos, las cuales son susceptibles a automatización.

En la década del 80 el químico Australiano, Mario H. Geysen ^[41] desarrolló un método simple para la síntesis de péptidos, incorporando un sistema de *multipin*, (**Esquema 1**). Utilizando esta técnica se pueden realizar una serie de reacciones separadas simultáneamente.



Esquema 1. Esquema del Sistema Multipin. Adaptada de referencia 41.

Esquemáticamente, este sistema está formado por una placa de polietileno que lleva insertada varillas del mismo material, distribuidas de manera de coincidir con cavidades que sirven de reservorios y que están presentes a intervalos regulares en una placa de un material plástico. En los extremos libres de las varillas están unidos químicamente polímeros insolubles; entre los más comunes se cuentan las resinas poliméricas del tipo poliestireno-polidivinilbenceno. Estas resinas poseen en su estructura grupos funcionales adecuados para lograr el anclaje de los compuestos de partida de la síntesis química que se intenta producir. Los reactivos que intervienen en ésta, se colocan en el reservorio de la placa y la reacción química se inicia sumergiendo

las varillas en estos. Una vez concluido el proceso, las varillas se sumergen en grandes baños para eliminar por el lavado el material que no se ha asociado y, eventualmente para prepararlas para el nuevo ciclo de reacción. Este procedimiento fue posteriormente denominado “Síntesis combinatoria en Paralelo”.

El próximo hito que mejoró el diseño de las técnicas de síntesis combinatorias fue el método creado por Richard Houghton ^[42] a mediados de la década del 80. El cual desarrolló un sistema de síntesis basado en aislar pequeñas perlas de resina en el interior de una bolsa de polipropileno poroso, llamadas bolsas de té (**Figura 2**), de esta manera las bolsitas con las perlas de resina, pueden ser sumergidas en soluciones individuales que contienen a los componentes necesarios para que se produzca una determinada reacción. Una vez finalizado el proceso, la bolsa con las resinas se retiran y se lavan sumergiéndolas en baños de solventes adecuados.

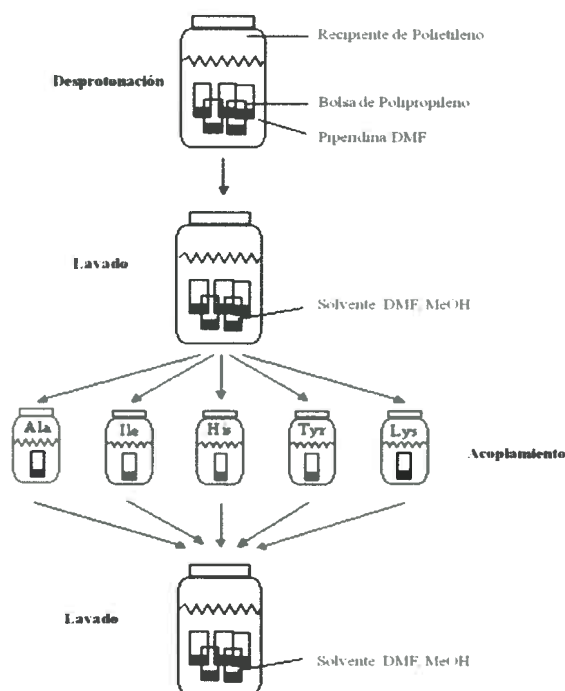


Figura 2. Método de la “Bolsa de té”. Adaptada de referencia 42.

Una de las contribuciones más trascendentales en la química combinatoria fue la “Síntesis por Mezcla y Separación” (**Figura 3**), la cual fue descrita en 1991 por Árpád

Furka ^[43] investigador de la Universidad Eötvös Loránd, Budapest. Este método se fundamentó en la síntesis en fase sólida de Merrifield. Consiste en unir a perlas plásticas un primer grupo de reactivos, sean A, B y C, anclados a distintas perlas, mediante reacciones en forma separada. El paso siguiente es realizar un mezclado de estas. Posteriormente se realiza una separación de las mismas, donde cada alícuota contiene al menos una perla unida a cada uno de los reactivos A, B y C. una parte se hace reaccionar con A otra con B y otra con C, continuando así, hasta unir la cantidad de compuestos que se desee. El procedimiento de mezclado asegura que se obtenga un conjunto de perlas que contienen todas las posibles combinaciones (AA, AB, AC, etc.) al final de la reacción en cada reactor. De esta forma se obtienen 9 productos finales (3x3) después de realizar sólo seis reacciones (3+3).

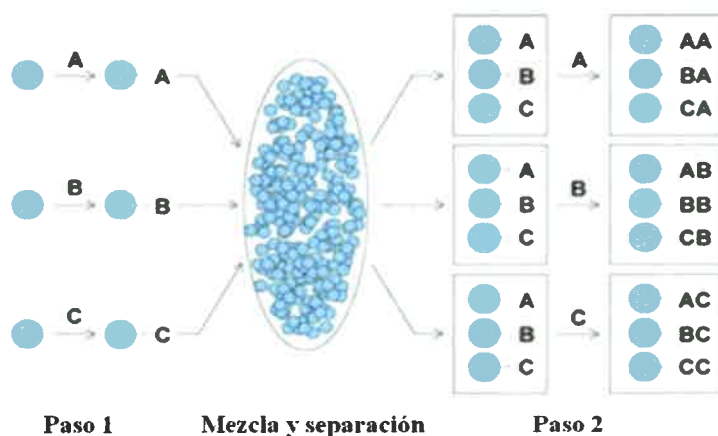


Figura 3. Síntesis por mezcla y separación.

Geysen, ^[41] Houghten ^[42] y Furka ^[43] comenzaron con la síntesis de péptidos debido a la influencia de Merrifield. En la actualidad los investigadores tienen la posibilidad de ampliar enormemente la cantidad de productos químicos conocidos utilizando alguna de estas técnicas en muy corto tiempo y con una gran economía de reactivos.

Otros investigadores rápidamente tomaron ventaja de este sistema para hacer compuestos de la familia de los organonucleótidos, cadenas cortas de ADN. ^[44]

El próximo paso en la evolución de la química combinatoria, se inició partiendo de la idea de sintetizar no sólo estructuras naturales, sino también otras estructuras como heterociclos orgánicos, los que compañías farmacéuticas han utilizado históricamente en la fabricación de medicamentos. Ellman ^[45] y sus colegas fueron los pioneros en este tema y sintetizaron la primera biblioteca de este tipo de moléculas, cuyos miembros tenían estructuras similares a la del diazepam (Valium®).

Por otro lado, el químico Joseph Hanak ^[46] de los Laboratorios R.C.A, Princeton, New Jersey, revolucionó la investigación y la síntesis de materiales. En 1970 estaba investigando nuevos superconductores que funcionan a bajas temperaturas, pero consideraba que el proceso de investigación consumía demasiado tiempo, es por eso que ideó una forma de realizar una síntesis y una exploración de las propiedades de forma más rápida, dando lugar a la primer aproximación a lo que actualmente es la química combinatoria en el área de los materiales. Hanak denominó a este método “concepto de muestreo múltiple”, el cual consiste en codepositar dos o tres elementos o compuestos en un sustrato para crear una paleta que contenga un amplio rango de composiciones de los mismos, ^[46] y el posterior análisis de algunas propiedades de estos nuevos materiales, en forma de películas.

Posteriormente Peter G. Schultz, ^[47] basado en la idea de Hanak, sintetizó en 1995, una biblioteca de superconductores que consistía en un arreglo de 128 compuestos simples. Esta publicación marca el principio del uso de la química combinatoria en el área de los materiales. Schultz uso una síntesis extraña y elegante para estudiar propiedades de nuevos superconductores, usando una técnica basada en la deposición secuencial de películas (**Figura 4**).^[47]

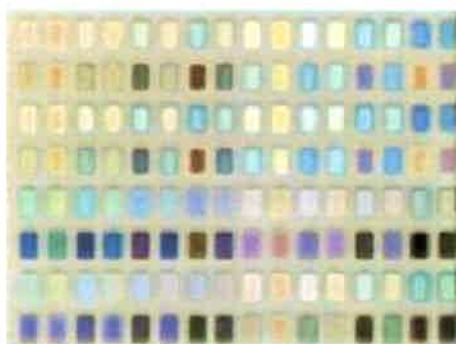


Figura 4. Librería de Superconductores. Adaptada de referencia 46.

La química combinatorial se extendió no solo a el descubrimiento de nuevas drogas sino también a la búsqueda de otros compuestos orgánicos, materiales ^[48] y polímeros. ^[49] Diversos compuestos se producen por la reacción de varios sustratos con diferentes reactivos a través de la misma reacción.

La síntesis combinatoria puede llevarse a cabo en solución, pero la simplicidad del experimento con la inmovilización en un sustrato, hace que este método sea el más ventajoso. Efectivamente, la síntesis en fase sólida ha sido usada para la síntesis de moléculas conjugadas de longitud precisa. ^[50]

La baja solubilidad de los polímeros conductores en la mayoría de los solventes comunes, hace que la química combinatoria sea una buena estrategia para dicha dificultad.

Reacciones combinatoriales han sido usadas para producir polímeros conductores con éxito. ^[51] Un ejemplo es la modificación de polímeros conductores por el acoplamiento de sales de diazonios con polianilina. ^[52]

A partir de 1992, el término “química combinatoria” comenzó a esparcirse dentro del sistema de patentes, publicaciones y en empresas dedicadas a la síntesis combinatoria, no solo abarcando la síntesis de péptidos y fármacos sino también áreas tales como polímeros, materiales, etc. También se puede observar la gran expansión a otras ramas distintas de la investigación como es la industrial.

La aceptación de métodos combinatorios en ciencia de los materiales puede ser ilustrada por la tasa de crecimiento de las publicaciones en esta área.

Este método para descubrir drogas terapéuticas y nuevos materiales ha sido de gran ayuda en cuanto a las perspectivas de mejorar la eficiencia y reducir el tiempo de desarrollo a unos tres meses y medio, en comparación con los cinco años que habitualmente utiliza la química convencional.

Como es razonable concluir, la química combinatoria está teniendo un gran auge en estos años y es posible que esta técnica siga evolucionando en las distintas ramas de la química.

III.1.3. PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA COMBINATORIA

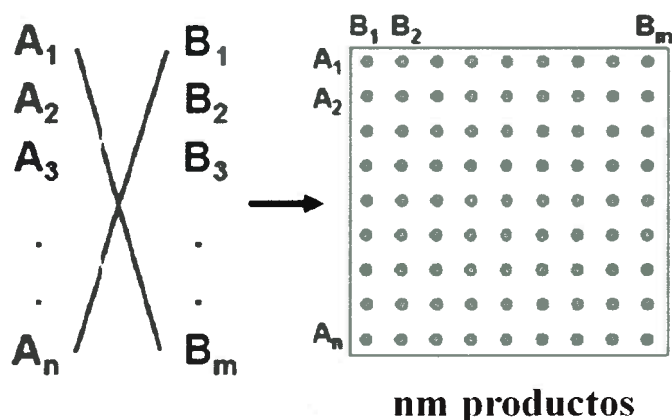
El principio básico de la química combinatoria es preparar un gran número de diferentes compuestos bajo idénticas condiciones de reacción de forma rápida y simultánea, en lugar de sintetizar compuestos a través de los métodos convencionales de a uno por vez, y luego identificar el compuesto más prometedor para su posterior desarrollo, a través de métodos de búsqueda de alta eficiencia. ^[53]

Idealmente los productos de todas las combinaciones posibles de una dada cantidad de reactivos, llamados bloques de construcción, serán obtenidos conjuntamente (**Esquema 2**). La colección de estos compuestos sintetizados se denomina “librería combinatoria”. ^[54] Luego se busca en la biblioteca la propiedad en cuestión y se identifican los compuestos activos.

El tamaño de las bibliotecas combinatorias se extiende desde algunos pocos compuestos hasta cientos de miles.

En una síntesis combinatoria multipasos, el número total de los compuestos sintetizados es determinado por dos factores: el número de bloques de construcción y el número de pasos de la reacción, en los cuales un nuevo bloque de construcción es incorporado. El número total de compuestos sintetizados (N) es dado por la ecuación $N=b.x$, donde b es el número de bloques de construcción y x es el número de pasos de la reacción. Si el número de bloques de construcción para cada paso de reacción varía, entonces $N = a.b.c$, por lo que una biblioteca con gran cantidad de compuestos se obtendrá rápidamente a partir de pocos reactivos.

Dependiendo de la estrategia sintética usada, la biblioteca combinatoria comprende mezclas de compuestos o sustancias individuales. También puede incluir compuestos en solución o unidos a una fase sólida. ^[53]



Esquema 2. Esquema general de la síntesis combinatoria.

El desarrollo de la química combinatoria ha generado una amplia variedad de nuevos conceptos y terminología propia. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) convocó a varios científicos de diversas áreas para definir la terminología que unifique conceptos para esta nueva rama de la química. ^[55]

A continuación se presenta la definición de algunos de los términos utilizados en química combinatoria:

Alfiler (*Pin*): dispositivo alargado compuesto por un polímero inerte, que posee un extremo que actúa como soporte sólido para realizar la unión de las moléculas de partida de una síntesis en fase sólida. Un arreglo de alfileres puede ser dispuesto de forma tal que un grupo de éstos puede ser simultáneamente insertado o retirado de un reactor, permitiendo la preparación de una biblioteca utilizando una síntesis en paralelo. ^[56]

Amplificación: síntesis de compuestos relacionados estructuralmente con el compuesto líder.

Bolsa de Té: dispositivo que consiste de un soporte poroso en cual se encierran resinas que actúan como soporte sólido para anclar los reactivos. Este dispositivo permite el paso a través del soporte poroso de los otros reactivos y del solvente cuando se sumerge en un contenedor secundario. Varias bolsas de té pueden ser tratadas en un mismo reactor sin que se mezclen las resinas contenidas por éstas; la manipulación de una serie de bolsas de té permite la preparación de bibliotecas utilizando la técnica de mezclado y separación. ^[42]

Blanco (*target*): propiedades de interés del compuesto buscado.

Bloque de construcción: uno de los reactivos intercambiables, los cuales pueden ser usados en la construcción de una biblioteca combinatoria.

Conector: molécula bifuncional que permite mediante uno de sus grupos funcionales, la unión del compuesto ya sea al soporte sólido o a otro reactivo de forma tal que el otro grupo funcional pueda ser utilizado para producir algún otro tipo de modificación.

Deconvolución: técnica utilizada para facilitar el proceso de encontrar un compuesto activo entre una familia generada mediante una síntesis de mezclado y separación.^[57]

Desanclado: proceso relacionado con la ruptura de la interacción de un compuesto con su soporte sólido.

Diversidad: grado de diferenciación entre miembros de la biblioteca en lo que respecta a sus propiedades físicas o bioactividad.

Exploración de alta eficiencia (*High-Throughput Screening (HTS)*): es un proceso que permite una rápida determinación de la actividad de un compuesto que pertenece a una biblioteca.

Familia: es un grupo de compuestos químicamente relacionados entre sí, que son utilizados para generar una biblioteca.

Biblioteca Combinatoria: grupo de compuestos preparados mediante química combinatoria que han sido sintetizados en forma paralela o por mezclado y separación.

Mezclado (*Pool*): proceso de combinar y mezclar componentes de una biblioteca (ver mezclado y separación).

Mezclado y Separación (*Pool/Split o Split/Pool*): estrategia para sintetizar una biblioteca combinatoria. El soporte sólido se divide en distintas porciones, a cada una de estas se las hace reaccionar con un bloque de construcción simple. Posteriormente se mezclan los soportes sólidos para proceder a la nueva reacción. Hay que tener en cuenta que en cada reactor existen varios soportes sólidos y que cada uno de estos posee anclado distintos reactivos. La repetición de la división y el proceso de recombinación producen una biblioteca, en la cual cada partícula discreta de soporte sólido contiene un miembro de la biblioteca, y el número de miembros es igual al producto del número total de bloques de construcción incorporados en cada paso.^[43]

Miembro: compuesto específico incluido en una biblioteca.

MPS: síntesis múltiple paralela (ver: síntesis paralela).

Perla: partícula normalmente esférica utilizada como soporte sólido para anclar los reactivos de la síntesis combinatoria.

Pista o Líder (*lead*): componente de una biblioteca que posee alguna propiedad que excede a la de los demás miembros.

Síntesis en arreglo: síntesis en paralelo en la cual los reactores se mantienen en una distribución espacial definida, por ejemplo las de un “multipin”. [56]

Síntesis Paralela: estrategia por la cual un grupo de compuestos discretos son preparados en forma simultánea en arreglos, mediante reacciones que se producen en recipientes físicamente separados o en microcompartimientos, evitando la interacción entre los distintos reactivos. Opuesto a mezclado y separación.

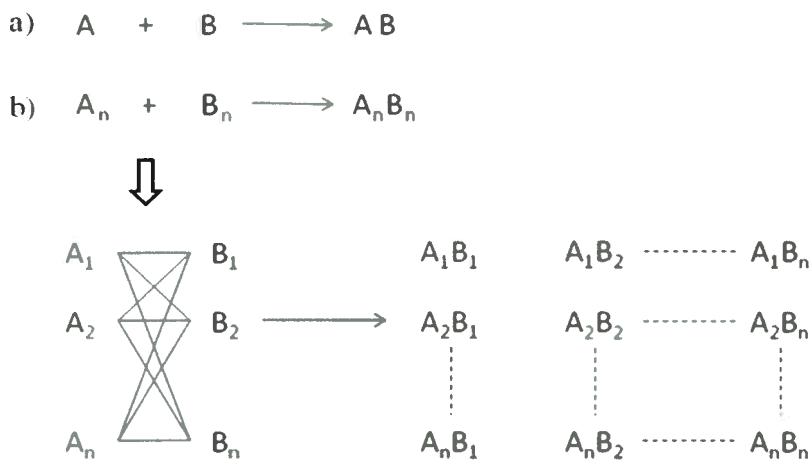
Soporte Sólido: material polimérico insoluble que posee cierto tipo de funcionalidad que permite a los miembros de la biblioteca o a los reactivos unirse a este (puede ser mediante una molécula bifuncional) permitiendo también una separación fácil del producto sintetizado (mediante filtración, centrifugación, etc.) del exceso de reactivo, de subproductos solubles o solventes utilizados en el medio de reacción. [58, 59]

Química *click*: química de ejecución simple cuyos productos se obtienen con un alto rendimiento, debido a las favorables características cinéticas y termodinámicas de la reacción.

III.1.4. BIBLIOTECAS COMBINATORIAS: MÉTODOS DE SÍNTESIS

Mientras que la química convencional produce un compuesto único y bien caracterizado, la química combinatoria produce deliberada y simultáneamente una gran cantidad de compuestos y luego trata de identificar cuál de estos productos tiene propiedades potencialmente útiles desde el punto de vista deseado. Esta nueva metodología intenta acelerar el proceso de descubrimiento de un compuesto líder y también su optimización. La química combinatoria se basa en un principio simple y revolucionario a la vez, a diferencia del método tradicional de unir los compuestos de partida A y B para formar un producto A-B, esta nueva metodología toma una serie de compuestos diferentes A1...An, pero relacionados entre sí y los hace reaccionar con

otro grupo de compuestos $B_1 \dots B_n$, para generar una librería combinatoria, (**Esquema 3**).



Esquema 3. Esquema de síntesis a) química tradicional y b) química combinatoria.

Sin embargo cabe aclarar que en algunos casos es posible encontrarse con incompatibilidades funcionales, lo cual estaría limitando la metodología.

Una de las condiciones importantes a tener en cuenta para poder aplicar técnicas de química combinatoria es que la reacción debe tener un alto grado de eficiencia.

La síntesis combinatoria se puede llevar a cabo tanto en solución como en fase sólida. Cabe destacar que la obtención de librerías combinatoria, principalmente es a través de reacciones en las que el material de partida a transformar se encuentra unido a un soporte sólido polimérico inerte e insoluble.

III.1.4.1. Síntesis en Fase Sólida

La química combinatoria realizada sobre soporte sólido se basa en el hecho de que la molécula en construcción se une al soporte polimérico a través de un espaciador (*linker*) (**Figura 5**). Este espaciador es una molécula que mantiene unidos el soporte sólido y el grupo funcional mediante un enlace covalente. Una condición necesaria es

que tanto el soporte como el espaciador deben ser estables en las condiciones de reacción.

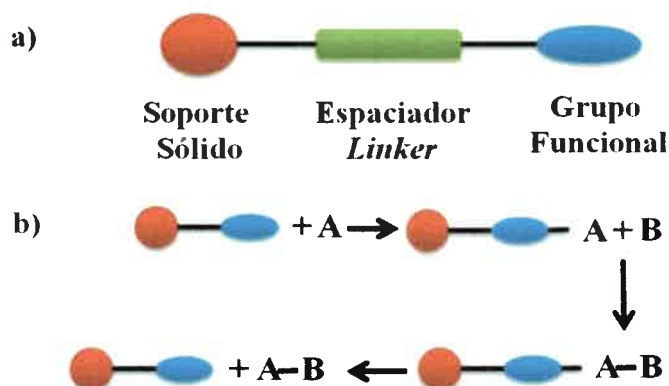


Figura 5. Química en fase sólida, a) soporte sólido y b) esquema de la síntesis en fase sólida.

Se define como soporte sólido a la matriz polimérica insoluble, aunque también se han utilizado polímeros solubles. Los más utilizados son copolímeros de poliestireno y divinilbenceno así como copolímeros de poliestireno, divinilbenceno y polietilenglicol. Las moléculas espaciadoras son bifuncionales que contienen en un extremo un grupo funcional que se une al soporte sólido y en el otro extremo otro grupo funcional que tiene las propiedades de un grupo protector y que se utiliza para llevar a cabo las transformaciones sintéticas. Las dos condiciones que debe cumplir un *linker* son: i) las uniones al soporte sólido y a la molécula inicial deben ser estables a todas las condiciones de reacción y ii) la unión a la molécula sintetizada debe romperse en condiciones suaves que no afecten a la molécula final ni a la unión al soporte sólido. El grupo funcional, puede tener las características de un grupo protector o de un reactivo.

La inmovilización del grupo funcional a un soporte sólido permite una simple separación y purificación de productos. Utilizando este método el exceso de reactivos y productos secundarios no deseados se pueden eliminar fácilmente por filtración y lavados con el solvente adecuado. Debido a su simplicidad, este proceso se puede automatizar fácilmente.

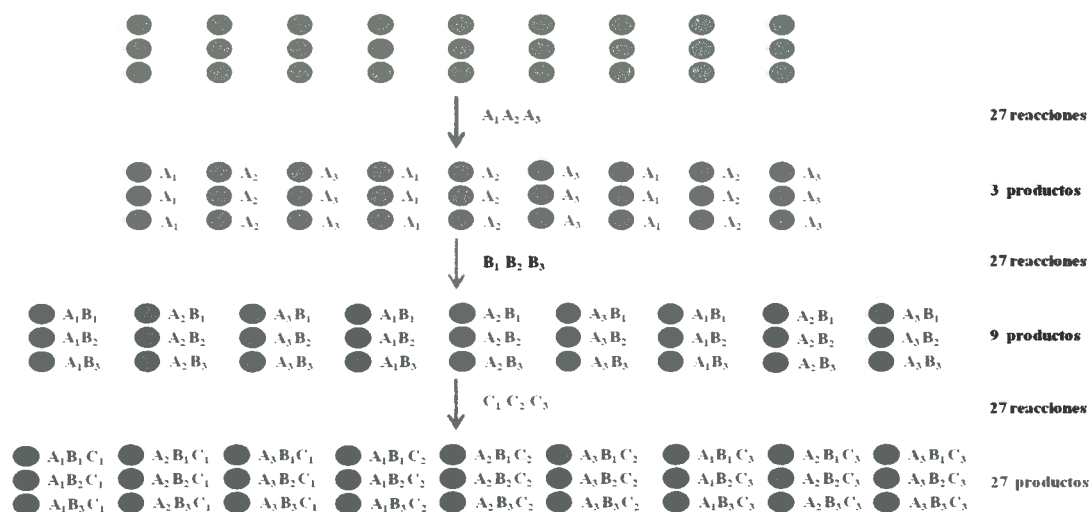
Otra ventaja adicional de la síntesis en fase sólida es que es posible utilizar exceso de reactivos para lograr una reacción completa o desplazar el equilibrio hacia los

productos y así obtener mejores rendimientos. En algunos casos permite aplicar alguna técnica espectroscópica, tal como espectroscopia infrarroja, ultravioleta visible, masa, de forma de poder estudiar la estructura o propiedades del compuesto sintetizado.

Por otro lado, la síntesis química combinatoria en fase sólida presenta algunos inconvenientes, por ejemplo la resina que se utiliza generalmente es afectada por el tipo de reacción. Cada paso de la reacción tiene que ser cuidadosamente planificado y, a menudo una reacción no está disponible porque afecta la química de la resina. Además, la selección del solvente puede ser muy restringida, las perlas de resina de poliestireno, polietileno o polipropileno pueden ser insolubles en envases, agujas, etc. pero se deforman o se disuelven en muchos solventes a temperaturas elevadas. [60] Por lo tanto, el desarrollo de una metodología adecuada para la síntesis de grandes librerías puede llevar un bastante tiempo.

III.1.4.2. Síntesis en Paralelo

Las bibliotecas combinatorias pueden prepararse por síntesis en paralelo, en donde los compuestos se sintetizan simultáneamente, empleando recipientes de reacción dispuestos en un arreglo espacialmente separados, respondiendo a la filosofía tradicional “un recipiente — un compuesto” (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis en paralelo. Los círculos representan las perlas; A, B y C Son los diferentes grupos de bloques de construcción. Adaptado de referencia 53.

En este ejemplo, al usar 3 bloques de construcción en cada paso de acoplamiento, luego de 3 etapas se forman 27 compuestos, uno en cada perla, empleando 81 reacciones individuales. Este procedimiento presenta la ventaja de que cada compuesto, al ser evaluado en la performance deseada, se encuentra puro, haciendo que cada síntesis proceda con alta eficiencia en cada etapa. Además la localización definida del compuesto provee la estructura del mismo.

En general, las bibliotecas combinatorias de más de 100 compuestos se sintetizan en forma paralela, a menudo en forma automatizada.

Una serie de diferentes soportes sólidos y de recipientes de reacción de diseño único fueron adoptados para este tipo de síntesis. El rendimiento de los compuestos sintetizados individualmente varía ampliamente desde nanomoles hasta milimoles. La síntesis en paralelo puede ser llevada a cabo en fase sólida o en solución. [53]

Las ventajas de este tipo de síntesis son: i) se preparan siempre mezclas equimolares, ii) es fácil identificar la estructura de cada uno de los compuestos, iii) también es posible identificar la estructura del compuesto líder o que tiene posibles aplicaciones para el propósito deseado, iv) los compuestos sintetizados al estar aislados pueden someterse a ensayos para la determinación de sus propiedades, v) el proceso es fácil de sistematizar y para tal fin se han diseñado robots de diversos tipos.

Una vez encontrado el compuesto líder es posible realizar ampliaciones. Se denomina ampliación a la extensión de la librería con moléculas las cuales poseen una estructura que no difiere demasiado del compuesto activo.

Una de las principales desventajas es que la cantidad de compuestos que se pueden obtener simultáneamente no es excesivamente grande (no más de 1000 por vez).

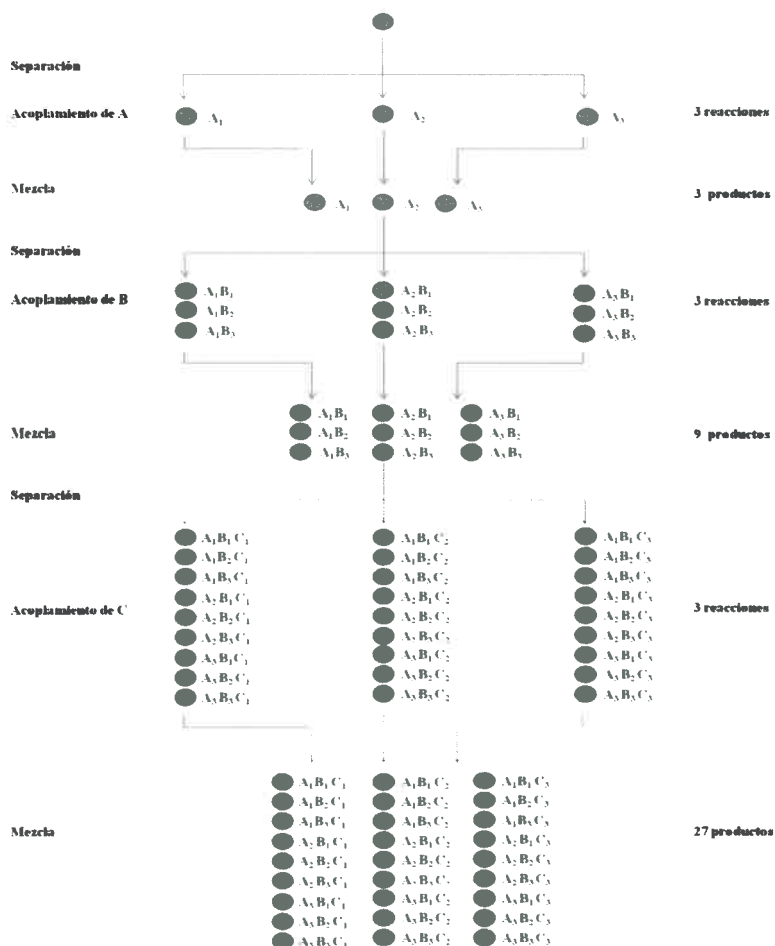
III.1.4.3. Síntesis por Mezcla y Separación

El concepto de síntesis por Mezcla y Separación, fue implementado por Furka [43] en 1991, el cual se basó en la síntesis en fase sólida de Merrifield y originalmente fue demostrado para la síntesis de péptidos.

En el **Esquema 5** se describe el procedimiento simplificado de la síntesis, usando sólo tres bloques de construcción. El mismo concepto es válido independientemente del número y clase de monómeros o bloques involucrados. La síntesis se lleva a cabo por la

repetición de las siguientes tres operaciones: i. dividir el soporte sólido en partes iguales, ii. acoplar cada porción individual con uno de los diferentes bloques y iii. mezclar y homogeneizar las porciones.

En el primer ciclo, una cierta cantidad de perlas se separa en varios recipientes de reacción en partes iguales y cada porción se hace reaccionar con una sola especie de los bloques de construcción. El producto final, luego de recombinar y mezclar las porciones, es una mezcla de tres compuestos unidos al soporte. En el segundo ciclo, la mezcla es nuevamente dividida en tres partes iguales y los compuestos son acoplados individualmente a estas mezclas. En cada etapa de acoplamiento, tres diferentes compuestos se forman unidos a una perla de resina. [61]



Esquema 5. Síntesis por Mezcla y Separación. Los círculos representan las perlas; A, B y C representan los grupos de bloques de construcción. Adaptado de referencia 53.

La eficiencia de la síntesis por mezcla y separación, muestra que a partir de una sola sustancia (la resina, que se utiliza como soporte sólido), después de cada etapa de acoplamiento el número de compuestos es triplicada, primero $3 \times 1 = 3$, luego $3 \times 3 = 9$ y, si el proceso continúa, en el tercer ciclo ($3 \times 9 = 27$) se obtienen 27 productos. Esto significa que el número de productos aumenta exponencialmente después de cada etapa de acoplamiento. Esta es la razón por la cual el método *Split and Pool* es tan productivo y permite potencialmente, la obtención de millones de compuestos. A través de este proceso, idealmente cada perla de la biblioteca resultaría con un solo compuesto unido. A este tipo de librerías se las denomina “una perla — un compuesto”, por lo que consiste en compuestos cuasi separados siempre y cuando estén unidos a la perla.

Una de las desventajas con respecto a la síntesis en paralelo es que la identificación del compuesto activo no es inmediata y requiere la realización de un procedimiento llamado “deconvolución” (ver sección III.1.6.).

Por otro lado, una de las grandes ventajas de la síntesis por mezcla y separación, es que la cantidad de reacciones que se deben realizar es mucho menor que si se realiza una síntesis en paralelo.

III.1.5. IDENTIFICACIÓN DEL COMPUESTO LÍDER: “EXPLORACIÓN DE ALTA EFICIENCIA”(HTS)

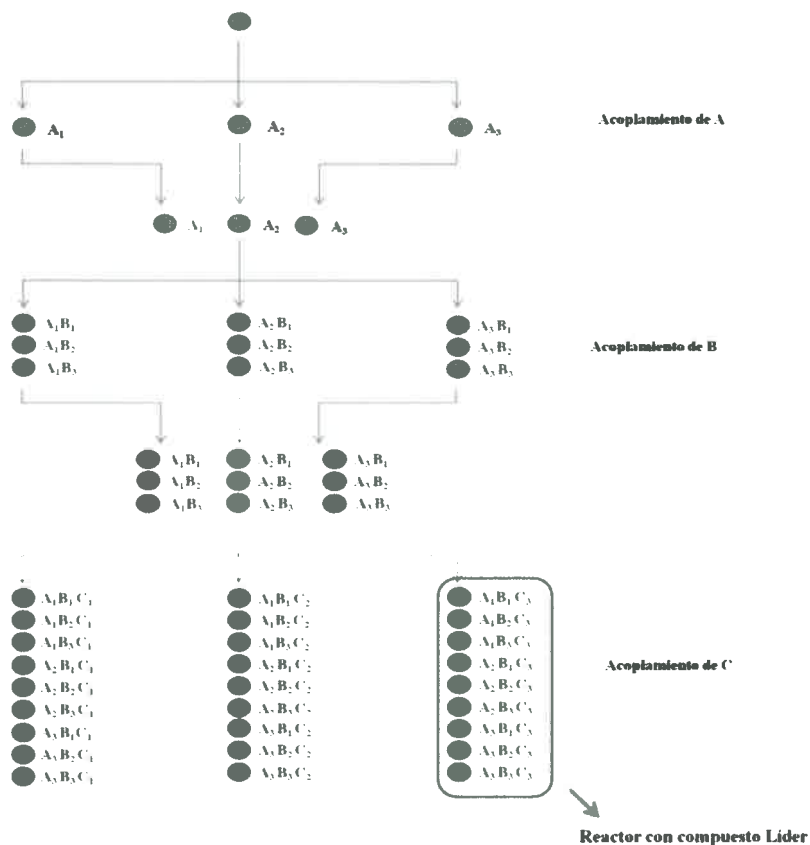
La aplicación de la técnica de química combinatoria requiere luego de la síntesis un proceso de exploración que sea rápido y específico de la propiedad que se está buscando, no debe ser necesariamente muy exacto, ni determinar la estructura del compuesto en forma extremadamente precisa, sino más bien la técnica empleada debe informar si en la biblioteca ensayada existe algún compuesto que demuestre ser eficiente en relación a la propiedad que se está buscando. Con este criterio y teniendo en cuenta que existen dos prácticas distintas de síntesis combinatoria, para cada una de ellas es necesario utilizar diversas metodologías, si bien las técnicas para la identificación de compuestos, tales como las espectroscopias, son las mismas para ambas. Si se utiliza la síntesis combinatoria en paralelo, la estructura de cada compuesto es conocida, por lo tanto sólo es necesario emplear alguna técnica para examinar la eficiencia de cada producto frente a la propiedad buscada.

Cuando hablamos de síntesis combinatoria por mezcla y separación, como en cada reactor existe una mezcla de compuestos, una vez que se determina el reactor en el cual está el compuesto líder lo que se necesita hacer es un proceso de deconvolución.

En el campo de la investigación en polímeros y materiales para determinar las propiedades químicas de los compuestos es necesario la implementación de técnicas específicas, tal como espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis), espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopias Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), espectroscopia de masa MALDI-TOF-MS, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR), técnicas de cromatografía para el estudio de cinéticas de polimerización, cromatografía de permeación de geles (GPC) para la determinación de pesos moleculares y distribución de estos, como así también para estudios de morfología es posible utilizar microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM). La esencia del HTS es obtener estos datos en una forma rápida, y de que sea posible automatizarla.

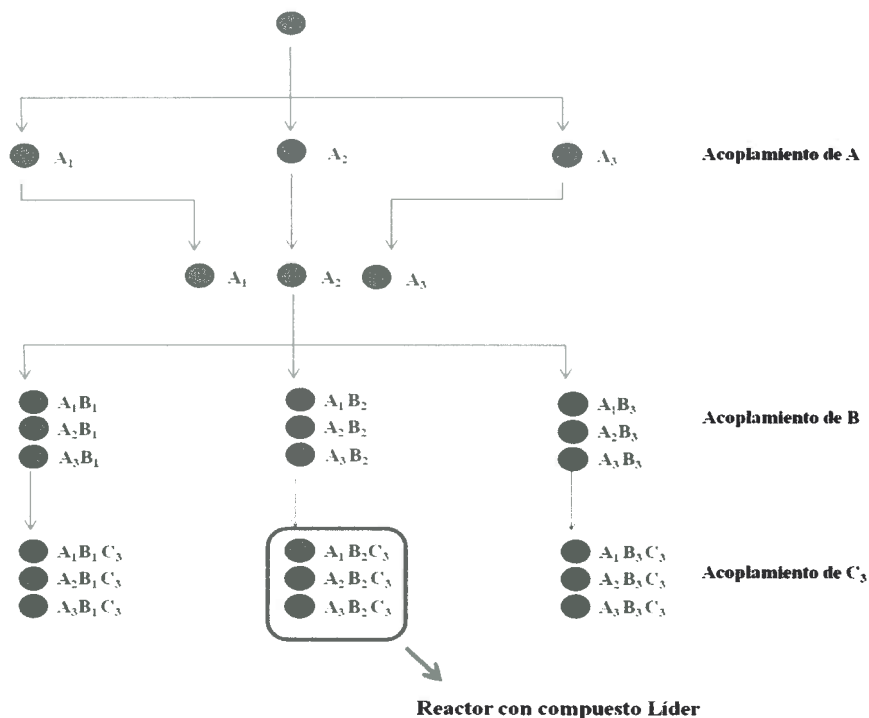
III.1.6. DECONVOLUCIÓN

Cuando se habla de deconvolución, a lo que se hace referencia es al siguiente procedimiento: tomemos como ejemplo la librería genérica mostrada en la **Figura 10** (III.1.4.3.), tendremos tres reactores, en cada uno existirá un total de nueve compuestos distintos. Suponiendo que en uno de los reactores se detecta mediante alguna técnica el compuesto líder (**Esquema 6**), y que en el mismo se encuentran todos los compuestos cuya molécula finaliza con el bloque C₃. El problema en este caso consiste determinar cuál de los nueve compuestos es el que muestra actividad.

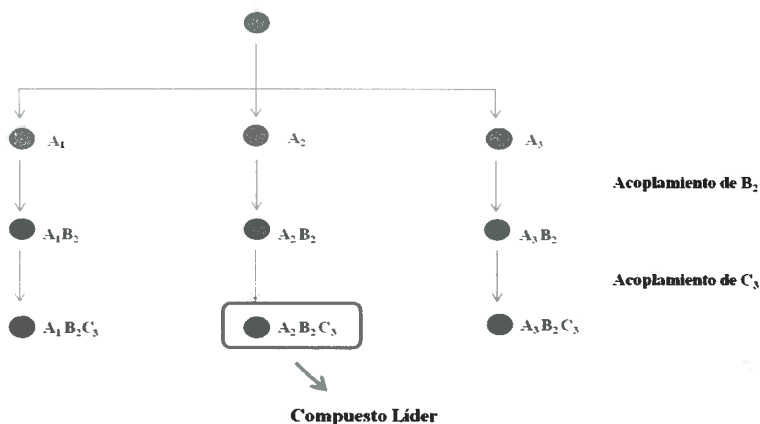


Esquema 6. Técnica de Deconvolución. Adaptado de referencia 53.

Para realizar esta determinación lo más rápido es sintetizar una nueva biblioteca (**Esquema 7**), en donde se obtienen tres reactores que contienen tres compuestos cada uno, los cuales serán nuevamente sometidos al muestreo rápido. Esta prueba debería dar actividad positiva en alguno de los tres reactores. Suponiendo que en este caso se detecta al compuesto líder en el segundo reactor, en el cual se encuentran los compuestos que poseen como bloque intermedio al compuesto B_2 , se procede a realizar una última síntesis como se muestra en el **Esquema 8**. De esta forma, en cada uno de los reactores al finalizar la síntesis habrá un sólo compuesto. Cada compuesto es sometido al ensayo, en el reactor que se observe actividad estará el compuesto líder y de esta forma se conocerá su estructura. En este caso el compuesto líder tendrá la siguiente estructura: $\bullet A_2 B_2 C_3$.



Esquema 7. Técnica de Deconvolución. Adaptado de referencia 53.



Esquema 8. Técnica de Deconvolución. Adaptado de referencia 53.

El método detallado anteriormente para una biblioteca de 27 compuestos es el que se utiliza para sintetizar bibliotecas de millones de compuestos y es muy efectivo. La

gran ventaja de este procedimiento es que en pocas síntesis posteriores es posible hallar el compuesto líder. En este ejemplo el compuesto líder se halla con sólo tres síntesis adicionales. En este caso se observa ventaja con respecto a la síntesis en paralelo, ya que ésta última hubiera requerido sintetizar y evaluar 27 compuestos contra 3 en este caso. Cuando el número de reacciones aumenta, la ventaja se vuelve más significativa.^[53]

III.1.7. QUÍMICA COMBINATORIA DE NUEVOS MATERIALES

La ciencia de los materiales ha hecho una gran contribución a la revolución tecnológica del siglo pasado y dirigirá los próximos avances en áreas centrales como la energía, la salud, el transporte, la seguridad etc. Por lo tanto, las innovaciones actuales y futuras demandan nuevas clases de materiales con mejores y nuevas propiedades.

La ciencia de los materiales es un campo interdisciplinario, que involucra las propiedades y las aplicaciones de los materiales en varias áreas de la ciencia e ingeniería. Esta ciencia estudia la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades.

El descubrimiento de nuevos materiales, tradicionalmente se ha basado en “un solo experimento a la vez” lo que lleva a una pequeña colección de materiales sintetizados y evaluados para un mejoramiento o un incremento en las propiedades de los mismos.

La química combinatoria es una estrategia que permite una multitud de materiales. La misma representa el uso de estrategias masivas y paralelas para la creación de pruebas de alta eficiencia (HTS) de una enorme cantidad de muestras (librerías) para acelerar el descubrimiento. Las técnicas combinatoriales son muy importantes para generar potenciales soluciones a problemas complejos, teniendo un extenso espacio de búsqueda, lo que representa un cambio en el paradigma de lo laborioso de “una muestra a la vez”.^[6-11]

P. G. Schultz^[47] y col. han iniciado la avalancha de aplicaciones de metodologías combinatoriales en la ciencia de materiales con la publicación de su primer manuscrito en 1995. Desde entonces, la ciencia de materiales producidos en forma combinatoria (CM) se ha desarrollado con mucho éxito y con rápidos progresos.

En la **Figura 6** se puede observar los principales componentes en el desarrollo de CM, los cuales están incluidos dentro de un “Círculo de Combinatoria” (*combinatorial workflow*).^[62] Los cuales son sistemas altamente desarrollados para automatizar la preparación de la librería, los equipos de medición y los análisis de rutina para llevar a cabo un protocolo experimental bien definido.

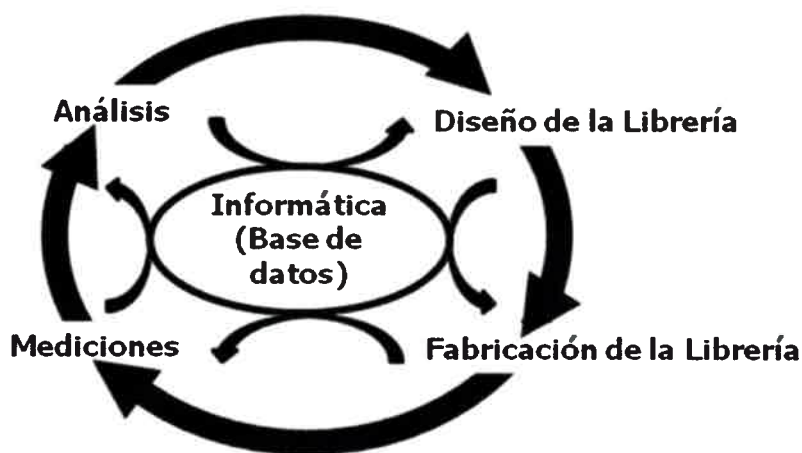


Figura 6. Círculo de Combinatoria.

El *combinatorial workflow* es un ciclo con diferentes etapas, “diseño, fabricación, medición y análisis de la librería”. Como se observa en la **Figura 6**, el *workflow* está ligado a un sistema informático.

El diseño de la biblioteca es semejante al “diseño experimental” tradicional, pero es modificado para dar lugar a los parámetros multivariantes. Básicamente, el diseño de la librería determina las propiedades de los materiales de interés y el espacio variable de la librería combinatoria.

La fabricación de la librería es el paso de producción física de la matriz combinatoria. En un círculo de combinatoria correctamente desarrollado, la fabricación de la biblioteca está totalmente automatizada, incluyendo operaciones coordinadas de los dispositivos para el manejo, medición, mezclado y toma de muestra de los materiales, así como un medio para variar las condiciones del proceso. Además, la ruta de fabricación debe conectarse con los pasos de medición y análisis.

Las mediciones son necesariamente de alta eficiencia (HTS), ya que las bibliotecas pueden presentar cientos o miles de productos, lo que puede implicar el desarrollo de nueva instrumentación o adaptación a los dispositivos existentes para el proceso de escaneo.

El análisis puede involucrar la extracción de datos y el tratamiento estadístico de los mismos, para observar la tendencia y la correlación entre los datos de la biblioteca. Un importante aspecto del análisis combinatorial es la visualización de las bases de datos, las cuales son de gran tamaño, complejas y pueden tener una gran variedad de diferentes datos, que incluyen valores, espectros, imágenes, etc. [63]

Implementar los flujos de trabajo en la ciencia de los materiales, incrementa la velocidad de síntesis, caracterización, optimización y aplicación de los materiales. [64]

Otra área de trabajo, que involucra a la química combinatoria en la producción de nuevos materiales, es la síntesis de polímeros conductores solubles por post-modificación. Desde el descubrimiento, por Shirakawa, Heeger, y MacDiarmid, que la conductividad del poliacetileno incrementa significativamente cuando es dopado con aceptores de electrones, [12-14] mucho esfuerzo ha sido dedicado a sintetizar polímeros conductores intrínsecos (PCIs) y/o mejorar las propiedades de estos materiales. [15, 16]

Por otra parte, la síntesis combinatoria puede realizarse en solución, pero la simplicidad de trabajar con sustratos inmovilizados hace que sea un método muy útil. La síntesis en fase sólida ha sido utilizada para producir moléculas conjugadas de longitud precisa. [65-67] La baja solubilidad de los polímeros conductores en la mayoría de los solventes, hace que la síntesis en fase sólida sea ideal para las reacciones en química combinatoria.

III.2. POLÍMEROS

III.2.1. GENERALIDADES

La ciencia de los polímeros es impulsada por el deseo de producir nuevos materiales para nuevas aplicaciones. El éxito de materiales como el polietileno, polipropileno y poliestireno es tal que estos polímeros se producen a gran escala y se encuentran en todas partes. Los polímeros son utilizados en un amplio rango de

aplicaciones como revestimientos, adhesivos, materiales estructurados, envases, etc. Una característica de la versatilidad de las propiedades de estos materiales es que es posible construir y diseñar las moléculas orgánicas que forman las cadenas poliméricas. Por ejemplo, moléculas aromáticas rígidas pueden ser usadas para hacer fibras de alta resistencia. ^[68]

En la actualidad existe un crecimiento en la demanda de materiales altamente especializados para su uso en, por ejemplo, aplicaciones ópticas y electrónicas, y los polímeros han sido elegidos por tener especial potencial en este aspecto. Por ejemplo, hay un interés considerable en el desarrollo de polímeros con propiedades ópticas específicas, como efectos ópticos no lineales de segundo orden ^[69], y en polímeros conductores como materiales de electrodos ^[70], de supercapacitores, ^[71] de materiales electroluminiscentes, ^[72] de baterías, ^[73] etc.

III.2.2. DEFINICIONES

El vocablo polímero deriva del griego “poly” que significa “muchas” y “mer” significa “parte”. Los polímeros son macromoléculas constituidas por unidades simples que se repiten en forma secuencial, estas moléculas se denominan “monómeros” y las reacciones por las que se combinan se denominan “polimerizaciones”. Cuando se habla de polímeros, uno se refiere a materiales cuyo peso molecular puede llegar a cientos de miles o millones. ^[74]

Las macromoléculas se pueden clasificar según diferentes criterios. Uno de ellos es si el material es natural o sintético de origen (**Figura 7**).

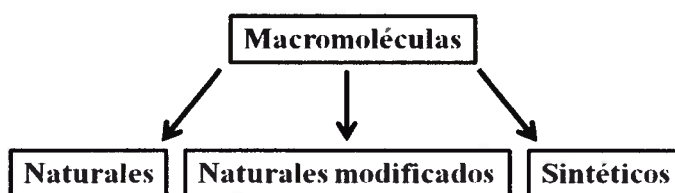


Figura 7. Clasificación de las macromoléculas I. Adaptada de referencia 75.

Celulosa, lignina, almidón, seda, lana, quitina, caucho natural, proteínas y ácidos nucleicos (ADN y ARN) son ejemplos de polímeros naturales.

Cuando los polímeros naturales son modificados por una reacción química, por ejemplo el acetato de celulosa, los productos se llaman macromoléculas naturales modificadas. Mientras que polietileno, poliestireno, poliuretano, poliamida son representantes de sus equivalentes sintéticos. Todos los polímeros sintéticos se preparan a partir de la unión de monómeros, por lo tanto es razonable pensar que estos compuestos en su estructura poseen una unidad química que se repita varias veces. Esta unidad se debe colocar entre corchetes o paréntesis y se denomina “unidad repetitiva” del polímero, en algunos casos es denominada “unidad monomérica”, mientras que la unidad que se repite y es la más pequeña que se puede encontrar se denomina “unidad base”.

Los “grupos terminales” son las unidades estructurales con las cuales comienza o finaliza el polímero, cuando se dibuja la estructura y se especifican los grupos terminales estos deben estar fuera de los corchetes (**Figura 8**).

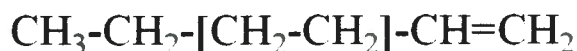


Figura 8. Polietileno.

El “grado de polimerización” (DP) es el número total de unidades estructurales incluyendo los grupos funcionales, y por lo tanto está relacionado con el largo de cadena y el peso molecular de la macromolécula.

Otro criterio de clasificación es la composición química (**Figura 9**), cuando contienen solo carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, halógeno y fósforo, se llaman orgánicas. Si contienen átomos de metal, se les llama organometálicas o híbridas. Por último, si no contienen átomos de carbono se denominan inorgánicas.

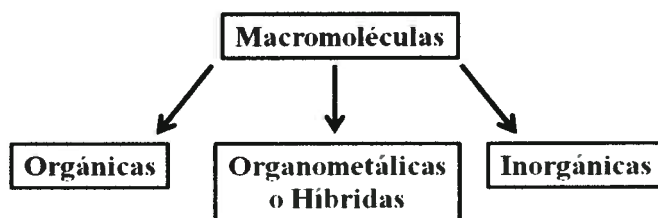


Figura 9. Clasificación de las macromoléculas II. Adaptada de referencia 75.

Al mismo tiempo, se pueden clasificar según si las cadenas tienen un solo tipo de átomo en la cadena principal, “isocadena” o diferentes elementos “heterocadena”. En cuanto a la cadena, los polímeros se dividen en: lineales, ramificados, peine, entrecruzados, dendríticos o estrellas (**Figura 10**).

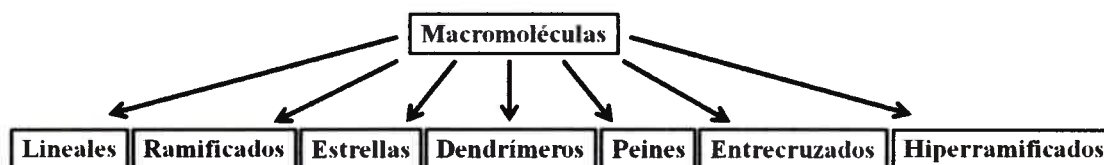


Figura 10. Clasificación de las macromoléculas III. Adaptada de referencia 75.

Un polímero lineal no tiene ramas excepto los grupos unidos a la cadena principal. Un polímero ramificado posee una cadena principal enlazada lateralmente con otras cadenas secundarias. Las ramas que forman parte de la cadena principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. Los polímeros ramificados más comunes son los polímeros estrellas, donde las ramificaciones nacen de un único centro, los polímeros peine son aquellos en que de la cadena principal emergen cadenas pendientes, estos últimos están relacionados con los polímeros injertados. Los polímeros entrecruzados o en red, son aquellos en que las cadenas de distintos polímeros están unidas formando una estructura tridimensional.

Dentro de la arquitectura dendrímica se encuentran entre otros los polímeros hiper-ramificados y los dendrímeros. Un dendrímero es una macromolécula tridimensional de construcción arborescente (**Figura 11**).

Por otra parte, los polímeros a menudo se clasifican de acuerdo al número de diferentes tipos de monómeros a partir de los cuales se preparan (**Figura 12**). Cuando se produce a partir de un solo tipo de monómero (a), se llaman homopolímeros, si un segundo o tercer tipo de monómero es involucrado en la síntesis polimérica, el producto se denomina copolímero binario, ternario, etc. Además, se hace una distinción según como los diferentes monómeros se organizan en las cadenas del copolímero resultante, distinguiendo entre otros: (b) alternada, (c) estadística, (d) bloque y (e) copolímero de injerto. ^[75]

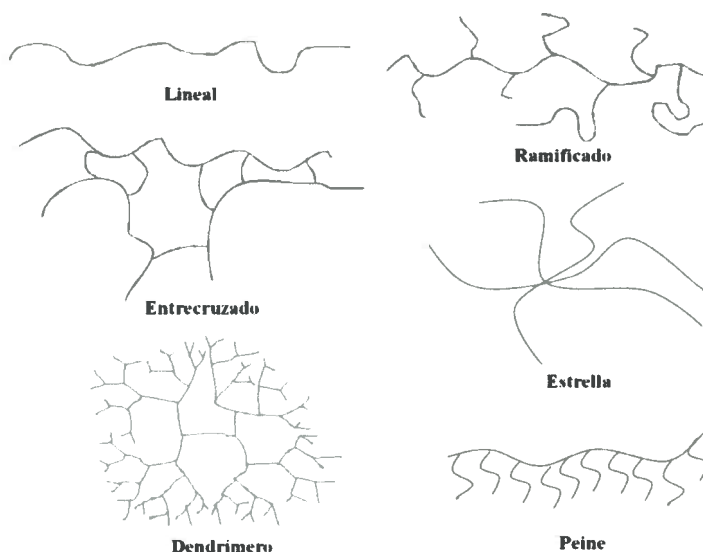


Figura 11. Estructuras de polímeros.

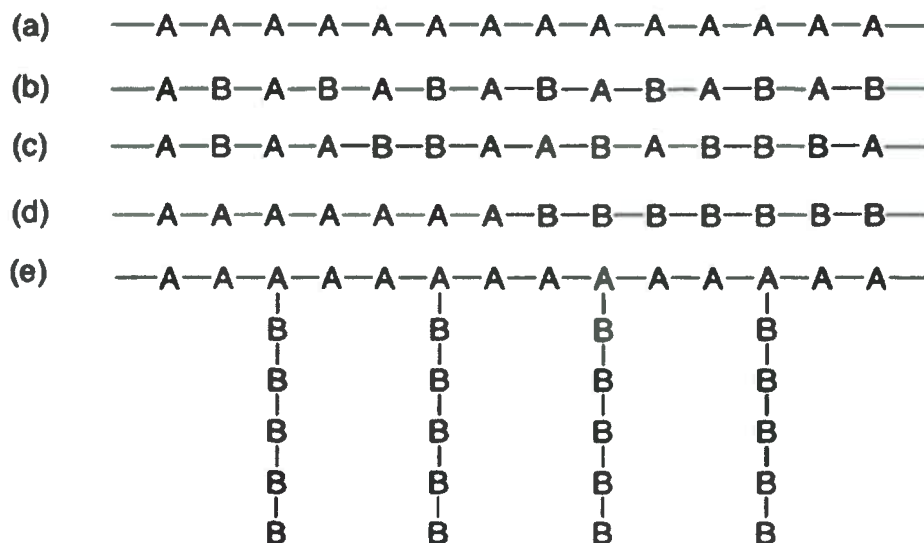


Figura 12. Arquitectura de copolímero: (a) homopolímero, (b) cadena alternada, (c) cadena estadística, (d) bloque y (e) copolímero injerto.

Por razones prácticas, es útil clasificar los materiales poliméricos en función de dónde y cómo se emplean: polímeros estructurales y polímeros funcionales. Los

polímeros estructurales se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Por lo tanto, se utilizan principalmente como materiales de construcción, o en lugar de metales, cerámica, madera y en aplicaciones tales como plásticos, fibras, películas, elastómeros, espumas, pinturas y adhesivos. Los polímeros funcionales, en cambio, tienen propiedades completamente diferentes, por ejemplo, propiedades eléctricas, ópticas, o biológicas, empleándose en microelectrónica, biomédica, análisis, síntesis, cosméticos o higiene. [75]

En 1929, Carothers [76] clasificó los polímeros en dos clases según el método de preparación: polímeros de condensación y polímeros de adición. Para los polímeros de condensación (o reacción paso a paso), la reacción se produce entre dos moléculas polifuncionales mediante la eliminación de una molécula pequeña, por ejemplo, el agua. Los siguientes son ejemplos de polímeros de condensación (**Figura 13**). [74]

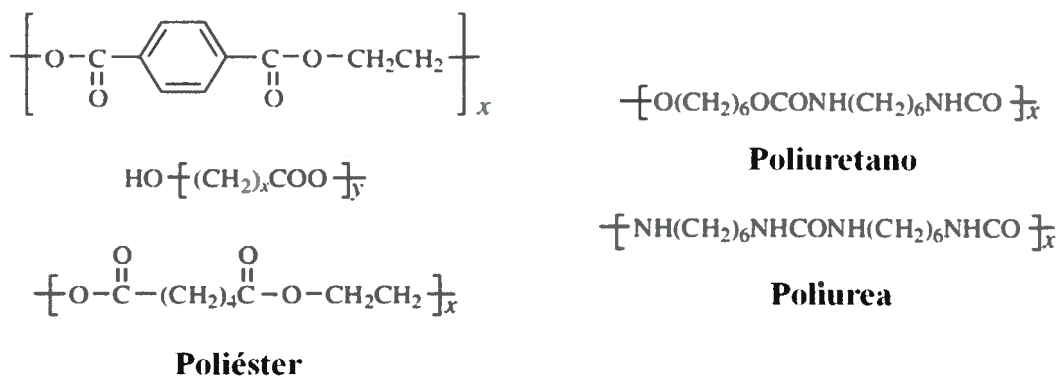


Figura 13. Ejemplos de polímeros de condensación.

Polímeros de adición (o de reacción en cadena) se forman en una reacción en cadena de monómeros que presentan dobles enlaces. Dicha reacción se produce en tres etapas con diferentes cinéticas, el paso de iniciación, el paso de propagación y terminación. Los siguientes son ejemplos de polímeros de adición (**Figura 14**).

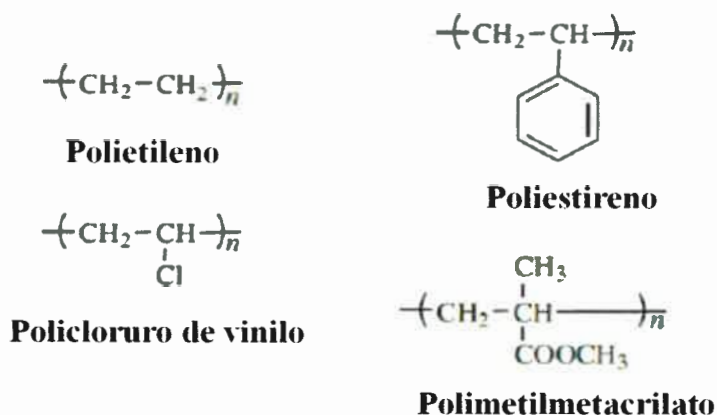


Figura 14. Ejemplos de polímeros de adición.

Los polímeros están muy bien caracterizados inclusive desde el punto de vista de su estereoquímica y en algunos casos se ha estudiado inclusive la conformación de sus cadenas. La acumulación de conocimientos en este tema es el resultado de un considerable esfuerzo realizado en el área de la investigación que ha durado alrededor de más de un siglo. [77-79]

III.2.3. POLÍMEROS CONDUCTORES

III.2.3.1. Introducción

Los polímeros conductores (PC) son macromoléculas orgánicas conjugadas de alto peso molecular que presentan conductividad electrónica debida a la deslocalización de carga. Estos polímeros deben su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones. Los polímeros conductores intrínsecos (PCIs) son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica.

Los polímeros con sistemas conjugados de electrones π muestran inusuales propiedades electrónicas, incluidas las afinidades electrónicas de alto y bajo potencial de ionización. Estos polímeros son fácilmente oxidados o reducidos por los agentes de transferencia de carga, dopantes, que actúan como receptores o dadores de electrones, respectivamente.

Desde el descubrimiento del poliacetileno se han hecho muchas investigaciones en el campo de los polímeros conductores y gracias a estas se han podido sintetizar una gran variedad de polímeros conductores. Entre los más importantes se encuentran el polipirrol, ^[17] politiofeno ^[18] y polianilina, ^[19] cuyas estructuras se muestran en la **Figura 15**.

Junto con la síntesis de estos polímeros también fueron estudiadas sus posibles aplicaciones, estas incluyen sensores, ^[80] dispositivos electrocrómicos, ^[81] inhibidores de la corrosión, ^[82] actuadores electroquímicos, ^[83] protectores electromagnéticos, ^[84] baterías poliméricas ^[85] y de membranas. ^[86]

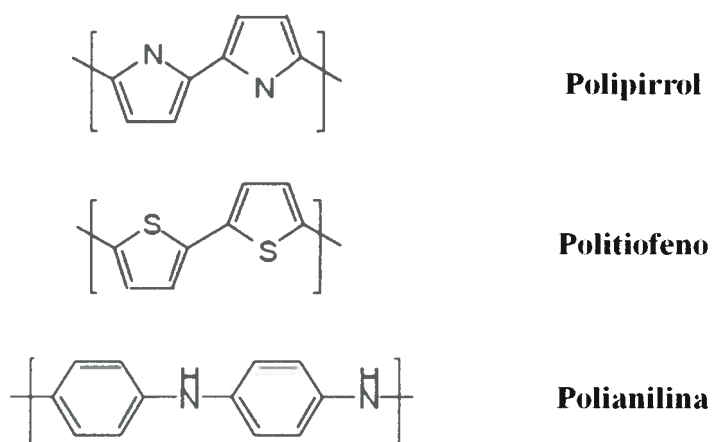


Figura 15. Polímeros Conductores.

III.2.3.2. Historia

En 1862 H. Letheby ^[87] del College of London Hospital, con la oxidación anódica de anilina en ácido sulfúrico obtuvo un material parcialmente conductor que probablemente era polianilina. Al principio de 1970, se descubrió que el polímero inorgánico explosivo poli (nitruro de azufre) (SN)_x es superconductor a temperaturas extremadamente bajas (T ~ 0,26°K). Muchos compuestos orgánicos conductores eran también conocidos, como la sal descubierta por K. Bechgaard (Copenhague) junto con D. Jerome (París) ^[88], y famosa por ser superconductor a temperaturas más altas (T ~

10°K), que consiste en sales de aceptores inorgánicos y donores orgánicos formados por grandes sistemas de electrones π conjugados cíclicamente.

Sin embargo, fue el poliacetileno el polímero conductor que dio comienzo a este nuevo campo de la investigación. En 1958 Natta y col. ^[89] reportaron por primera vez la síntesis del poliacetileno, polimerizando acetileno en hexano, empleando $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$ (Et= etil, Pr=propil) como catalizador. El material resultante era altamente cristalino y de estructura regular, un polvo de color negro, sensible al aire, no fundible e insoluble. La polimerización de Ziegler-Natta fue desarrollada para polimerizar alquenos, como etileno, insertando una molécula insaturada en la unión carbono-titanio de la macromolécula en crecimiento.

En los comienzos de 1970, Shirakawa y col. adoptaron el método para hacer películas de poliacetileno bien definidas. El mayor descubrimiento de Shirakawa y col. ^[90] fue que esta polimerización puede ser efectiva en la superficie de una solución concentrada del catalizador en un solvente inerte. El procedimiento produjo un film de color cobre de cis-poliacetileno. El procedimiento de Shirakawa permitió obtener trans-poliacetileno de color plata, llevando a cabo la reacción a 150°C en n-hexadecano (**Figura 16**). Sin embargo la conductividad fue relativamente modesta: cis-poliacetileno 10^{-8} - 10^{-7} S m^{-1} y trans-poliacetileno 10^{-3} - 10^{-2} S m^{-1} .

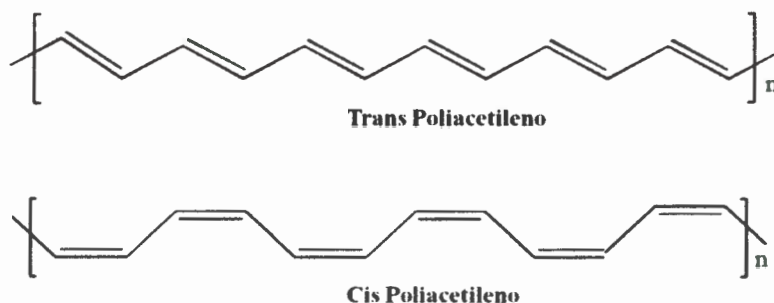


Figura 16. Trans y Cis Poliacetileno.

En 1975 los profesores Alan Heeger y Alan MacDiarmid colaboraron para estudiar las propiedades metálicas de un polímero inorgánico covalente, $(\text{SN})_x$. Ellos cambiaron su atención al poliacetileno luego de que MacDiarmid se reuniera con

Shirakawa, en Tokio. Durante una visita en la Universidad de Pennsylvania, Shirakawa mejoró la polimerización de acetileno. Con su experiencia en (SN)_x, MacDiarmid quiso modificar el poliacetileno por tratamiento con yodo. Shirakawa e Ikeda habían visto previamente que el tratamiento de las películas plateadas de poliacetileno con bromo o cloro habían disminuido la transmisión de infrarrojo, sin alterar el color. MacDiarmid se unió a Heeger, en cuyo laboratorio se midió una conductividad de 3.000 S m⁻¹ para el trans-poliacetileno modificado con yodo, un incremento de siete órdenes de magnitud sobre el material sin dopar. El trabajo original publicado en el año 1977 ^[91], tenía el título: "Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x". Shirakawa ahora podía controlar la relación de los dobles enlaces cis / trans. Cis-poliacetileno dopado resultaba en conductividades aún mayores. El yodo puede haber isomerizado primero el polímero a todo trans, que luego lo sometieron a un dopado eficiente (sin defectos) por lo que el grado de orientación en el poliacetileno dopado fue mayor en general. El dopado de cis-poliacetileno con AsF₅ resultó en un incremento de la conductividad en un factor de 1000. La alta conductividad hallada por Heeger, MacDiarmid y Shirakawa claramente abrió el campo de la "electrónica de plásticos" y por lo que en el año 2000 recibieron en forma conjunta el Premio Nobel de Química, por sus trabajos en el desarrollo de los polímeros conductores.

Otros polímeros se estudiaron extensamente a principios de la década del 80, incluyendo polipirrol, politiofeno, poli(fenilenvinileno) y polianilina. El poliacetileno continúa siendo el polímero conductor más cristalino, pero no fue el primer polímero conductor en ser comercializado, debido a que es fácilmente oxidado por el oxígeno del aire y es sensible a la humedad. Polipirrol y politiofeno difieren del poliacetileno notablemente en que se sintetizan directamente en el estado dopado y son muy estables en el aire. Sus conductividades son bajas, alrededor de 10⁴ S m⁻¹, pero es suficiente para muchas aplicaciones prácticas.

III.2.3.3. Conductividad en los polímeros conductores

Tal y como ocurre con los semiconductores, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas. Al dopar por primera vez el poliacetileno con vapor de yodo,

Shirakawa y colaboradores lograron aumentar su conductividad mil millones de veces. Desde entonces se ha podido emplear el dopado en diversos polímeros, como la polianilina, el polipirrol y politiofeno, logrando un aumento considerable de la conductividad eléctrica de dichos polímeros.

La conductividad está definida mediante la Ley de Ohm, **Ecuación 1.**

$$V = R \cdot I \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde I es la corriente (Amperes) que circula a través de un resistor y V es la diferencia de potencial (Volts) a través de este. La constante de proporcionalidad R entre V e I es llamada resistencia, y se mide en Ohms (Ω). La resistencia, R , se mide usualmente aplicando un voltaje conocido a través del resistor y midiendo la corriente que circula a través de él. La recíproca de la resistencia (R^{-1}) es denominada conductancia. En un material óhmico (que obedece a la Ley de Ohm) la resistencia es proporcional a la longitud (L) de la muestra e inversamente proporcional a la sección transversal de esta (A), como muestra la **Ecuación 2.**

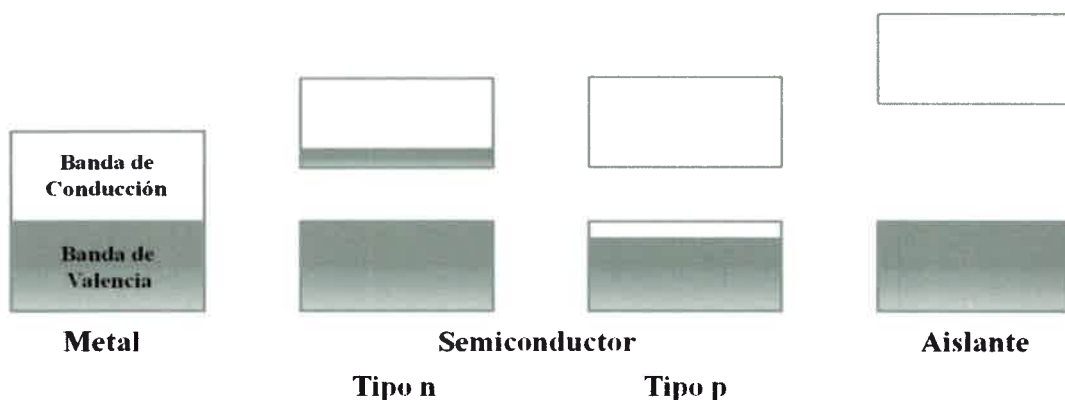
$$R = \rho L / A \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde ρ es la resistividad, y es una propiedad que caracteriza al material y sólo depende del tipo de compuesto y de la temperatura, es por eso que se utiliza para comparar las propiedades eléctricas de diferentes materiales. La inversa es denominada conductividad (σ) y generalmente se mide en Sm^{-1} ($S = \text{Siemens} = [\Omega^{-1}]$).

La conductividad en los polímeros conductores, aunque puede alcanzar valores metálicos ($\sigma > 10^4 \text{ S/cm}$), es diferente de la conductividad metálica. En los polímeros conductores ésta sigue un proceso complejo que depende de la preparación y el dopado. Varios mecanismos se han propuestos que explican dicha conductividad a lo largo de los últimos años.^[92] En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción de

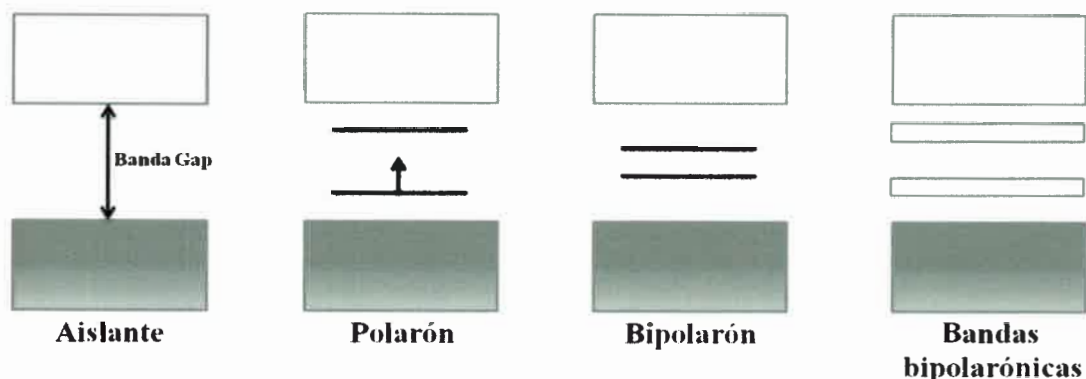
electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías como es el caso de los aislantes o de los semiconductores. Por el contrario, los metales poseen bandas parcialmente llenas. Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electricidad en un material. Por un lado, la banda con el mayor grado de ocupación es llamada banda de valencia (HOMO), mientras que la banda superior a ésta es conocida como banda de conducción (LUMO).

Los polímeros no conductores se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. En el caso de estos polímeros aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, brecha de banda (*band "gap"*), mientras que el caso de los semiconductores esta separación es algo menor (**Esquema 9**).



Esquema 9. Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos, semiconductores y aislantes. Adaptado de referencia 16.

Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes conocidos como tipo p extraen electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente. Los dopantes tipo n agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará de signo negativo (**Esquema 10**).



Esquema 10. Representación esquemática de la estructura de bandas de un polímero aislante, de un polarón, de un bipolarón y un polímero con bandas bipolarónicas. Adaptado de referencia 16.

Mediante el proceso de dopaje, la carga agregada al polímero (o extraída de éste) produce un cambio en la posición de los enlaces de los átomos. Dichos cambios dan como resultados la aparición de "islas" de carga que pueden ser de tres tipos distintos, llamados solitones, polarones y bipolarones. Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos no forman solitones pero sí polarones (radical catiónico) o bipolarones (dicatión) (**Figura 17**). La formación de estas islas de cargas puede lograrse de varias formas. Los polímeros conductores pueden oxidarse o reducirse a partir de un estado neutro del polímero introduciendo iones negativo (dopado p) o positivo (dopado n) respectivamente.

Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a solapar, dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente. El polímero se convierte así en conductor de electricidad.^[93]

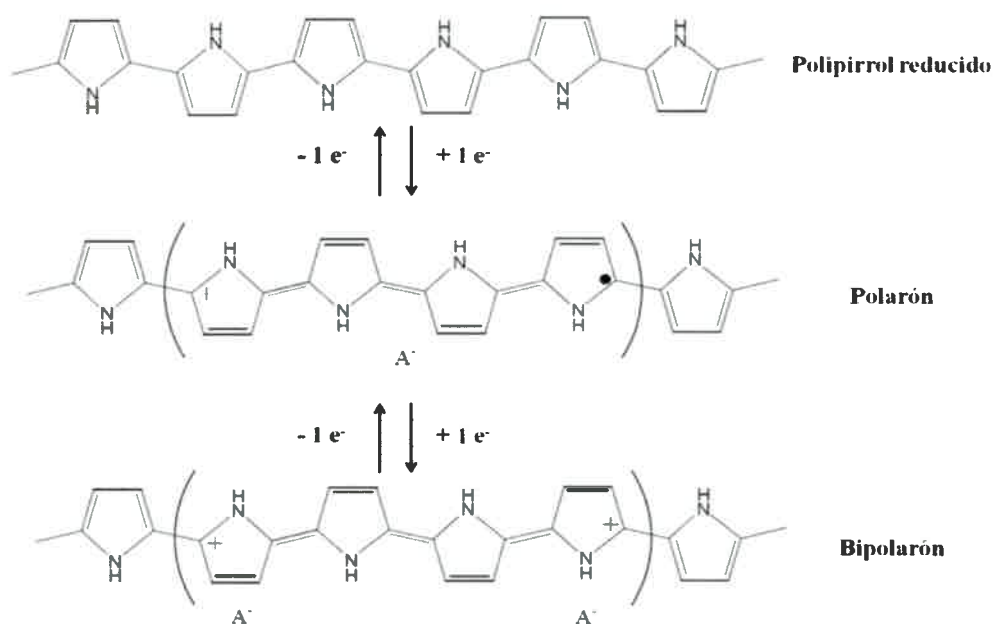


Figura 17. Estructura del polipirrol, reducido (no conductor), polarón (conductor) y bipolarón (conductor). Adaptada de referencia 16.

El cambio de estado de los polímeros conductores debido al dopado puede tener varios efectos, por ejemplo, el cambio de color y de volumen. La conductividad obtenida depende del tipo de dopante y grado de dopante, entre otras variables.

La oxidación y reducción electroquímica de los polímeros conductores son procesos complejos, en los que ocurre al menos dos procesos simultáneos; transferencia de electrones desde la cadena polimérica al electrodo en el caso de la oxidación e inserción iónica en la película polimérica (para lograr neutralidad) desde la disolución electrolítica. El cambio entre los estados oxidados y reducidos es reversible, sin perder electroactividad, y está asociado a las diferentes propiedades de los polímeros conductores.

III.2.4. POLIPIRROL

III.2.4.1. Introducción

La síntesis y caracterización de polímeros electroactivos se ha transformado en una de las dos áreas más importantes en la investigación en la ciencia de polímeros y materiales durante las dos últimas décadas. ^[94]

Entre los polímeros conductores, el Polipirrol (PPy) ha atraído mucha atención debido a su simple síntesis, alta conductividad eléctrica y buena estabilidad en el medio. ^[20, 21, 95]

El PPy ha sido considerado como el material clave para muchas potenciales aplicaciones, tales como sensores de gases, ^[96, 97] dispositivos electrónicos, ^[83] baterías, supercapacitores, actuadores, dispositivos electrocrómicos o de membranas, ^[20, 21, 98, 99] etc.

Por otra parte, los polímeros conductores basados en polipirroles han sido ampliamente investigados para aplicaciones biológicas, como lo son los biosensores, ^[100, 101] liberación controlada de drogas, ingeniería de tejidos, entre otras. La mayor ventaja, sobre otros polímeros conductores como las polianilinas, es que poseen electroactividad en soluciones de pH neutro.

El PPy está formado por anillos heterocíclicos y posee un extenso sistema π -conjugado que le proporciona al mismo estabilidad química y conductividad eléctrica, respectivamente. Sin embargo, la conjugación no es suficiente para que posea una conductividad apreciable. También se requiere transportar cargas ya sea mediante la creación de huecos o inyectando electrones adicionales, y esto se logra mediante el dopaje. La conductividad del PPy neutro cambia significativamente, de un estado aislante a uno metálico cuando éste es dopado. Esta característica es muy apreciable para aplicaciones en las que la conductividad eléctrica de un material debe ser controlada.

El PPy cambia la estructura electrónica y de banda con el nivel de dopado de la cadena. ^[102, 103] El polímero neutro presenta una estructura bencenoide como se muestra en la **Figura 18a.**, el cual es aislante y su diagrama de energía propuesto se observa en la **Figura 19a.** la banda gap del PPy neutro es reportada para ser 3,16 eV, la cual es

demasiada amplia para que los electrones puedan transferirse desde la banda de valencia a la banda de conducción a temperatura ambiente. Sin embargo, la cadena es dopada durante la polimerización.^[104] Los contraiones en el medio de reacción se incorporan a las cadenas crecientes del PPy para mantener la neutralidad eléctrica del sistema polimérico. Después de la extracción de una carga negativa del estado neutro, por el dopado, ocurre una deformación local en la cadena polimérica, mostrando una estructura quinoide (**Figura 18b**), que se ve favorecida energéticamente. En combinación con la estructura quinoide, la carga positiva y el espín desapareado, hacen referencia a la formación de un polarón (**Figura 19b**).

La formación de un polarón induce dos nuevos estados intermedios (enlazante y antienlazante) dentro de la banda prohibida (*band gap*), mientras que el electrón desapareado ocupa un estado enlazante (de baja energía), por lo tanto el espín del polarón es de $\frac{1}{2}$.

La oxidación continua hace que otro electrón tenga que ser removido de la cadena del PPy (que ya contiene un polarón), obteniéndose la formación de un bipolarón, (**Figura 18c**)^[105] el cual es energéticamente más favorable que dos polarones. Un bipolarón se extiende sobre cuatro anillos de pirrol. El estado de menor energía del bipolarón está vacío, por lo que las especies tienen un espín cero (**Figura 19c**). Como aumenta el grado de oxidación los estados de energía se superponen, resultando en la formación de estructuras de bandas intermedias (**Figura 19d**). El diagrama de energía que se muestra en la **Figura 19d** corresponde a un estado dopado aproximadamente del 33%, el cual es cercano al valor máximo encontrado en la oxidación electroquímica del PPy. Los valores típicos de los niveles de dopado están en el rango de 20 a 40 %.

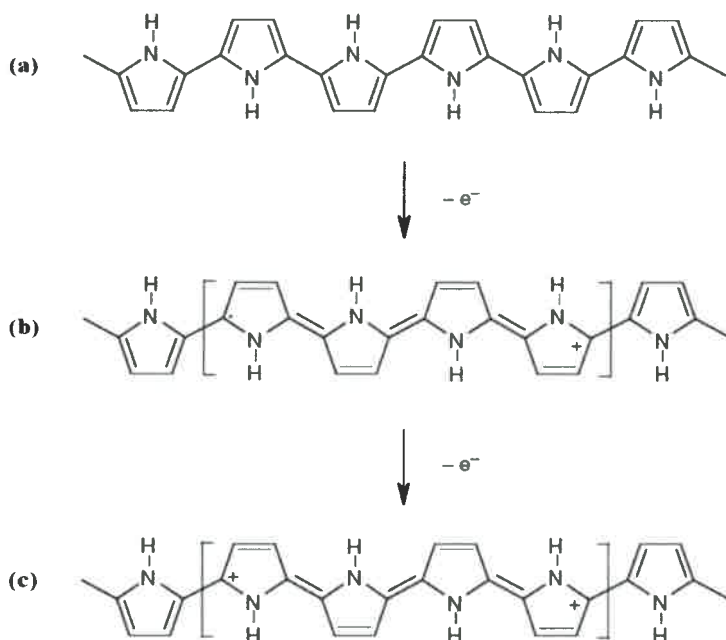


Figura 18. Estructura electrónica de a) PPy neutro, b) polarón y c) bipolarón.

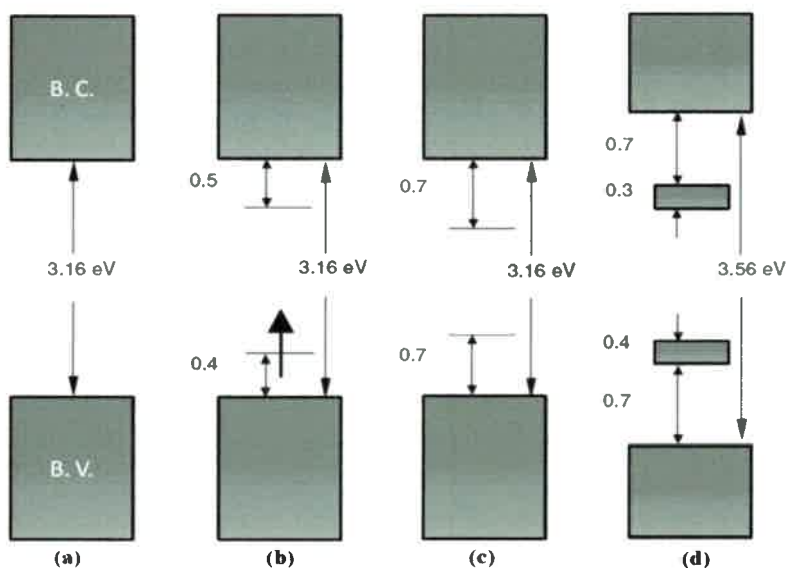


Figura 19. Diagrama de energía electrónica para a) PPy neutro, b) polarón, c) bipolarón y d) PPy totalmente dopado. Adaptada de referencia 16.

El PPy se puede preparar fácilmente ya sea por oxidación química o electroquímica del monómero, “pirrol”.^[106] Sin embargo, como sucede con la mayoría de los PC, el PPy sintetizado tanto química como electroquímicamente, es conocido por ser insoluble e infusible, debido a las fuertes interacciones inter e intramoleculares y el entrecruzamiento, lo que restringe su procesamiento y aplicaciones en otros campos.^[107] El problema ha sido ampliamente investigado en los últimos años. Por ejemplo, polímeros basados en PPy como vehículo para transporte de fármacos y biomoléculas.^[108, 109]

III.2.4.2. Síntesis del Polipirrol

El mecanismo de polimerización ampliamente aceptado del PPy, es el acoplamiento entre radicales catiónicos (**Figura 20**).^[110]

En el paso de iniciación, la oxidación de un pirrol produce un radical catión. El acoplamiento de dos radicales catiónicos y la deprotonación produce un bipirrol.^[111] El bipirrol se oxida nuevamente y se une con otro segmento oxidado.

En la etapa de propagación, la reoxidación, el acoplamiento y la deprotonación continúan para formar oligómeros y finalmente el PPy. La unión entre el radical y las especies oligoméricas se ve favorecida ya que el potencial de oxidación de los oligómeros o del polímero es menor que la del monómero.^[104]

Una vez que el largo de la cadena de los oligómeros excede el límite de solubilidad, ocurre la precipitación del PPy.

El paso de terminación no es aún elucidado completamente pero se presume que involucra un ataque nucleofílico sobre la cadena del polímero.^[110] Como resultante de la polimerización se obtiene un polvo negro insoluble: polipirrol.

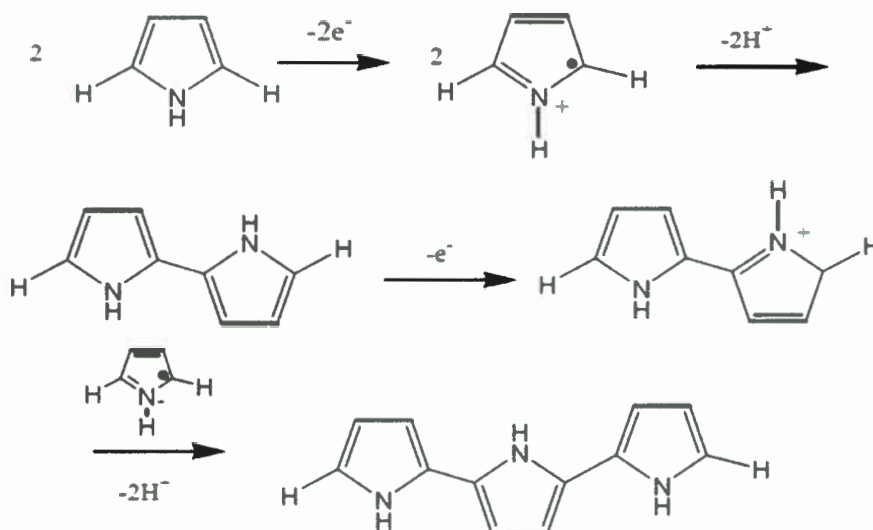


Figura 20. Mecanismo de polimerización del pirrol.

III.2.4.2.1. Síntesis Química

En el método de oxidación química, un agente oxidante como el cloruro férrico, dióxido de plomo, quinonas o persulfatos ^[112-115] se añade al pirrol disuelto en un solvente adecuado, dando como resultado un polvo de PPy dopado. En general, la conductividad eléctrica del PPy preparado químicamente es inferior a la conductividad de las películas de PPy electropolimerizadas. Sin embargo, la oxidación química es el método adecuado para la producción masiva del polímero y puede producir PPy procesable, ya que esta síntesis es más factible para controlar el peso molecular y las características estructurales del PPy que la síntesis electroquímica. ^[116, 117]

Varias propiedades como la conductividad eléctrica, la estabilidad y la morfología del PPy sintetizado dependen fuertemente de las condiciones de reacción, tales como el tipo y la concentración del oxidante y de dopante, la temperatura, el tiempo, la estequiometría y el solvente.

III.2.4.2.2. Síntesis Electroquímica

La electropolimerización es un proceso de polimerización en el cual se hace pasar una corriente a través de una solución que contiene un solvente, un electrolito y un monómero. Es un proceso rápido, en unos pocos segundos después del inicio del flujo de corriente anódica el electrodo se empieza a cubrir con una película negra. ^[118] Esta polimerización es interesante ya que se obtiene un film polimérico depositado directamente en el electrodo, donde el espesor y la morfología de dicho films pueden ser controlados. ^[119]

En 1979, Diaz y col. ^[17] prepararon el polímero en forma de una película flexible con una conductividad de 100 S Cm^{-1} por electrólisis de una solución acuosa de pirrol. Este trabajo dio comienzo al extensivo uso de la electropolimerización del PPy (y otros polímeros conductores). La película de PPy se obtuvo dopada (conductora) en forma directa desde la síntesis; las mismas pueden ser llevadas a su estado neutro (aislador) a través de una reducción electroquímica.

Diferentes técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas: i)- potenciostática (potencial constante), ii)- galvanostática (corriente constante), y iii)- potenciodinámica (escaneo de potencial, ej. voltametría cíclica). ^[16]

La celda electroquímica contiene el electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia. Para realizar polimerizaciones a potencial de trabajo constante necesitamos el electrodo de referencia, que pueden ser de hidrógeno (ERH), o de Calomel.

Para estudiar la oxidación-reducción del polímero se emplea una celda análoga. La solución sólo contiene un solvente, que puede ser diferente del empleado en la síntesis y una sal, que también puede ser diferente.

Existen diferentes mecanismos propuestos para la electropolimerización de pirrol, con énfasis en la estructura química del polímero. Estos mecanismos son complejos y aún son controversiales. Los problemas que se encuentran en la elucidación de los mecanismos son causados, principalmente, por la dificultad del crecimiento de la especie *in situ* en la interfaz electrodo/solución. ^[120]

El pirrol tiene un bajo potencial de oxidación, ^[21] por lo que la electropolimerización puede llevarse a cabo en medios acuosos y no acuosos. Como

resultado de la oxidación inicial, se forma el radical catión del monómero y este reacciona con otros monómeros presentes en la solución para formar oligómeros y luego el polímero. La conjugación extendida en el PPy da lugar a una disminución del potencial de oxidación comparado con el del monómero.

Por lo tanto, la síntesis y el dopado del polímero se hacen simultáneamente. El anión (dopante) se incorpora dentro del polímero para asegurar la neutralidad eléctrica de la película y, al final de la reacción, un film de polímero de espesor controlable se forma en el ánodo.

El nivel de dopaje (número de aniones por unidad monomérica) depende de la naturaleza del anión y de las condiciones de la síntesis.

El ánodo puede ser de distintos materiales, incluyendo platino, oro, carbón vítreo, y estaño u óxido de titanio e indio (ITO) sobre vidrio. ^[121]

La electropolimerización generalmente se lleva a cabo por métodos potencioestáticos o galvanostáticos. Estas técnicas hacen fácilmente una descripción cuantitativa y por lo tanto han sido utilizadas comúnmente para investigar el mecanismo de nucleación y el crecimiento macroscópico.

Las técnicas potenciodinámicas como la voltametría cíclica, se han utilizado principalmente para obtener la información cualitativa de los procesos rédox involucrados en los primeros estadios de la polimerización, y para examinar el comportamiento electroquímico de la película de polímero luego de la electrodeposición. ^[121]

La polimerización electroquímica es un método rápido, fácil y limpio de obtener películas de PPy de alta conductividad.

III.2.5. POLIANILINA

III.2.5.1. Introducción

Entre los polímeros conductores, la polianilina (PANI) como en el caso del PPy ha atraído un interés particular debido a que es muy estable frente a las condiciones del ambiente ^[122, 123] es posible controlar fácilmente su conductividad ^[124] y posee interesantes propiedades rédox asociadas con la cadena nitrogenada. ^[125] La PANI

también exhibe cristalinidad ^[126] y procesabilidad en solución inducida por contracciones. ^[127] Más aún las propiedades eléctricas de la PANI pueden ser sustancialmente mejoradas a través de un dopaje secundario. ^[128] La procesabilidad, junto con la presencia de cierto número de estados redox intrínsecos ha provocado que este polímero posea una innumerable cantidad de potenciales aplicaciones.

La polianilina es básicamente poli(p- fenileniminoamina), en el cual el estado redox intrínseco neutro puede variar desde una forma totalmente oxidada pernigranilina, a una estructura totalmente reducida leucoesmeraldina. El polímero que contiene el 50 % de su estructura oxidada y el 50 % reducida ha sido denominado esmeraldina. ^[129] La **Figura 21** muestra la representación de polianilina con sus diferentes estados redox intrínsecos.

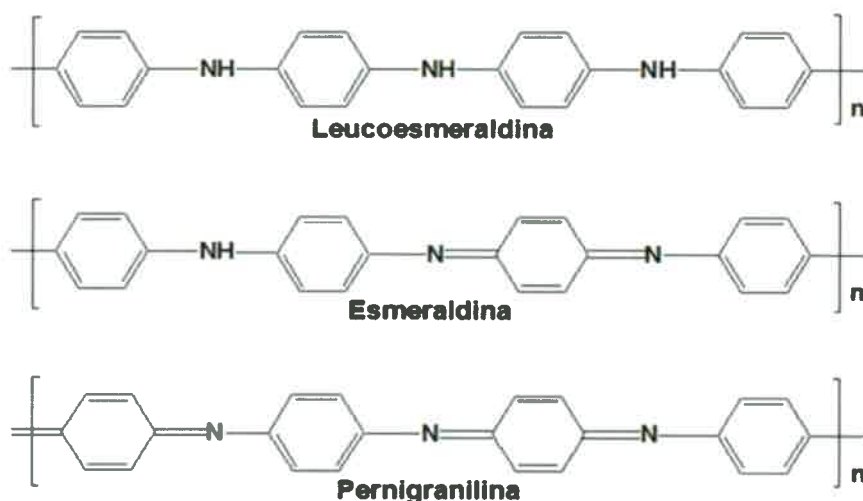


Figura 21. Estados Redox de la PANI.

El análisis elemental usualmente no provee suficiente evidencia de la estructura química y los estados redox del polímero. Las técnicas espectroscópicas, tal como la espectroscopia de absorción ultravioleta visible, sólo proveen evidencias cualitativas de los estados redox intrínsecos del polímero. Es por este motivo que la estructura de la polianilina ha sido estudiada por un conjunto de técnicas complementarias que incluyen

espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS),^[130] espectroscopia de masa, espectroscopia infrarroja,^[131, 132] resonancia magnética nuclear (RMN)^[133, 134] y cálculos teóricos de compuestos modelos.^[135, 136] Como resultado de éstos y otros estudios se han propuesto las estructuras mostradas en la **Figura 22**, que además de los estados redox intrínsecos del polímero neutro, muestra aquellos estados relacionados con la protonación y deprotonación del mismo.

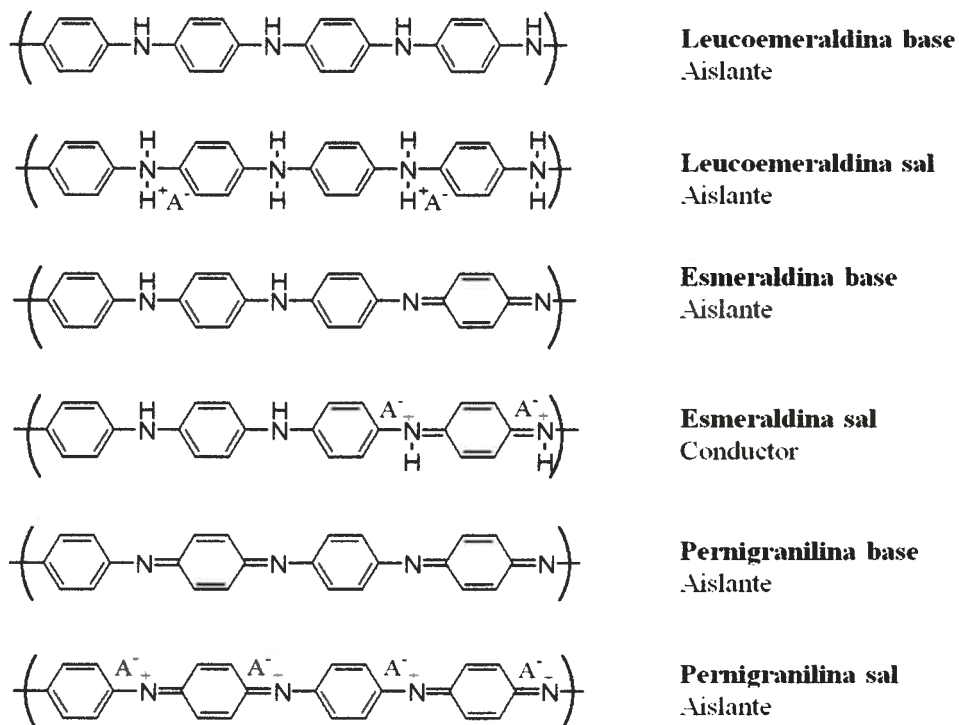


Figura 22. Modelo actualmente aceptado de las diferentes estructuras de la PANI.

Los átomos de nitrógeno, en cualquiera de las especies, pueden ser protonados total o parcialmente por ácidos para dar las correspondientes sales. Es bueno aclarar que estos polímeros son conductores en presencia de un dopante (interno o externo), que generalmente es el anión del ácido utilizado durante la polimerización. Es por esta razón que la polianilina en medio básico se comporta como aislante. El estado de oxidación intermedio esmeraldina es aquél que en forma dopada se comporta como conductor

(llamado esmeraldina sal). Esta forma de la PANI generalmente es la más explorada debido a su fácil preparación y a su gran estabilidad. Los estados totalmente reducidos (leucoesmeraldina) o totalmente oxidados (pernigranilina), que en determinados casos son necesarios para favorecer distintas reacciones de post-modificación del polímero, se logran reduciendo u oxidando el estado esmeraldina. La obtención de pernigranilina por oxidación de esmeraldina o leucoesmeraldina se realiza con yodo,^[137] persulfato de amonio^[138] o ácido m-cloroperoxibenzoico. Por otro lado, la leucoesmeraldina se obtiene por reducción de esmeraldina base con fenilhidracina en medio acuoso básico.

Bajo ciertas condiciones, la PANI, expuesta a soluciones acuosas de ácidos se transforma en un material conductor. La susceptibilidad de la PANI a la protonación y deprotonación y sus cambios controlables en lo que respecta a la conductividad eléctrica en más de diez órdenes de magnitud ha producido un interés extremo en este polímero.

III.2.5.2. Síntesis de Polianilina

Principalmente la PANI puede obtenerse por métodos químicos y electroquímicos en condiciones ácidas. La síntesis química, presenta la ventaja de poder obtener cantidades importantes de polímero con una cinética bastante reproducible. La síntesis electroquímica produce cantidades pequeñas del polímero, pero por otro lado presenta la ventaja de que el material obtenido queda depositado sobre el electrodo, la técnica permite además controlar la cantidad de material polimerizado y el producto obtenido es relativamente limpio y de alta pureza.

Existen otros métodos de obtención de la PANI que son menos utilizados pero no por eso dejan de ser interesantes. La polimerización en plasma de fase gaseosa, por ejemplo, desarrollada por Millard^[139] y Shen^[140] presenta la ventaja de que el monómero es polimerizado en ausencia de oxidante y solvente obteniéndose un material polimérico muy puro y limpio. La desventaja de este método es que la energía asociada al plasma es frecuentemente alta, lo que puede provocar la degradación del polímero.

Otras formas alternativas de polimerización son la catálisis por transferencia de fase, la polimerización en emulsión^[141] y las menos conocidas síntesis enzimática de la PANI,^[142] aminación catalizada por paladio,^[143] formación de azometino por

policondensación de p-benzoquinona y p-fenilendiamina ^[144] y la descarboxilación de poli(ácido antranílico). ^[145]

El método de síntesis utilizado para la producción de la PANI es un parámetro importante a tener en cuenta ya que influye en las propiedades del polímero.

III.2.5.2.1. Síntesis Química

Este método consiste en una polimerización oxidativa que utiliza agentes oxidantes tales como el persulfato de amonio, el tricloruro férrico, el dicromato de potasio o el peróxido de hidrógeno, etc.

Una variable investigada es la cantidad de oxidante utilizada. Hand y Nelson utilizaron exceso de oxidante en relación a la cantidad estequiométrica. ^[146] MacDiarmid y Epstein ^[147] emplearon cantidades estequiométricas, mientras que Genies y col. ^[148] usaron cantidades menores a la estequiométrica. Está comprobado que el uso de grandes cantidades de oxidante produce la degradación del polímero.

La mayoría de estas polimerizaciones se han realizado en medio ácido, particularmente en ácido sulfúrico o en ácido clorhídrico.

Otro factor importante en las propiedades del polímero es la temperatura inicial de polimerización. La gran mayoría de los trabajos (entre los que se destacan los citados anteriormente) se realizan a 0°C. Pero también se conocen polimerizaciones a temperatura ambiente. ^[149]

III.2.5.2.2. Síntesis Electroquímica

La polimerización electroquímica consiste en la oxidación de anilina en un electrodo inerte para formar películas de PANI.

La oxidación de la anilina se puede realizar sobre distintos electrodos por ejemplo electrodos de platino o carbono vítreo. Aunque también se conocen polimerizaciones sobre oro, hierro, cobre, carbono grafito, semiconductores y electrodos ópticamente transparentes (ITO). ^[150]

La PANI puede ser sintetizada electroquímicamente por distintos métodos tales como el potencioestático, el galvanostático o el modo potenciodinámico, siendo este último el más usado.

Una variable que se debe controlar es la acidez del medio de reacción, ya que para obtener películas electroactivas hay que realizar la polimerización en un medio fuertemente ácido.

III.3. REACCIONES DE POST-MODIFICACIÓN

III.3.1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los polímeros conductores, presenta algunas desventajas importantes desde el punto de vista tecnológico. La principal radica en su bajo nivel de procesabilidad. Tanto el PPy como la PANI son insolubles en todos los solventes comunes conocidos, la PANI sólo es soluble en ácidos concentrados. ^[151]

El camino usual para producir nuevos polímeros conductores involucra la síntesis o adquisición de un monómero, homopolimerización o copolimerización, siguiendo con detalles el estudio de las propiedades del polímero. Otra ruta, y menos explorada, para producir materiales con propiedades variadas, involucra la post-modificación del polímero ya sintetizado y bien caracterizado. Esta puede ser a través de enlaces covalentes con la cadena del polímero, ^[152] formación de híbridos orgánicos-inorgánicos ^[153] o por incorporaciones de contraiones funcionalizados. ^[154, 155] Como se puede observar polímeros como la PANI y el PPy que poseen anillos aromáticos en su cadena pueden sufrir reacciones propias del grupo aromático, por ejemplo sustitución electrofílica aromática. ^[156] Por otro lado, las unidades quinónicas conjugadas en la cadena del polímero pueden sufrir reacciones de adición nucleofílica, como lo hacen los sistemas α,β insaturados y las quinonas. ^[31, 54, 157]

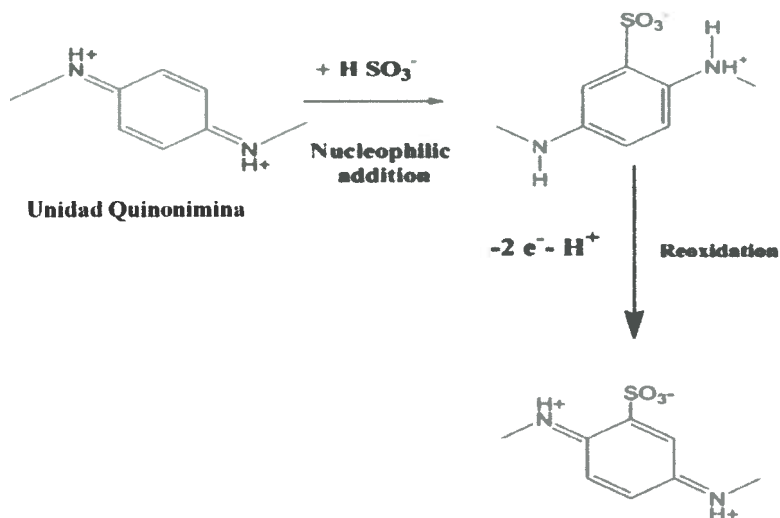
Por otra parte, una alternativa para la post-modificación de polímeros conductores involucra la síntesis combinatorial, ^[158, 159] para obtener diferentes propiedades de los polímeros modificados, por lo tanto aumentar así la procesabilidad de los mismo, y ampliar el rango de sus potenciales aplicaciones.

III.3.2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A SISTEMAS α,β -INSATURADOS

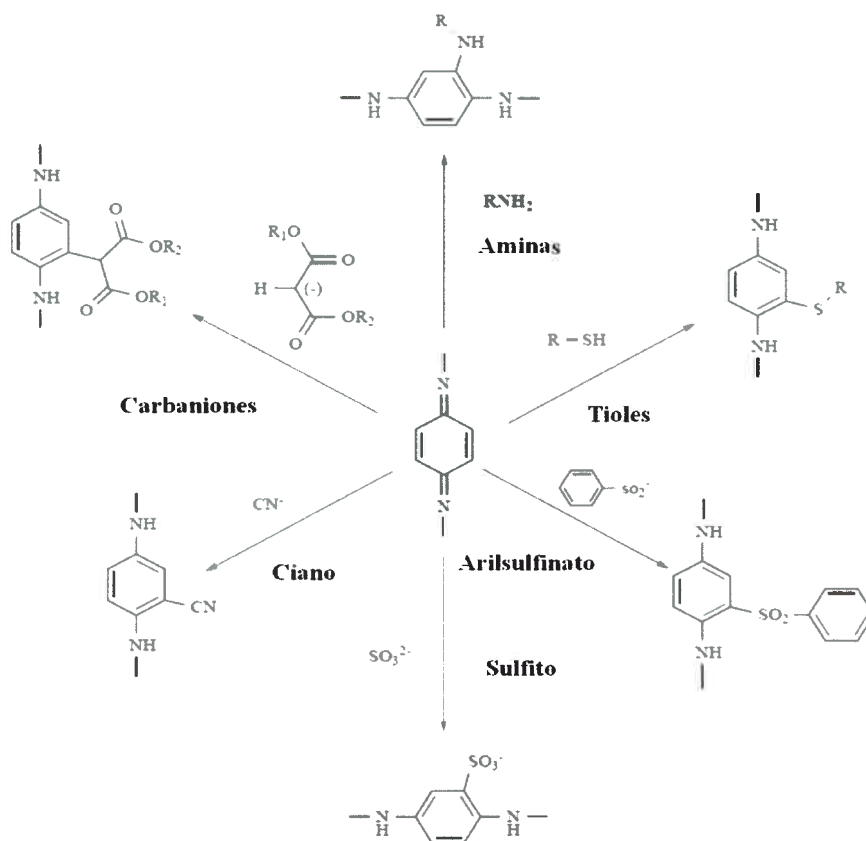
La adición nucleofílica de aminas y tioles a anillos quinoniminas fue propuesto como un método eficaz para la post-modificación de polianilina por Han y col. [160, 161] Ellos demostraron que las aminas y los tioles podrían reaccionar con la forma quinonimina de PANI. De esta manera, se produce un autodopado de PANI, la cual fue modificada covalentemente con un tiol que contiene un grupo sulfonato. [162] Adicionalmente, Han encontró que la incorporación de sustituyentes butilto incrementan la conductividad del polímero base. [163]

En nuestro laboratorio, se investigó la adición nucleofílica de iones sulfito, (**Esquema 11**), y otros nucleófilos. [164] Bajo condiciones adecuadas, se observó un 63% de adición de iones sulfito, con formación de polianilina autodopada. Un mecanismo propuesto para describir los efectos del estado de oxidación del polímero y el pH de la solución en la velocidad de reacción. El estado pernigranilina es más reactivo que el estado esmeraldina, mientras que la leucoemeraldina no es reactiva. Una posible explicación, es que las unidades quinoniminas sufren un ataque nucleofílico con adición en el anillo. [165] La mayor cantidad de unidades quinoniminas en la pernigranilina (100%) que en la esmeraldina (50%) explica la mayor reactividad. La ausencia de estas unidades en la leucoesmeraldina hace que no sea reactiva a la adición nucleofílica. Lo que significa que sólo el estado oxidado del polímero reacciona y el producto es reducido durante la reacción. Por lo tanto, en este caso la reactividad puede ser controlada por el estado de oxidación del polímero. También se mostró que cuando se hace reaccionar la PANI con el bisulfito, el polímero incrementa su solubilidad. [166]

Los resultados, también sugieren que una disminución en el pH hace que la reacción sea más rápida, teniendo en cuenta que la protonación de las unidades quinoniminas (pH 2-3 para la esmeraldina) hace que sea más reactivo al ataque nucleofílico. Por lo tanto, dicho método constituye una alternativa para modificar PANI por adición nucleofílica al polímero oxidado. [158] De esta manera, la PANI puede ser fácilmente modificada por adición nucleofílica dando polímeros con diferentes grupos, unidos a la cadena principal (**Esquema 12**). Las modificaciones cambian las propiedades del polímero, incrementando la solubilidad en solventes comunes, [164] y la miscibilidad con polímeros comunes, por ejemplo polimetilmetacrilato (PMMA). [167]

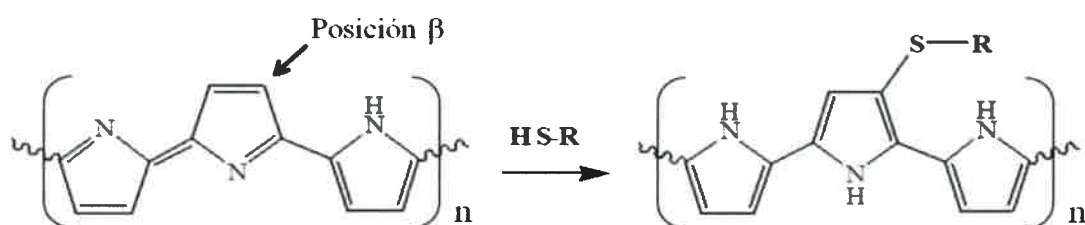


Esquema 11. Mecanismo de adición nucleofílica del ion sulfito a PANI.



Esquema 12. Esquema general de la adición nucleofílica a PANI con diferente nucleófilos.

En esta tesis, se exploró la reacción de adición nucleofílica al polipirrol, para modificar a dicho polímero con diferentes nucleófilos. ^[158, 168] Los tioles como nucleófilos atacan en la posición β de los anillos electrofílicos de la cadena del PPy (Esquema 13), semejantes a las unidades quinoniminas que sufren ataque nucleofílico con adición en el anillo. ^[169]



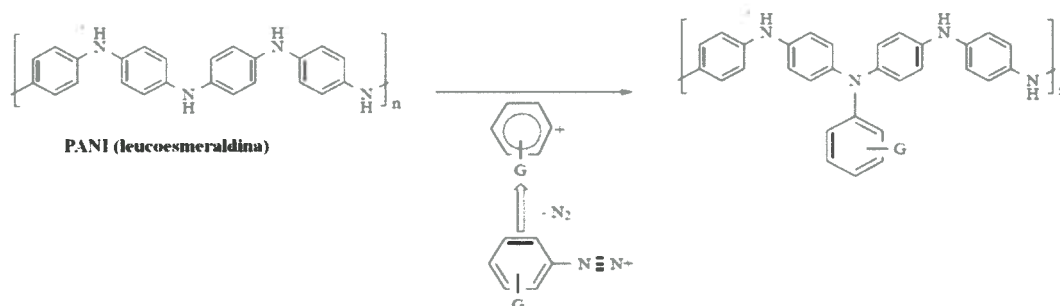
Esquema 13. Reacción general de adición nucleofílica de tioles al PPy.

Diferentes nucleófilos pueden ser utilizados para modificar polímero conductores como la PANI y el PPy y así mejorar las propiedades del polímero base. Adicionalmente, la química combinatoria es una estrategia que permite extender dicho estudio a otros polímeros conductores, además del PPy y la PANI.

III.3.3. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA CON IONES DIAZONIO

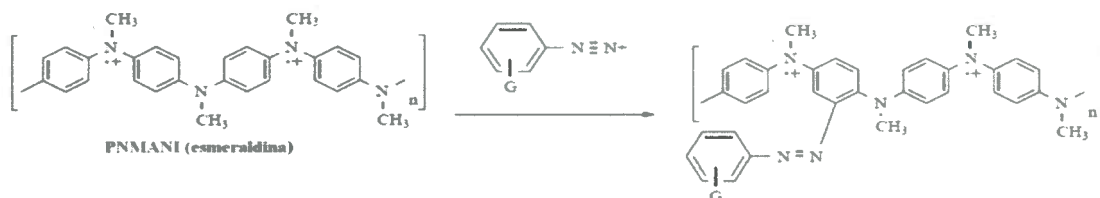
Como la mayoría de los polímeros conductores, con la excepción del poliacetileno, contienen anillos aromáticos activados lo que hace posible la introducción de sustituyentes a través de la sustitución electrofílica aromática. El método ha sido explorado para modificar polianilinas. Un ejemplo de estas reacciones es la sustitución electrofílica aromática con sales de diazonio. El acoplamiento de los iones diazonios con la PANI se ha investigado por Liu y col. ^[170] Ellos llevaron a cabo la reacción por tratamiento de los films de PANI producidos electroquímicamente con sales de diazonio y encontraron que la reacción solo ocurre con la película de PANI en estado reducido. Como la reacción se produjo dentro de una celda electroquímica, el medio de reacción

fue ácido ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$). En tales condiciones, se encontraron evidencias que los iones diazonio pierden un nitrógeno, formando un catión arilo el cual es sustituido nucleofilicamente por las aminas de las cadenas de PANI (**Esquema 14**). Esta sustitución hace que el polímero modificado no sea electroactivo.



Esquema 14. Reacción de ion diazonio con polianilina propuesto por Liu y col.

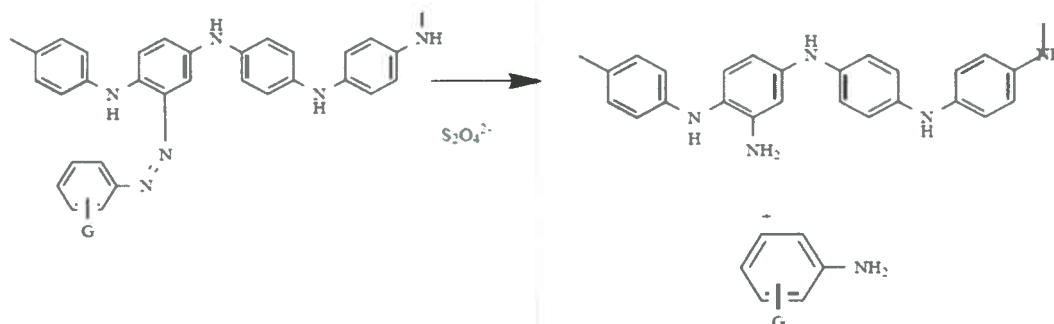
Para evitar la reacción en el nitrógeno, en nuestro laboratorio se hizo reaccionar iones diazonios con poli(N-metilánilina) (PNMANI). También se hizo la reacción a baja temperatura, para reducir la descomposición de los iones diazonios con la pérdida de nitrógeno, y en medio básico, para incrementar la reactividad de la cadena de PANI hacia el electrófilo débil. De esta forma se obtuvo un polímero modificado con grupos azo en los anillos de la cadena polimérica. El producto fue soluble en solución acuosa básica y electroactiva. ^[171] La reacción propuesta se muestra en el **Esquema 15**.



Esquema 15. Reacción del ion diazonio con Poli(N-metilánilina).

Productos similares fueron obtenidos por copulación de otros iones diazonios en medio básico a baja temperatura. Zhang y col.^[172] observaron la reacción de una resina diazo con PANI con retención de los grupos azo y electroactividad.

En nuestro laboratorio también se mostró que la misma reacción puede ser hecha con la sal 4-ciano bencenodiazonio. El polímero modificado es soluble en solventes comunes, a diferencia de la PANI que es solo soluble en ácidos concentrados y en N-metilpirrolidona. Para corroborar que la reacción ocurre y los grupos azo están unidos al anillo, el polímero modificado fue tratado con ditionito de sodio. De esta manera, los azos unidos deben sufrir una degradación reductiva^[173] (**Esquema 16**). El espectro FTIR del producto revela casi una total desaparición de las bandas asignadas al grupo ciano, indicando que los azo existen en el polímero modificado. Adicionalmente, la solubilidad de los productos es tan baja como la PANI. El polímero modificado muestra una conductividad inferior a la de la PANI, probablemente debido a efectos electrónicos y/o estéricos del grupo sustituyente en la deslocalización electrónica. Sin embargo, los cambios son relativamente pequeños. El éxito de la síntesis de varias polianilinas modificadas, sugiere que el método es general y ha sido patentado.^[52]



Esquema 16. Degradación reductiva de los grupos azo unidos a la Polianilina.

III.4. APLICACIONES

Existe una gran cantidad de posibles aplicaciones de los polímeros conductores. A continuación se detallarán en los siguientes ítems en forma muy resumida alguno de éstos.

III.4.1. CAPACITORES

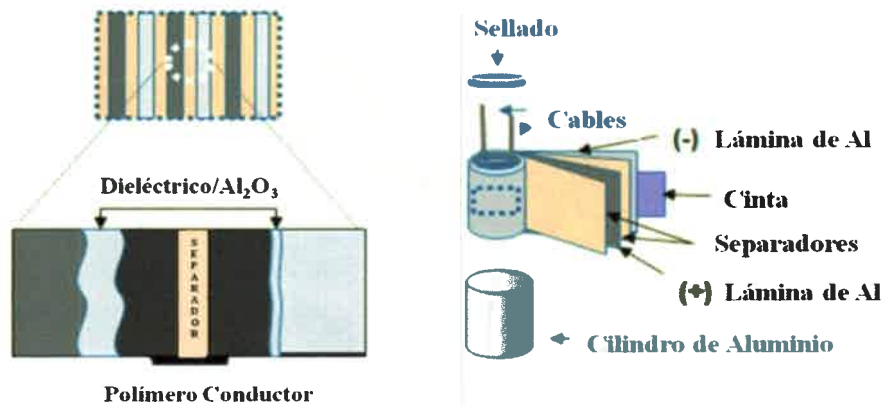
Desde el descubrimiento de la conductividad eléctrica del poliacetileno dopado por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger en 1977, una variedad de polímeros conductores y de aplicaciones para estos polímeros han sido desarrolladas. ^[14, 16] Hoy, 30 años después, los capacitores electrolíticos sólidos son unos de los principales mercados para los polímeros conductores.

Los capacitores son elementos fundamentales de los circuitos eléctricos que almacenan energía eléctrica en el orden de los microfaradios.

Los condensadores o capacitores electrolíticos deben su nombre a que el material dieléctrico que contienen es un electrolito. ^[174]

Los polímeros conductores forman el cátodo en capacitores electrolíticos sólido de polímeros (**Esquema 17**). Debido a la alta conductividad que estos poseen; los PC reemplazan a otros electrolitos sólidos como el MnO₂ (dióxido de manganeso) o el TCNQ (tetracianoquinodimetano), así como también electrolitos líquidos. La fuerza motriz para el reemplazo de los electrolitos tradicionales ha sido la significativa reducción de la resistencia eléctrica interna (ESR) de los capacitores electrolíticos de PC. ^[175]

Los requisitos generales para los PC en capacitores electrolíticos son altos. Especialmente la estabilidad térmica es un serio problema. La mayoría de los PC no son estables bajo condiciones atmosféricas, incluso a baja temperatura. El rendimiento de los PC ha sido mejorado significativamente en las últimas tres décadas para cumplir con los requisitos de los modernos capacitores electrolíticos sólidos. Inicialmente el desarrollo de poliacetilenos no fue lo suficientemente estables, por otra parte, polipirroles, ^[176-178] polianilinas ^[179, 180] y politiofenos ^[177, 181] fueron evaluados para la fabricación de estos capacitores.

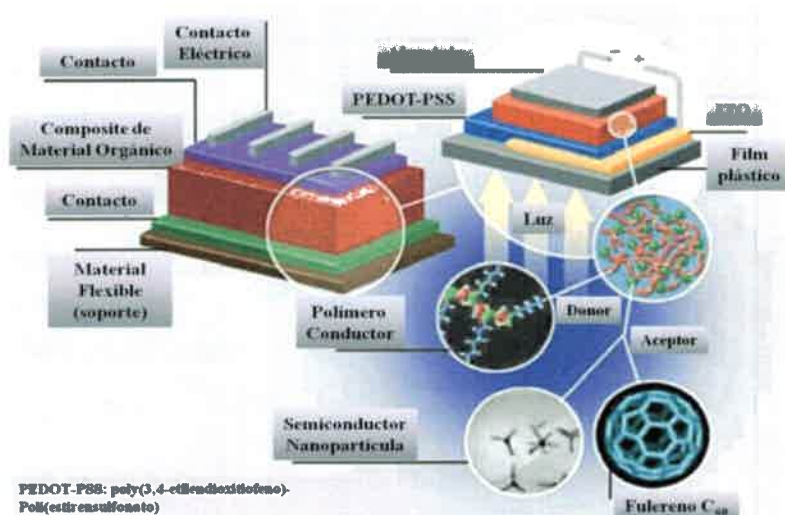


Esquema 17. Esquema de un capacitor electrolítico sólido, donde el electrolito contiene un polímero conductor. Adaptado de referencia 175.

III.4.2. DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

Los dispositivos optoelectrónicos son transductores eléctrico-a-ópticos u óptico-a-eléctricos, o instrumentos que utilizan tales dispositivos en su funcionamiento. Sus aplicaciones son muy extensas y variadas. Dentro de los dispositivos optoelectrónicos podemos señalar los Fotodetectores (detectan cambios de energía fotónica, transformándolos en energía eléctrica), LED / Diodos Laser (transforman energía eléctrica en energía lumínica), Optoacopladores (es un dispositivo de emisión y recepción que funciona como un interruptor excitado mediante la luz emitida por un diodo LED) y las Celdas Solares (transforman energía lumínica en eléctrica).^[182]

La literatura revela que las crecientes aplicaciones de los materiales de PPy, como de otros polímeros conductores, fue durante los últimos años. Particularmente en las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) (**Esquema 18**), para mejorar la eficiencia en la conversión de energía y también para reducir el costo de la celdas.



Esquema 18. Esquema de una celda solar, con un polímero conductor como donador de electrones.

Recientemente, el PPy sintetizado por polimerización electroquímica fue empleado como contraelectrodo en una DSSC. Tanto el electrodo de PPy como el de Pt mostraron un buen comportamiento catalítico en las DSSCs. ^[183] El *composite*, PPy/grafito en un ITO (óxido de indio – estaño) también mostró un favorable comportamiento catalítico para la reacción redox I_2/I^- . ^[184] La eficiencia de conversión de energía de la DSSCs basada en el colorante de rutenio (N719) con el *composite* PPy/grafito como contra electrodo alcanzó un 6,01% (irradiación AM 1,5) lo que representa un 92% de eficiencia en la conversión de energía de la DSSC con respecto al electrodo de Pt.

III.4.3. SENSORES

Se entiende como sensor a un dispositivo que consta de dos partes principales, i) un elemento sensible o activo, cuyas propiedades físicas o químicas cambian en presencia de aquello que se quiere detectar y ii) un elemento transductor, que convierte los cambios en las propiedades del elemento activo en una señal eléctrica.

Los polímeros conductores como polipirrol, polianilina, politiofeno y sus derivados, se han utilizados como la capa activa de sensores de gases desde principio de

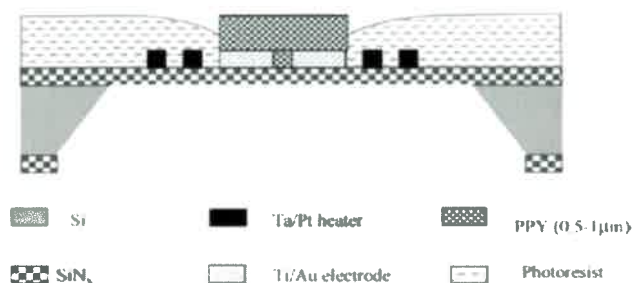
1980.^[185] En comparación con varios sensores comerciales disponibles comercialmente, basados usualmente en óxidos metálicos y que funcionan a altas temperaturas, los sensores hechos de polímeros conductores poseen mejores características. Tienen una alta sensibilidad y un tiempo de respuesta corto, sobre todo a temperatura ambiente. Los PC son fácilmente sintetizados, y sus cadenas pueden ser modificadas o copolimerizadas. Además, los PC tienen buenas propiedades mecánicas, que permiten una fácil fabricación de los sensores. Como resultado, la atención hacia los sensores fabricados con PC es cada vez mayor.^[186]

El polipirrol puede ser generado electroquímicamente y depositado en superficies conductoras. Esta técnica es útil para el desarrollo de varios tipos de sensores electroquímicos y biosensores. Diferentes tipos de biosensores se han reportado utilizando este polímero, i) sensores catalíticos basados en enzimas inmovilizadas;^[187] ii) inmunosensores basados en inmovilizar proteínas;^[188] iii) sensores de DNA basados en inmovilizar covalentemente y/o DNA simple hebra (ssDNA);^[189] iv) sensores de afinidad basados en una molécula impresa en el polímero.^[190] La versatilidad del PPy está determinada por: su biocompatibilidad, la capacidad de transducción de la energía que surge de la interacción analito y el sitio de reconocimiento del analito en una señal eléctrica que es fácilmente monitoreada, la capacidad para proteger electrodos de materiales de interferencias, la fácil deposición electroquímica en las superficies de diferentes electrodos. Actualmente, este polímero es una de las mejores herramientas para aplicaciones nanobiotecnológicas.^[191]

Películas de PPy, han sido usadas en sensores para detección de varios gases y compuestos orgánicos volátiles.^[97, 192-194] Electroodos interdigitados fueron recubiertos con películas delgadas de PPy para estudiar la detección de gases como el amoníaco. Se encontró que el PPy puro, cuando se le hace pasar un flujo de gas amoníaco, este aumenta repentinamente la corriente, la cual se reduce rápidamente cuando el flujo se detiene. Sin embargo, cuando el PPy está dopado con p-toluensulfonato (p-TS), ácido naftalensulfónico (NSA) y perclorato de litio (LiClO₄), la tendencia se invierte.^[195]

Se han diseñado y fabricado micro-sensores de gases sensibles a vapores de etanol. La deposición de cuatro diferentes films delgados de PPy como quimiorreceptores en micro-sensores de gases a través de procesos electroquímicos y oxidación química. La respuesta del micro-sensor depende del efecto de los aniones, del

espesor y de la superficie rugosa de los films de PPy y de la concentración de vapor de etanol (**Esquema 19**).^[196]



Esquema 19. Esquema de la sección transversal de la estructura del micro-sensor de gas de PPy. Adaptado de referencia 196.

III.4.4. APLICACIONES BIOMÉDICAS

El cuerpo humano es otro “dispositivo” en el que los polímeros conductores podrían desempeñar un papel importante en el futuro debido a su alta estabilidad y a su carácter inerte.

La síntesis y morfología del polipirrol con estructuras jerárquicas a escalas nanoscópicas y macroscópicas se han logrado mediante el uso de arquitecturas organizadas jerárquicamente de biominerales. Se ha adoptado los biominerales, como una espina de erizo de mar y la capa de nácar, que tienen una estructura jerárquica basada en mesocristales de CaCO_3 (carbonato de calcio) como materiales modelos para la síntesis de un polímero orgánico. Una espina de erizo de mar llevó a la formación de estructuras esponjas macroscópicas de PPy, que consisten en nanoláminas con espesores menores a los 100 nm con el interior en forma de mosaicos de nanopartículas (**Figura 23**). Las morfologías de las resultantes arquitecturas jerárquicas pueden ser cambiadas por la modificación estructural del biomineral original con tratamientos químicos y térmicos. En el otro caso, la capa de nácar proporciona nanoláminas porosas de PPy, que constan de nanopartículas. Los espacios intermedios en las estructuras de los

mesocristales de los biominerales, son utilizados para la introducción y polimerización de los monómeros, conducen a la formación de la arquitectura jerárquica del polímero. Estos resultados muestran que los materiales orgánicos con morfologías complejas a nanoescala, se pueden sintetizar mediante el uso de biominerales. ^[197]

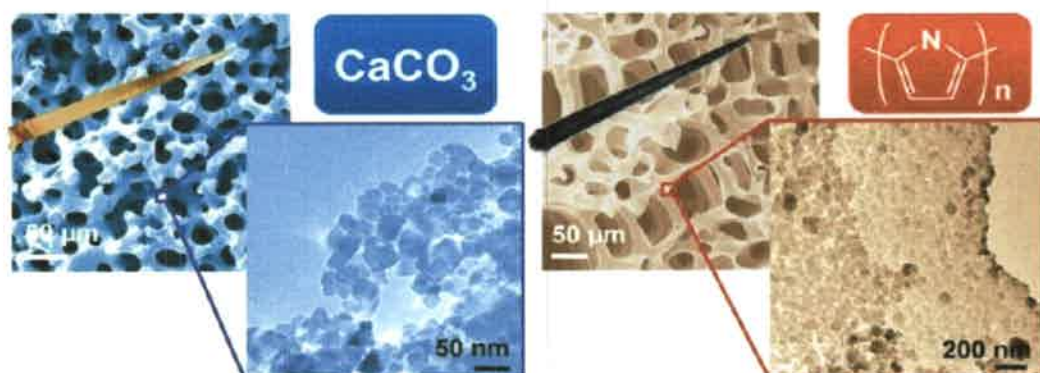


Figura 23. Estructuras jerárquicas de un biomineral (CaCO_3) con las estructuras jerárquicas obtenidas con el PPy. Adaptada de referencia 197.

Por otro lado, el PPy fue mezclado con alginato para investigar sus potenciales aplicaciones en ingeniería de tejidos. Estos estudios mostraron que incrementando el contenido de polipirrol altera la morfología estructural macroscópica del molde (*scaffold*) de la mezcla, pero no se ve alterada la conductividad de la mezcla del polímero con el alginato, la cual fue de 10^{-2} S/cm^2 . La proliferación de las células endoteliales de la vena umbilical humana fue dependiente de la concentración de PPy, con 0,025% v/v de PPy se obtuvieron los mejores resultados. Los resultados de este estudio muestran el potencial beneficio clínico del uso de esta mezcla de PPy/Alginato como un *scaffold* inyectables para reparar el tejido muscular del corazón después de un infarto del miocardio. ^[198]





CAPÍTULO IV

MATERIALES Y

MÉTODOS



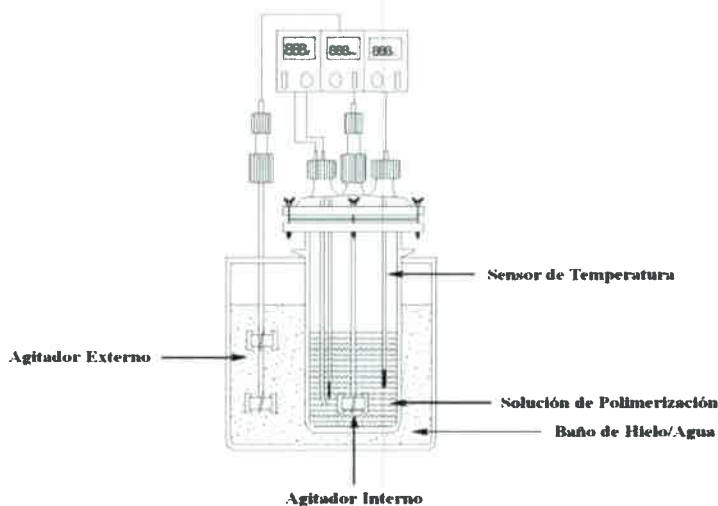
IV-MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1.1. SÍNTESIS

IV.1.1.1. Síntesis Masiva de Polipirrol

La preparación de los polímeros se realizó en un reactor de vidrio de 1 litro de capacidad (**Esquema 20**) termostatzado por un baño de hielo/agua. El diseño del reactor asegura la reproducibilidad de las condiciones térmicas y de agitación durante y entre polimerizaciones.



Esquema 20. Esquema del reactor de polimerización.

El pirrol (Fluka) fue destilado al vacío y almacenado a 4°C fuera del alcance de la luz para evitar oxidaciones, previo a su utilización. Se usó persulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS) (Cicarelli) como agente oxidante.

El procedimiento de síntesis de PPy se realizó de la siguiente manera: el pirrol (0,1 moles) se agregó a 1 L de solución de ácido clorhídrico (HCl) 1 M en el recipiente del reactor de polimerización. Al reactor, inmerso en un baño de hielo-agua, se le incorporó un agitador y la solución fue agitada vigorosamente. Cuando la temperatura se estabilizó en 0 °C, se agregó 0,1 M de APS (equimolar a pirrol) (0,1 moles), disuelto en 100 mL de agua bidestilada y enfriado a la misma temperatura que el monómero. La temperatura se registró con una termocupla marca DigiSense (ColePalmer). La reacción se llevó a cabo a 0°C durante 2 horas, el contenido del reactor se filtró al vacío. El filtrado se lavó con HCl 1M, posteriormente con 1 L de agua bidestilada. El polvo negro resultante se secó utilizando vacío durante 48 horas.

IV.1.1.2. Síntesis Masiva de Polianilina

La síntesis de PANI fue realizada de la siguiente forma: el monómero de anilina (Anedra) (0,1 moles) fue disuelto en 1 L de una solución 1 M HCl en el reactor de polimerización. Al reactor, inmerso en un baño de hielo/agua, se le incorporó un agitador y la solución fue agitada vigorosamente. Cuando la temperatura se estabilizó en 0 °C, fueron agregados 0,1 moles de persulfato de amonio (equimolar a pirrol) disuelto en 50 mL de agua bidestilada y enfriado a la misma temperatura que el monómero. La temperatura fue registrada mediante el uso de una termocupla marca Digi-Sense (ColePalmer). Cuando el sistema se estabilizó a la temperatura inicial, la agitación fue interrumpida y el contenido del reactor se filtró utilizando vacío. El filtrado fue lavado con una solución 1 M HCl, posteriormente con 1 L de agua bidestilada y fue colocado en 250 mL de solución 0.1 M hidróxido de amonio (NH₄OH) para transformar al polímero en su forma base. Después de 48hs. de agitación constante, el polímero fue nuevamente filtrado, lavado con 1 L de solución 0.1 M NH₄OH y secados en estufa bajo vacío durante 48hs.

IV.1.1.3. Síntesis Masiva de Poli(N-metilpirrol)

La síntesis de Poli(N-metilpirrol) (PNMePy) se realizó en el mismo reactor que se utilizó para la síntesis masiva de PPy y PANI.

El monómero N-metilpirrol (Fluka) (0,1 moles) se colocó en 1 L de una solución 1 M de HCl en el reactor de polimerización, se agregaron 0,1 moles de APS (relación equimolar al monómero), disuelto en 100 mL de agua bidestilada. Luego se procedió de la misma forma que para la síntesis de PPy masivo. Después que la reacción tuvo lugar el polímero fue extraído, lavado con HCl 1 M, posteriormente con agua bidestilada y luego se secó utilizando vacío durante 48 horas.

IV.1.1.4. Síntesis de Polipirrol, Polianilina y Poli(N-metilpirrol) sobre películas de Polietileno y Polipropileno

Para la síntesis de PPy, PANI y PNMePy sobre películas de polietileno (PE) y polipropileno (PP) se procedió de la siguiente manera, el PE y el PP fueron previamente tratados con una mezcla sulfocrómica durante 5 minutos, para producir una oxidación superficial de la película y de esta forma aumentar la hidrofiliidad de su superficie, favoreciendo la adhesión del polímero. La mezcla sulfocrómica fue preparada disolviendo 0,05 moles de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en 500 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. ^[199]

El pirrol, (0,1 moles) se colocó en 1 L de una solución 1 M de ácido clorhídrico HCl en el reactor de polimerización, en el cual fueron sumergidas las películas de PE y PP tratadas. Al reactor, inmerso en un baño de hielo/agua, se le incorporó un agitador y la solución fue agitada vigorosamente. Cuando la temperatura se estabilizó en 0 °C, se agregó 0,1 M de APS, 0,1 moles, disuelto en 100 mL de agua bidestilada y enfriado a la misma temperatura que el monómero. Luego de 2 horas las películas fueron extraídas, lavadas con HCl 1 M, posteriormente con agua bidestilada y luego se secaron con nitrógeno.

El monómero de anilina (0,1 moles) fue colocado en 1 L de una solución 1 M HCl en el reactor de polimerización, en el cual fueron sumergidas las películas de PE y PP previamente tratadas. Al reactor, inmerso en un baño de hielo, se le incorporó un agitador y la solución fue agitada vigorosamente. Cuando la temperatura se estabilizó en 0 °C, fue agregado 1 mol de APS, disueltos en 50 mL de agua bidestilada, y enfriado a la misma temperatura que el monómero. Cuando el sistema se estabilizó a la temperatura inicial, la agitación fue interrumpida y las películas de PE y PP fueron

extraídas, lavadas con una solución 1 M HCl, luego con agua bidestilada y posteriormente se secaron con nitrógeno.^[30]

La síntesis de Poli(N-metilpirrol) (PNMePy) sobre películas de PE y PP se realizó en el mismo reactor que se utilizó para la síntesis masiva de los polímeros. El monómero N-metilpirrol (0,1 moles) se colocó en 1 L de una solución 1 M de HCl en el reactor de polimerización, en el cual fueron sumergidas las películas de PE y PP, y se agregaron 0,1 moles de APS, disuelto en 100 mL de agua bidestilada. Luego se procedió de la misma forma que para la síntesis de PNMePy masivo. Después que la reacción se llevó a cabo, las películas fueron extraídas, lavadas con HCl 1 M, posteriormente con agua bidestilada y luego se secaron con nitrógeno.

IV.1.1.5. Síntesis electroquímica del Polipirrol

Para la síntesis electroquímica de PPy^[200] se empleó voltametría cíclica (CV), la misma se realizó sobre un electrodo de platino. Se realizaron 5 ciclos entre 0,2 y 0,9 V versus un electrodo de hidrógeno (ERH) y un contra electrodo de platino, empleando una velocidad de barrido de 20 mV/s a partir de una solución 0,1 M de pirrol preparada en HClO₄ (ácido perclórico) 1M. La película sintetizada fue lavada con solución de HClO₄ durante aproximadamente 1 hora, para eliminar restos de pirrol.

IV.1.2. REDUCCIÓN QUÍMICA DEL POLIPIRROL

Se prepararon soluciones de distintos agentes reductores:

- i. Ácido Ascórbico (**Figura 24a**), 0,1 M y 1 M, para ellos se pesó 0,44 g (0,0025 moles) y 4,4 g (0,025 moles) respectivamente y se las llevó a cada una a 25 mL con agua bidestilada.
- ii. Ditionito de Sodio (Na₂S₂O₄) 0,1 M y 1 M, se pesó 0,43 g (0,0025 moles) y 4,3 g (0,025 moles) respectivamente y se las llevó a un volumen 25 mL con agua bidestilada.
- iii. Borohidruro de Sodio (NaBH₄) 0,1 M y 1 M, pesando 0,09 g (0,0025 moles) para la solución 0,1 M y 0,946 g (0,025 moles) para la 1 M a 25 mL con agua bidestilada.

- iv. Fenilhidrazina (**Figura 24b**), 0,1 M y 1 M, para esta solución se tomaron 0,5 mL (0,0025 moles) y 4,9 mL (0,025 moles) respectivamente y se llevaron a un volumen final de 50 mL con agua bidestilada.
- v. Hidracina, (**Figura 24c**), 0,1 M y 1 M, para la primera solución se tomó 0,25 mL (0,0025 moles) de hidracina y para la segunda 2,5 mL (0,025 moles) y se las llevó a un volumen de 50 mL con agua.

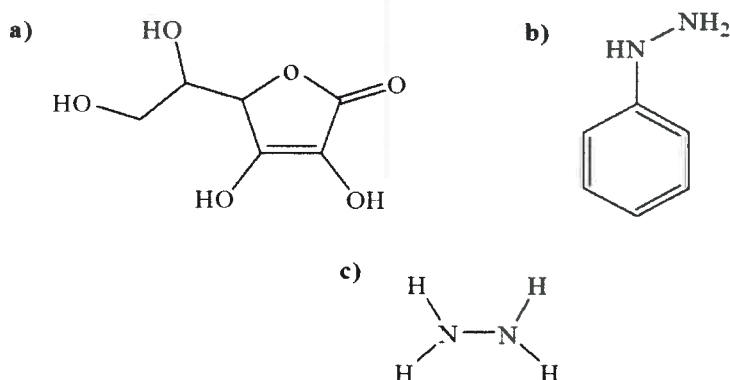


Figura 24. Estructuras de los agentes reductores; a) ácido ascórbico, b) fenilhidrazina y c) hidracina.

Las películas de PE y PP, con el PPy depositado se sumergieron en las distintas soluciones, durante diferentes tiempos, 10 minutos, 1 hora y 24 horas y luego se secaron con nitrógeno, para su posterior caracterización.

IV.1.3. EQUILIBRIO DE PROTONACIÓN DEL POLIPIRROL

Para observar como se comporta el PPy a distintos pH, se utilizaron diferentes buffers, abarcando un rango de pH de 1-10.

Las soluciones reguladores que se utilizaron fueron se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Soluciones Buffer.

pH	Buffer
1	HCl/KCl (Ácido Clorhídrico / Cloruro)*
2	HCl/KCl (Ácido Clorhídrico / Cloruro)*
3	HAc/Ac ⁻ (Buffer Acetato)*
4	HAc/Ac ⁻ (Buffer Acetato)*
5	HAc/Ac ⁻ (Buffer Acetato)*
6	PBS (Buffer Fosfato Salino)*
7	PBS (Buffer Fosfato Salino)*
8	PBS (Buffer Fosfato Salino)*
9	TRIS (Tris(hidroximetil)aminometano)*
10	NH ₄ Cl/NH ₄ OH (Amonio / Amoníaco)*

* Datos extraídos del libro *Análisis Químico Cuantitativo*.^[199]

Las películas de PPy Y PNMePy depositadas en PE y PP se dejaron durante 24 horas en cada buffer, transcurrido este tiempo se extrajeron y luego se secaron utilizando nitrógeno, para su posterior caracterización.

IV.1.4. MEDIDA DEL VALOR DE pKa DEL POLIPIRROL

Para la medida del pKa del PPy, se sumergieron las películas de PPy, depositadas tanto en PE como en PP, en soluciones con distintos valores de pH. Se usó buffer Britton-Robinson para preparar cada solución y se ajustó el pH con hidróxido de sodio (NaOH). El mismo es un buffer universal usado en un rango de pH de 2 a 12. Dicho buffer consiste en una mezcla de ácidos en una proporción 1:1:1. Para preparar el buffer se pesó 2,4 g (0,04 moles) de ácido bórico (H₃BO₃), se adicionó 2,3 mL (0,04 moles) de ácido acético (CH₃COOH) y 2,8 mL (0,04 moles) de ácido fosfórico (H₃PO₄), y se llevó a un volumen final de 1 L con agua bidestilada. Los pH fueron ajustados con NaOH 0,2 M. El rango de pH con el que se trabajó fue de 4 a 8.

Los films se dejaron en cada solución 2 horas luego se lavaron con etanol y se los secó con nitrógeno para luego ser caracterizados.

IV.1.5. MODIFICACIÓN DE LA MOJABILIDAD DEL POLIPIRROL POR PROTONACIÓN CON DIFERENTES DOPANTES

Para esta experiencia los dopantes seleccionados fueron: Ácido canforsulfónico (ACS), Ácido dodecilsulfónico (DBSA) y C8, **Figura 25**. Este último es un éster sintetizado a partir de 1g de ácido 2-sulfobenczoico anhidro ($C_7H_4O_4S$) más 1 mL de 1-octanol ($C_8H_{18}O$); esta síntesis es asistida por microondas.

Las distintas soluciones se prepararon en dos solventes distintos Metanol (MeOH) y Agua bidestilada (H_2O). Para el ACS se pesaron 0,04 g ($2 \cdot 10^{-4}$ moles) y se los llevó a 10 mL de solvente, para el DBSA y C8 0,05 g ($2 \cdot 10^{-4}$ moles) y se los llevó a 10 mL de solvente.

Primero, se dejaron los films de PPy en solución de NaOH 0,1 M, por el lapso de 1 hora. Luego se lavaron los films con agua bidestilada. Posteriormente se sumergieron los films en cada dopante, durante 1 y 24 hs, las películas se secaron con nitrógeno y luego se realizaron las medidas correspondientes.

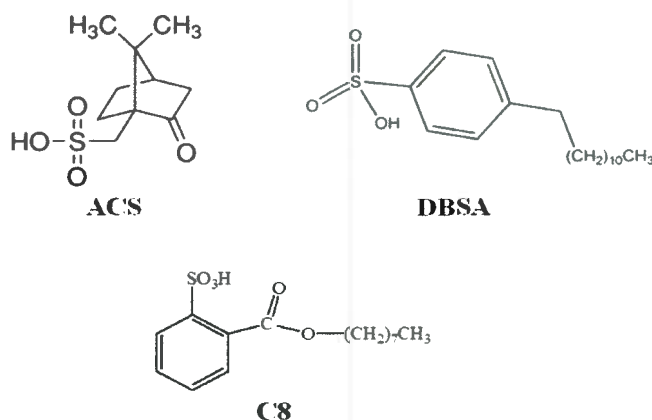


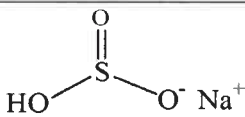
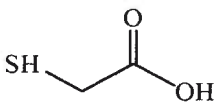
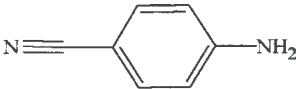
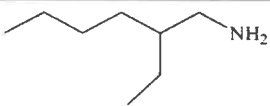
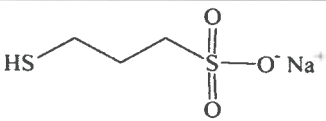
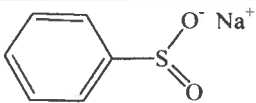
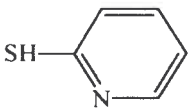
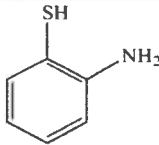
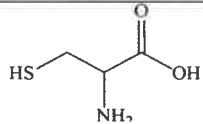
Figura 25. Estructuras de los dopantes utilizados.


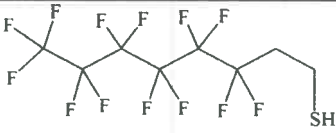
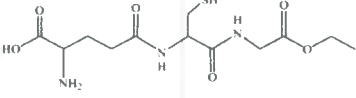
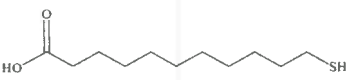
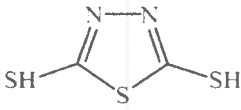
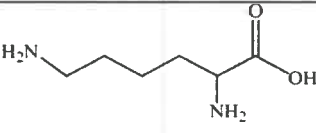
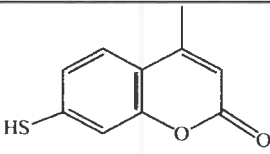
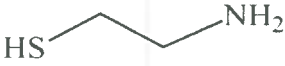
IV.1.6. POST-MODIFICACIÓN DE LOS FILMS DE PPy Y PANI

Para modificar el polímero se utilizaron reacciones de adición nucleofílica aromática con distintos nucleófilos. ^[158, 164, 168] Se realizaron las modificaciones a las

películas de PPy y PANI depositadas sobre PE y PP, para ellos se hicieron distintas soluciones con diferentes nucleófilos (**Tabla 2**).

Tabla 2. Nucleófilos utilizados para las modificaciones.

Nomenclatura	Estructura	Preparación
Bisulfito de Sodio (BIS)		Solución 3 M. 0,13 moles de BIS, V _f = 25 mL Agua Bidestilada
Ácido Tioglicólico (TIO)		Solución 0,1 M. 0,0025 moles de TIO, V _f = 25 mL Alcohol Etilico
4-Aminobenzonitrilo (p-Cianoanilina) (CIANO)		Solución 0,5 M. 0,013 moles de CIANO, V _f = 25 mL Alcohol Etilico
2-Etilhexilamina (EHA)		Solución 0,5 M. 0,0125 moles de EHA, V _f = 25 mL Alcohol Etilico
3-Mercapto-1-propansulfonato de sodio (MPP)		Solución 0,1 M. 0,005 moles de MPP, V _f = 50 mL Agua Bidestilada
Bencensulfonato de sodio (BS)		Solución 0,5 M. 0,012 moles de BS, V _f = 25 mL Agua Bidestilada
2-Mercaptopiridina (MPI)		Solución 0,5 M. 0,012 moles de MPI, V _f = 25 mL Alcohol Etilico
2-Aminotiofenol (ATF)		Solución 0,5 M. 0,012 moles de ATF, V _f = 25 mL Alcohol Etilico + 2 mL de HCL 1M
Cisteína (CYS)		Solución 0,5 M. 0,012 moles de CYS, V _f = 25 mL HCl 0,1 M

Dodecanotiol (DOT)		Solución 1 M. 0,025 moles de DOT, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecofluor-1-octanol (FFOT)		Solución 0,1 M. 0,0025 moles de FFOT, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico
Glutación reducido (GTT)		Solución 0,1 M. 0,0025 moles de GTT, $V_f = 25$ mL Agua Bidestilada
11-Mercaptoundecanóico (MUD)		Solución 0,1 M. 0,0025 moles de MUD, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico
2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadazol (DTZ)		Solución 0,1 M. 0,0025 moles de DTZ, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico
Lisina (LYS)		Solución 0,1 M. 0,0025 moles de LYS, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico
7-Mercapto-4-metilcumarina (CUM)		Solución 0,01 M. 0,0025 moles de CUM, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico
Cisteamina (CIA)		Solución 0,01 M. 0,0025 moles de CIA, $V_f = 25$ mL Alcohol Etilico

Una vez hechas las diferentes soluciones, se procedió a realizar la reacción con las películas de PPy y PANI, ésta se llevó a cabo en un equipo de reflujo (**Figura 26**), se colocó en un balón 10 mL de una de las soluciones descriptas anteriormente y se agregaron las películas con polímero.

La temperatura del baño se dejó constante a 60 °C, durante 2 horas, luego se extrajeron las películas, se las lavó con el EtOH y Agua Bidestilada (de acuerdo con el solvente que fueron preparadas las soluciones) y se las secó con nitrógeno.

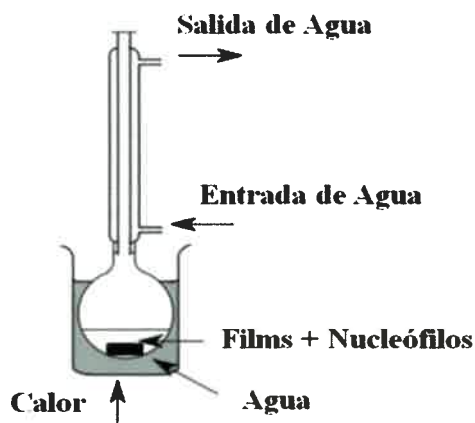


Figura 26. Equipo de reflujo.

También se caracterizaron las modificaciones a cuatro pH diferentes, pH 1 (HCl = 0,1 M), pH 4 (Buffer Acetato), pH 7 (Buffer Fosfato Salino) y pH 11 (NaOH 10^{-3} M). Para ello, a cada films se los dejó sumergido en soluciones de distintos pH, todas las medidas se tomaron a 1 hora y 24 horas de estar sumergidos en las diferentes soluciones.

IV.1.7. POST-MODIFICACIÓN CON DOS NUCLEÓFILOS EN LA MISMA CADENA

Para este ensayo se modificaron los films con dos nucleófilos simultáneamente, para ello se agregó 5 mL de cada uno de los nucleófilos en un balón junto con las películas de PPy, la modificación se realizó en un equipo de reflujo, como se mostró en la **Figura 26**, y se dejó reaccionar los nucleófilos con los films durante 2 hs a 60 °C. Luego se lavaron los films con alcohol etílico y se los secó con nitrógeno. Los compuestos seleccionados se muestran en **Figura 27**.

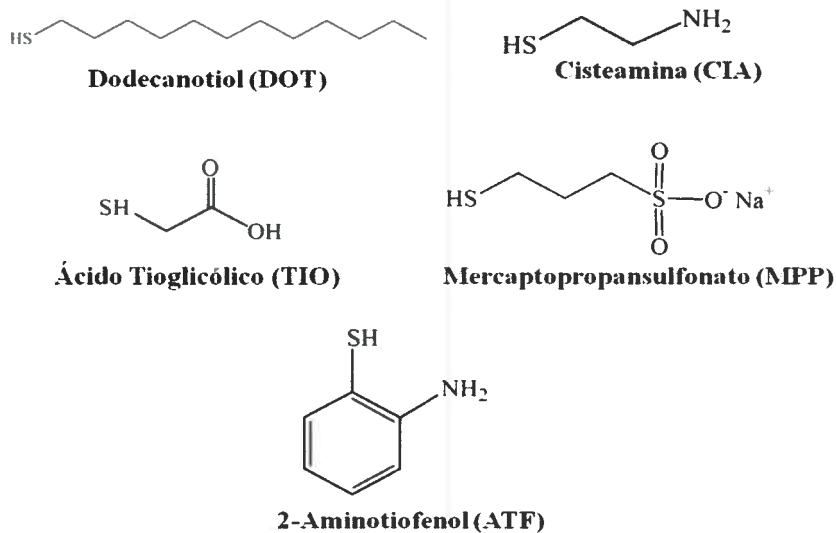


Figura 27. Estructura de los nucleófilos.

Las diferentes combinaciones que se realizaron se presentan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Combinación de dos nucleófilos.

	DOT	MPP	TIO	CIA	ATF
DOT	DOT	DOT-MPP	DOT-TIO	DOT-CIA	DOT-ATF
MPP	MPP-DOT	MPP	MPP-TIO	MPP-CIA	MPP-ATF
TIO	TIO-DOT	TIO-MPP	TIO	TIO-CIA	TIO-ATF
CIA	CIA-DOT	CIA-MPP	CIA-TIO	CIA	CIA-ATF
ATF	ATF-DOT	ATF-MPP	ATF-TIO	ATF-CIA	ATF

IV.1.8. POST-MODIFICACIÓN DEL POLIPIRROL ELECTROPOLIMERIZADO

Para la reacción de post-modificación de las películas de PPy electropolimerizado, se utilizaron como nucleófilos, el mercaptopropansulfonato (MPP) y el 11-mercaptopropilundecanoico (MUD) (**Figura 28**).

Luego de haber sido sintetizado electroquímicamente el PPy, se colocó el electrodo en un tubo de ensayo el cual contenía una solución de MPP o MUD 0,1M, el

tubo se colocó a baño maría a una temperatura de 60°C durante 2 horas. Luego se lavó el electrodo con EtOH y se midieron los voltagramas cíclicos para cada modificación.

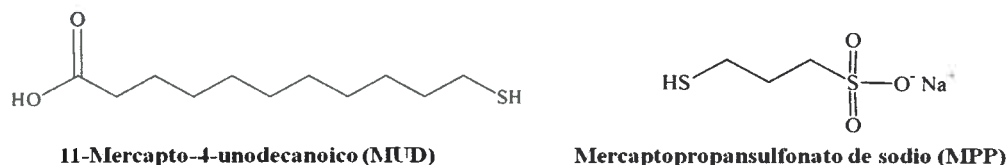


Figura 28. Estructura de los nucleófilos seleccionados.

IV.1.9. POST-MODIFICACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS

Para la modificación asistida por microondas, específicamente, se eligieron nucleófilos que reaccionan por métodos clásicos como el mercaptopropansulfonato (MPP) y otros muy débiles como la p-nitroanilina (PNA), el ácido p-aminobenzoico (PAB) y el dodecanol (DDC) (**Figura 29**), que no reaccionan por otros métodos.

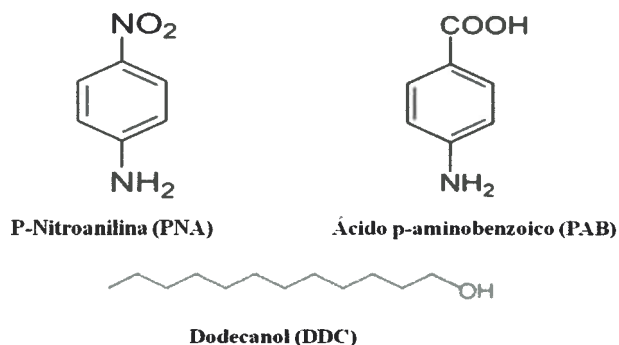


Figura 29. Estructuras de los nucleófilos.

En un tubo se adicionó 10 mL de la solución con el nucleófilo y los films de PPy. Para la solución de PNA 0,1 M se pesó 0,34 g (0,0025 moles) de la p-nitroanilina y se llevó a un volumen final de 25 mL con agua bidestilada, para el ácido p-aminobenzoico 0,1 M se pesó 0,34 g (0,0025 moles) de PAB a un volumen final de 25 mL con agua

bidestilada y el dodecanol 0,1 M se preparó pesando 0,46 g (0,0025 moles) DDC y se lo llevó a 25 mL con EtOH. Las medidas fueron seguidas a través de espectroscopia FTIR y UV-Vis, cada 30 segundos hasta un tiempo máximo de 150 segundos. Luego se midió ángulo de contacto y conductividad.

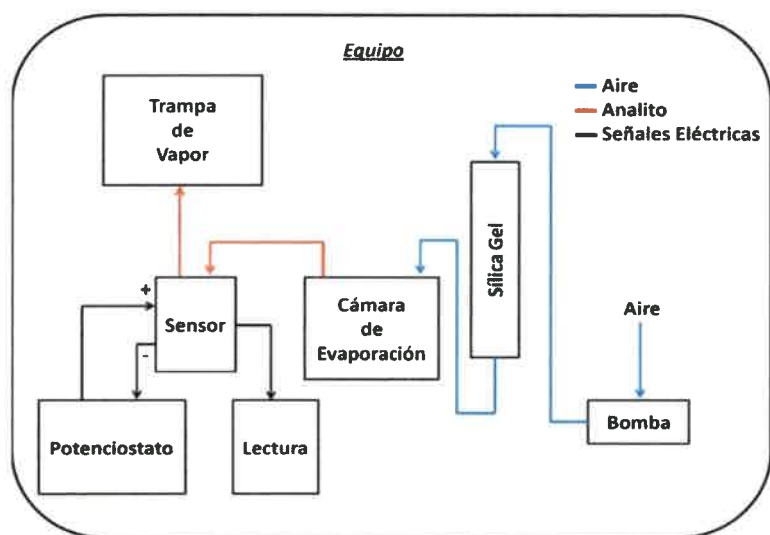
Las reacciones realizadas con irradiación de microondas fueron llevadas a cabo en un horno a microondas doméstico marca “Tyrrell” (700W - 2,45GHz), en tubos de ensayo de vidrio. Como estos microondas carecen de sistema con un sistema de circulación de aire para el control de la temperatura, fue necesario diseñar un procedimiento para controlar la temperatura del medio de reacción. Ya que los reactivos que se usaron son volátiles, que se pierden por evaporación cuando el medio de reacción se calienta. Para ello se empleó un baño de ciclohexano congelado (**Figura 30**), para disipar el calor de reacción. Se eligió particularmente ciclohexano como medio para disipar el calor generado por efecto de la irradiación con microonda durante la reacción por varios motivos. Principalmente se necesita una sustancia transparente a las microondas, ya que el objetivo es que la irradiación alcance al medio de reacción, por lo que el compuesto empleado debe ser no polar. Además, lo que se necesita es la disipación del calor mantenido en el medio de reacción en estado líquido, por lo que es importante que el baño de enfriamiento no alcance temperaturas extremadamente bajas. En este sentido el ciclohexano es muy útil porque su punto de fusión es de 6,67 °C, con lo cual es posible también solidificar ciclohexano con cualquier equipo de refrigeración.



Figura 30. Sistema de enfriamiento.

IV.1.10. SISTEMA DE DETECCIÓN. SENSORES GASEOSOS

Para esta prueba de concepto, el sistema de detección que se utilizó consta principalmente de dos partes: i) el sistema de evaporación, donde el solvente es evaporado mediante el burbujeo de aire seco dentro de la fase líquida (solvente), el sistema opera por transferencia de masa de una fase a la otra debido a un gradiente de concentración entre ambas fases. El dispositivo físico consta de una bomba de diafragma que impulsa un flujo de aire a través del sistema y la ya mencionada cámara donde tiene lugar el proceso de evaporación. El aire se seca con una columna de sílica gel para evitar interferencias del agua y ii) el sistema de sensado consta de un dispositivo conformado por el polímero modificado soportado sobre una tela adecuadamente seleccionada. La tela es conectada con dos electrodos metálicos de cobre y se aplica una diferencia de potencial aplicada por un potenciostato externo, el cual también está encargado de medir la corriente que circula a través de dicho dispositivo. El cociente de la corriente y la diferencia de potencial es la señal de interés para estudiar las respuestas que genera los diferentes polímeros frente a los diferentes solventes. En el **Esquema 21** se muestra un esquema del sistema de detección.



Esquema 21. Esquema del sistema de detección de gases.

IV.1.11. CRECIMIENTO DE CRISTALES DE CARBONATO DE CALCIO. MÉTODO DE DIFUSIÓN GASEOSA

La cristalización del carbonato de calcio (CaCO_3) se basó en el método de difusión gaseosa. [201-203] La cristalización a partir de este método se llevó a cabo durante 24 hs, y el pH se fijó utilizando buffer TRIS. Este método consiste en una cápsula de petri la cual tiene un orificio central en la parte inferior, la cual está pegada a un recipiente cilíndrico de plástico (**Figura 31**). Dentro de la cámara se coloca 35 μL de una solución 0,2 M de cloruro de calcio (CaCl_2) en 0,2 M de buffer TRIS. El recipiente cilíndrico contiene 3 mL de una solución de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) 0,025 M. Todos los experimentos se llevaron a cabo dentro de la cápsula de petri, donde se colocan los films con el polímero depositado, a temperatura ambiente durante 24 horas.

La cristalización del CaCO_3 resulta de la difusión de vapor de CO_2 en la solución del CaCl_2 . Luego los cristales de CaCO_3 se lavan con agua bidestilada y son secados a temperatura ambiente y caracterizados.

La morfología de los cristales obtenidos se observaron por microscopía óptica, utilizando un microscopio óptico binocular ARCANO XYZ131.

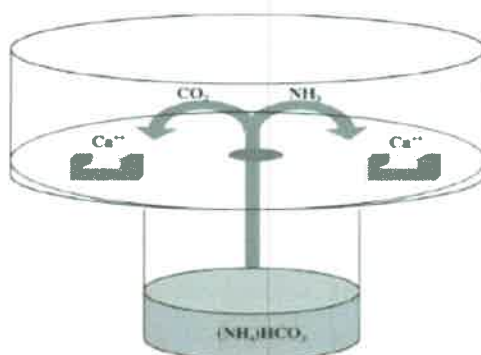


Figura 31. Disposición experimental para el método de difusión gaseosa.

IV.2. TÉCNICAS UTILIZADAS

IV.2.1. TÉCNICAS DE EXPLORACIÓN RÁPIDA Y EFICIENTE DE PROPIEDADES (HTS)

IV.2.1.1. HTS DE SOLUBILIDAD

Se diseñó un procedimiento de exploración rápida de alta eficiencia (HTS) para probar: i) la solubilidad del PPy depositado en los films de PE o PP y en polvo, en distintos solventes y ii) la capacidad de diferentes surfactantes para solubilizar al PPy en un *pool* de solventes, el cual consiste en depositar el PPy sobre películas de PE y PP, introducirlas en una solución del surfactante en el solvente elegido.

Para realizar las medidas de solubilidad se seleccionaron distintos solventes o mezcla de solventes de forma de abarcar un amplio rango de polaridades, los solventes utilizados fueron: cloroformo, tetracloruro de carbono, m-cresol, dicloroacético, cloruro de metileno, dimetilformamida, N-metilpirrolidona y dimetilsulfóxido.

Las películas de PPy fueron sumergidas en cada uno de estos solventes, luego de 1 hora y a las 24 horas, se realizó una inspección visual de la decoloración de las películas o bien la coloración del solvente en el que estaban inmersas. Para tal fin los resultados se discutirán de la siguiente manera soluciones al 1% P/V (muy soluble), 0.1 % P/V (soluble), menos de 0.1 % P/V (poco soluble) de cada polímero modificado en cada uno de estos solventes.

Por otra parte, se realizó un ensayo de solubilidad con distintos solventes y se seleccionaron diferentes dopantes para observar la solubilidad de las películas de PPy. Para realizar esta experiencia se seleccionaron los siguientes dopantes, ácido fenilsulfónico (PSA), ácido p-toluensulfónico (PTSA), ácido 2-acrilamida-2-metilpropansulfónico (AMPS), ácido conforsulfónico (ACS) y ácido dodecibencensulfónico (DBSA) (**Figura 32**).

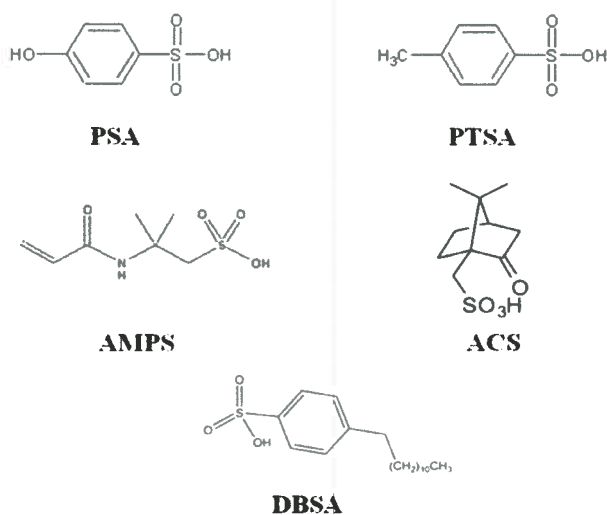


Figura 32. Estructura química de los dopantes.

Por otra parte, se realizaron las pruebas de solubilidad a los diferentes polipirroles modificados. Las películas con polipirroles modificados se dividieron en dos grupos, y de acuerdo a las características del grupo funcional que presentan los nucleófilos se probaron en medios ácidos o medios básicos. En todos los casos se probó primero en H₂O.

- i. Medio ácido:
 - HCl/H₂O
 - HCl/MeOH
 - Ácido Fórmico
 - Ácido acético glacial
 - Ácido dicloroacético
- ii. Medio básico:
 - NH₃/H₂O
 - NH₃/MeOH
 - Dimetilformamida
 - N-metilpirrolidona
 - Piridina

IV.2.1.2. HTS DE CONDUCTIVIDAD

La conductividad de un film puede determinarse a partir de la ley de Ohm la cual dice que la resistencia (R) es directamente proporcional a la distancia entre dos puntos (L) y a la resistividad del material (ρ), e inversamente proporcional al área (A) ($A = e \cdot a$) espesor de la película (e) y el ancho de la misma (a) (**Ecuación 3**).

$$R = \rho L / A \quad \text{Ecuación 3.}$$

El espesor de las películas de PPy (**Figura 33**), se determinó mediante *Scanning Electron Microscope* (SEM), equipado con cañón de emisión de campo (FEI Strata DB 235) a un voltaje de 5 kV. Para análisis de cortes, a estación de doble haz (FEI Strata DB 235) se usó un haz de electrones para imagen y deposición de Pt y un haz enfocado de iones (Ga) para erosión de la muestra. La espectrometría de rayos X (EDX) fue realizada a un voltaje de 5 kV.



Figura 33. Fotografía de película de PPy sobre PE.

A los films se les dibujó una línea con pintura de plata a una distancia conocida, de forma de poder utilizar las líneas conductoras como contactos para realizar la medición de la resistencia. Posteriormente se midió la resistencia con un multímetro marca HP model 34401A. Para calcular la conductividad se midió la distancia entre los dos contactos realizados con la pintura de plata (L) y el área (A) se calculó a partir del

ancho (a) y del espesor (e). La conductividad se calculó según: $\sigma = 1/\rho$, donde σ es la conductividad y ρ la resistividad.

IV.2.1.3. HTS DE MEDIDA DEL ÁNGULO DE CONTACTO

Las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de una superficie (mojabilidad) pueden ser caracterizadas por el ángulo de contacto estático, o simplemente por el ángulo de contacto, formado entre una gota de agua y la superficie.

El ángulo de contacto es el ángulo (θ_0) medido dentro del líquido, entre la superficie sólida y el plano tangente a la superficie del líquido en la línea de intersección (Figura 34).^[204]

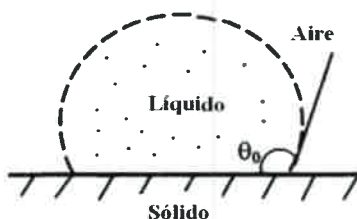
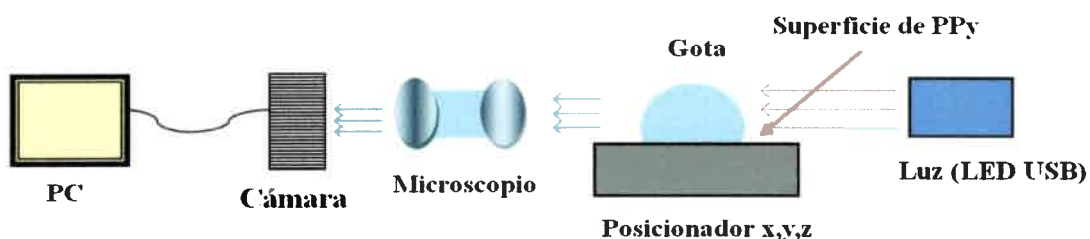


Figura 34. Ángulo de contacto de una gota de líquido en una superficie sólida.

Para la medición del ángulo de contacto de las películas de PPy y PANI, la muestra se colocó sobre un posicionador x,y,z, el cual permite mover la muestra en los tres ejes cartesianos, y con una microjeringa es posible colocar gotas de líquido de un volumen conocido en sitios predeterminados de la superficie (Esquema 22). El líquido utilizado fue agua bidestilada. La hidrofobicidad de la superficie determinará la extensión de la gota en la superficie. Se realiza el análisis de la gota mediante la utilización de un microscopio marca Intel Play QX3 que cuenta con un objetivo de 60X y las fotografías registradas por el microscopio fueron analizadas mediante el software DROP ANALYSIS.^[205]



Esquema 22. Esquema del sistema de medida de ángulo de contacto.

IV.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).

Las medidas espectroscópicas UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8452A. Los espectros de las películas de PPy y PANI depositadas en PE y PP, se realizaron por transmisión y fueron medidas contra un blanco de aire.

IV.2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se realizaron mediciones de FTIR de los polímeros depositados sobre las películas de PE y PP.

Para los espectros por transmisión en pastillas se mezcló cada muestra con bromuro de potasio (KBr), esta mezcla se molió en mortero de ágata. La pastilla se realizó bajo presión de aproximadamente 15 torr/cm^2 , y aplicación de vacío durante 15 minutos.

Las determinaciones se realizaron en un espectrómetro FTIR Nicolet Impact 400, con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros fueron el resultado de una acumulación de 200 mediciones, para aumentar la relación señal/ruido y fueron medidas entre 500 y 4000 cm^{-1} .

IV.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA *in-situ*

Las medidas se llevaron a cabo con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Bruker FS66 provisto de un detector de telurio de mercurio-cadmio (mercury-cadmium telluride, MCT). En las experiencias se empleó tanto luz polarizada paralela (p) como perpendicular (s), según la necesidad de detectar todas las especies o sólo aquellas presentes en la solución. Se utilizó una celda de vidrio con el fondo compuesto por un prisma de 60° de CaF_2 , con un electrodo auxiliar anular formado por una lámina de Pt y un electrodo de referencia de hidrógeno (ERH).

Los espectros tomados resultaron del promedio de 128 barridos, con una resolución de 8 cm^{-1} y son presentados como el cociente entre las reflectancias R/R_0 , donde R y R_0 son las reflectancias al potencial de muestreo y de referencia respectivamente. De esta manera, bandas positivas indican que las especies relacionadas se encontraban en mayor cantidad al potencial de referencia (consumo), mientras que la inversa (picos negativos) indica incremento en la cantidad.

Se electropolimerizó el PPy como se describió anteriormente, el espectro de referencia del polímero se tomó ajustando el potencial de electrodo en 200 mV. A este potencial el polímero se encuentra en un estado de oxidación intermedio.

Las medidas de FTIR *in-situ* se realizaron tanto en HClO_4 y NaOH , para el PPy y el PPy funcionalizado con ácido tioglicólico.

IV.2.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permite obtener información composicional y química de materiales sólidos.

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura (EB), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética (E_{Kin}), (**Ecuación 4**), donde $e\phi$ es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - EB - e\phi \quad \text{Ecuación 4.}$$

Obviamente, $h\nu$ debe ser mayor que EB. El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. En adición, la **Ecuación 4** indica que cualquier cambio en las EBs se reflejará en las E_{Kin} , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse, estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

La caracterización por XPS de la composición de las superficies de las películas de PPy se llevó a cabo en dos diferentes equipos. Un SPECS UHV spectrometer system. Como fuente de Rayos X, una lámpara de Mg Ka, no monocromática con energía de fotón de 1253,6 eV. El poder de la fuente de Rayos X fue 100 W (12.5 kV – 20 mA). La presión en la posición de análisis en el instrumento de Rayos X fue en el rango de $3 \cdot 10^{-9}$ mBar, esto es porque a presiones menores se degrada el polipirrol frente a la exposición de Rayos X. [206] Las muestras fueron alineadas para estar perpendicular al haz incidente de Rayos X para estar a un ángulo de 30° con respecto al analizador.

Además, la caracterización de la composición de la superficie de las películas de PPy fue obtenida en la línea D04A SXS (*Soft X-ray Spectroscopy*) del LNLS (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, SP, Brasil). Fueron colectados con las muestras en vacío ($<10^{-8}$ Torr), a temperatura ambiente mediante el modo *Total Electron Yield* (TEY), utilizando un monocromador doble cristal InSb (111), siendo la resolución en energía de 1,9 eV.

IV.2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X. ESTRUCTURA CERCANA AL UMBRAL DE LA ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XANES)

Desde fines de la década del 70, con el auge de los sincrotrones como fuentes de rayos X intensas, las técnicas espectroscópicas de absorción de rayos X XAS (*X-ray*

Absorption Spectroscopy) se han difundido cubriendo amplios campos de investigación científica (física, química, biología, ciencia de materiales, metalurgia, etc.). La técnica XAS es una técnica químicamente selectiva a la vez que una técnica promedio. Elegido el elemento presente en el compuesto, la técnica se basa en el proceso de absorción de rayos X por parte de los electrones internos del átomo seleccionado (*Ls* para el caso del borde de absorción K), promoviendo tales electrones a estados desocupados o al continuo. La técnica XAS suele dividirse en dos regiones: i. XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, también *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) la que es sensible al estado de oxidación, coordinación, distancias de enlace, tipo de átomo ligante, etc. Para esta técnica no existe una unicidad teórica para realizar las interpretaciones, lo que la convierte en una técnica compleja y fenomenológica en general; ii. EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), mediante la que pueden obtenerse número de vecinos promedio al átomo absorbente, distancias promedios y factores de desorden térmico-estructurales. Para esta técnica existe una formulación heurística unificada, que permite obtener dichos parámetros a partir de la transformada de Fourier de la señal de absorción.

Los espectros S K XANES fueron colectados en la línea D04A-SXS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, SP, Brasil), mediante el método *Total Electron Yield* (TEY),^[207] colocando las muestras y referencias sobre el portamuestras adheridas por cinta de carbón doble faz. La energía de fotones incidentes fue calibrada utilizando una referencia metálica de molibdeno (Mo^0), utilizando el primer punto de inflexión del borde L3 del Mo^0 (2520 eV). La resolución en energía fue 1.3 eV, habiendo utilizado el monocromador InSb(111) con el que está equipada la línea.

Los espectros se normalizaron utilizando dos polinomios, uno de grado 1 para sustraer la línea de base en la región previa al borde de absorción (de grado 1), y el otro grado para sustraer el fondo en la región posterior al borde de absorción. De esta manera, se obtiene el espectro de absorción de un átomo. El programa utilizado para esto fue el paquete WinXAS3.1.^[208]

IV.2.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se observó la morfología de los polímeros, como también el espesor de la película de PPy mediante microscopia electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido equipado con un cañón de emisión de campo (FEI Strata DB 235) a un voltaje de 5 kV. Para análisis de cortes, a estación de doble haz (FEI Strata DB 235) se usó un haz de electrones para imagen y deposición de Pt y un haz enfocado de iones (Ga) para erosión de la muestra. La espectrometría de rayos X (EDX) fue realizada a un voltaje de 5 kV.

V.2.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)

Al igual que para la electropolimerización del polipirrol, se empleó voltametría cíclica para caracterizar la respuesta electroquímica y las propiedades del PPy y de los polipirroles modificados. En todas las medidas electroquímicas se utilizó una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo, en todas las medidas, fue un electrodo de platino (Pt), como contraelectrodo se utilizó un alambre de Pt y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de hidrógeno (ERH) y un electrodo de Ag/AgCl.

Para realizar las voltametrías cíclicas se utilizó un potenciostato (auto Lab). Las medidas electroquímicas fueron realizadas en una solución de HClO₄ (ácido perclórico) 1M y buffer fosfato salino (PBS) (en este caso se utilizó como electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl), los voltagramas fueron medidos a diferentes velocidades de barrido y en diferentes rangos de potencial.

IV.2.9. POST-MODIFICACIÓN ASISTIDA POR ENERGÍA DE MICROONDAS

En el espectro electromagnético la región de las microondas está localizada entre la radiación infrarroja y las ondas de radio (**Figura 35**). La longitud de onda de las microondas varía entre 1cm y 1m, correspondientes a las frecuencias desde 30 GHz a 300 MHz. Sin embargo, muchas de las frecuencias en esta región se emplean para radares y telecomunicaciones. Para evitar interferencias, los aparatos a microondas

domésticos e industriales están regulados a una longitud de onda de 12,2 cm, correspondiente a una frecuencia de 2,45GHz.

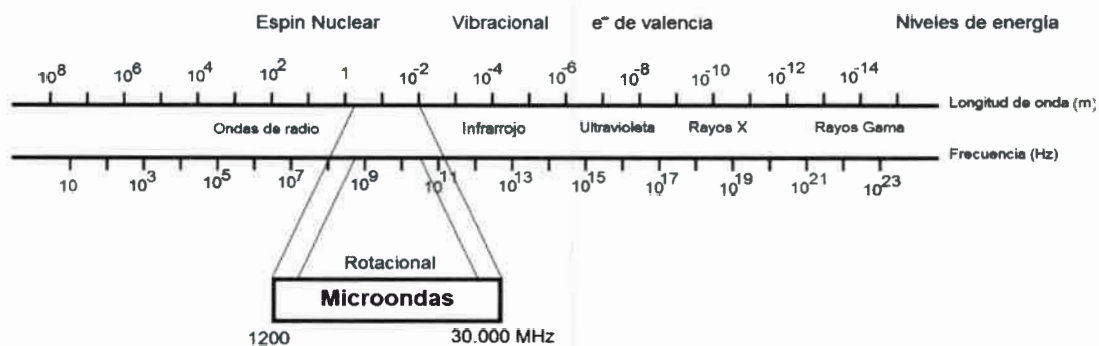


Figura 35. Espectro electromagnético: Las microondas se encuentran entre el infrarrojo y las ondas de radio.

Las microondas se generan cuando los electrones resuenan a frecuencias altas en un campo electromagnético. Un dispositivo comúnmente utilizado como fuente de estas oscilaciones es el magnetrón, que combina los campos eléctrico y magnético. El campo eléctrico es generado por un cátodo interno y un ánodo externo con una gran diferencia de potencial entre ellos. El campo magnético es generado por imanes permanentes situados generalmente en la parte inferior del magnetrón. Los electrones en este medio migran desde el cátodo hacia el ánodo, en un camino en espiral hacia afuera. Como los electrones pasan por las cámaras de resonancia, liberan energía. Esta energía es capturada por una antena, y se aplica típicamente a una cavidad a través de guías de onda. [209]

La aceleración de las reacciones químicas debido a la exposición a las microondas, se debe a una interacción entre el material y las ondas electromagnéticas que dan lugar a efectos térmicos (que pueden ser fácilmente estimados a partir de medidas de temperatura) y a efectos específicos (no térmicos). Claramente, una combinación de estas dos contribuciones es la responsable de los efectos observados.

Los efectos térmicos (calentamiento dieléctrico) resultan de la polarización dipolar, como consecuencia de las interacciones entre moléculas polares y el campo electromagnético. Se originan en la disipación de la energía en calor, como resultado de la agitación de las moléculas y la fricción intermolecular, cuando los dipolos cambian su

orientación mutua en cada alternancia del campo eléctrico de acuerdo a la frecuencia correspondiente a las microondas (**Figura 36**).

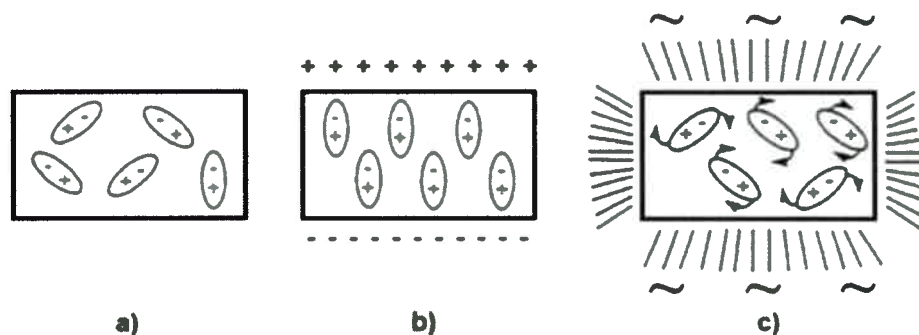


Figura 36. Efecto del campo eléctrico en la orientación de los dipolos. a) sin restricciones, b) bajo un campo eléctrico continuo, c) bajo un campo eléctrico alternante a la frecuencia correspondiente a las microondas.

Existen dos mecanismos asociados al calentamiento con microondas: rotación dipolar y conducción iónica. Cuando una molécula es irradiada con microondas tiende a alinearse con el campo eléctrico por rotación (**Figura 37**). Si la frecuencia de la rotación molecular es similar a la frecuencia de la radiación de microondas (2.45GHz), la molécula continuamente se alineará y se realineará con el campo oscilante, por lo tanto, la energía eléctrica es absorbida por la molécula. Compuestos con constante dieléctrica elevada (dimetilsulfósido, dimetilformamida, N-metilpirrolidona) tienden a absorber energía fácilmente bajo irradiación de microondas, mientras que sustancias menos polares o compuestos sin momento dipolar neto (hexano, dioxano) permanecen inactivos frente a las microondas.



Figura 37. Rotación dipolar: los dipolos oscilan de acuerdo al campo eléctrico aplicado.

Sin embargo, cuando solventes con constantes dieléctricas comparables, como acetona ($\epsilon=20,6D$) y etanol ($\epsilon=24,6D$), son irradiados en iguales condiciones y en el mismo período de tiempo, la temperatura final será mucho mayor en etanol que en acetona. ^[210] Para comparar las habilidades de los diferentes compuestos para generar calor a partir de irradiación de microondas, se debe tener en cuenta sus capacidades para absorber energía de microondas y convertirla en calor a una dada frecuencia y temperatura.

La **Ecuación 5** se utiliza para calcular la capacidad de un compuesto para convertir energía de microondas en calor a una dada frecuencia y temperatura. Donde ϵ'' es la pérdida dieléctrica, que mide la eficiencia con que la energía absorbida es convertida en calor y ϵ' es la constante dieléctrica, la cual representa la capacidad del material para ser polarizado por un campo eléctrico. Ambas ϵ'' y ϵ' son dependientes de la temperatura.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad \text{Ecuación 5.}$$

El segundo mecanismo, la conductividad iónica, también contribuye al efecto del calentamiento por microondas, si hay iones presentes en la muestra irradiada. Cuando los iones se mueven a través de la solución bajo el campo aplicado, se genera calor por fricción, convirtiendo la energía cinética en calor (**Figura 38**). ^[210]

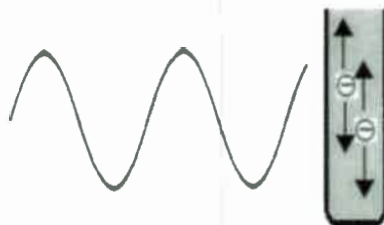


Figura 38. Conducción iónica: los iones oscilan junto con el campo eléctrico aplicado.

La principal ventaja de la utilización de microondas en síntesis orgánica es la reducción dramática del tiempo de reacción. Sin embargo, desde la introducción de la

química orgánica asistida por microondas en 1986, han habido debates sobre cómo afectan las microondas a las síntesis.

Por la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 6**) hay básicamente dos formas de incrementar la velocidad de la reacción química. Se ha propuesto que el factor A, el cual describe la movilidad molecular y depende de la frecuencia de las vibraciones de las moléculas en la interfase de la reacción, es afectado por la irradiación de microondas. Otras investigaciones proponen que la irradiación de microondas produce una alteración en la exponencial cambiando ΔG :

$$K=A e^{-\Delta G/RT} \quad \text{Ecuación 6.}$$

Mingos y col. ^[211] han reportado que la aceleración de la velocidad puede deberse al sobrecalentamiento del solvente inducido por la irradiación de microondas.

Mingos y col. ^[211] también estimaron que el sobrecalentamiento puede reducir de 10 a 15 veces el tiempo de reacción en síntesis orgánica en solución a presión atmosférica irradiada con microondas comparada con las llevadas a cabo con condiciones de reflujo tradicionales.

Muy importantes efectos no térmicos de la irradiación de microondas se evidencian en la mayoría de las reacciones, y son cada vez más importantes para el caso de reacciones lentas.

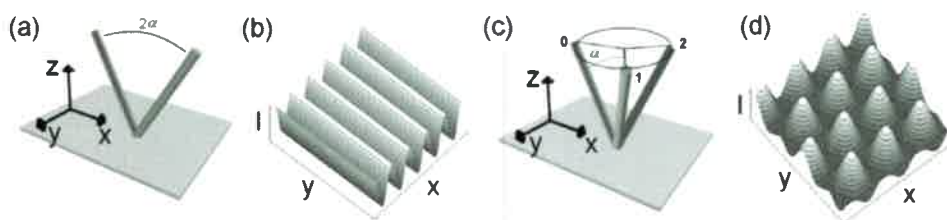
Estos efectos pueden ser fácilmente interpretados al considerar que la irradiación con microondas posiblemente influencia las interacciones dipolo-dipolo e incrementa la polaridad del sistema durante el progreso de la reacción.

En el caso de reacciones químicas que involucran polímeros conductores, debe también tenerse en cuenta que estos materiales absorben fuertemente microondas ya que la radiación electromagnética interactúa también con los portadores de carga en el polímero conductor. De esta manera no sólo aumentará la velocidad global de reacción sino que uno de los reactivos (el polímero conductor) aumentará su temperatura en forma localizada pudiendo producir incrementos de velocidad de reacción significativos.

Las reacciones realizadas con irradiación de microondas fueron llevadas a cabo en un horno a microondas doméstico marca “Tyrrell” (700W - 2,45GHz), en tubos de ensayo de vidrio.

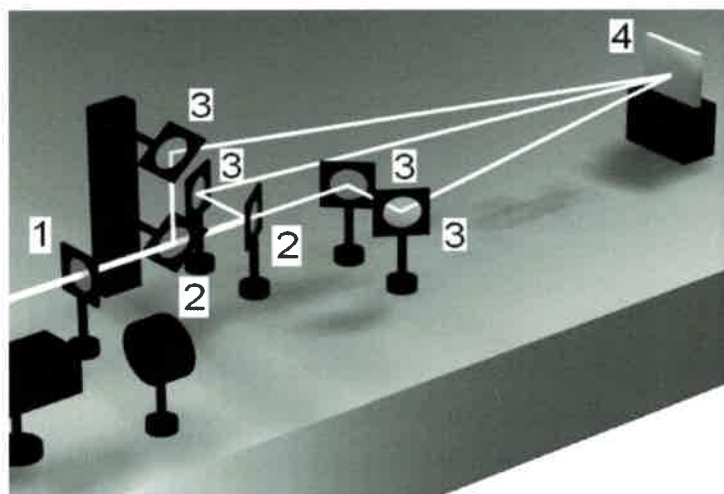
IV.2.10. ABLACIÓN LÁSER POR INTERFERENCIA DIRECTA

El método de ablación directa por interferencia de láser pulsado (DLIP) ^[212, 213] permite la creación de superficies funcionalizadas en sustratos poliméricos de distintos arreglos periódicos, regulares, perfectamente definidos, sobre una superficie extensa en la escala de micro y nanómetros. ^[214] Esto se debe a que se produce un calentamiento local, causado por la interacción entre la luz láser y la superficie polimérica. La ablación DLIP hace uso de la interferencia de dos o más haces coherentes de luz (**Esquema 23**).



Esquema 23. Patrones de interferencia de 2 y 3 haces, a) configuración de 2 haces, b) patrón de líneas para 2 haces, c) configuración de 3 haces, d) patrón de puntos con 3 haces.

En el **Esquema 24** se muestra el arreglo óptico realizado para producir interferencia sobre las muestras. Para las experiencias de interferencia láser se utilizó un láser pulsado Nd: YAG (Quanta-Ray PRO 290, Spectra Physics) con una longitud de onda de 355 nm y fluencia de 600 mJ cm^{-2} . La duración del pulso es de 10 ns y se utiliza un solo pulso para cada experiencia. Para obtener patrones de líneas, el rayo del láser es dividido en dos rayos y guiado a través de espejos para interferir en la superficie de la muestra. Todas las experiencias fueron llevadas a cabo en aire a condiciones normales de presión y temperatura. Y la energía del láser fue ajustada mediante la utilización de permanganato de potasio en distintas concentraciones ubicada antes del lente.



Esquema 24. Arreglo para el sistema de interferencia láser con sus elementos ópticos. 1) lente, 2) divisor de haces, 3) espejos y 4) muestra



CAPÍTULO V

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN



V-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. SÍNTESIS

V.1.1. SÍNTESIS MASIVA DE POLÍMEROS

Distintos polímeros base fueron sintetizados en forma masiva para su estudio: polipirrol (PPy), polianilina (PANI) y Poli(N-metilpirrol) (PNMePy).

La polimerización del polipirrol se realizó de acuerdo a lo descrito en la parte experimental. En la **Figura 39** podemos observar como la reacción de oxidación del pirrol con persulfato de amonio (APS) como agente oxidante.

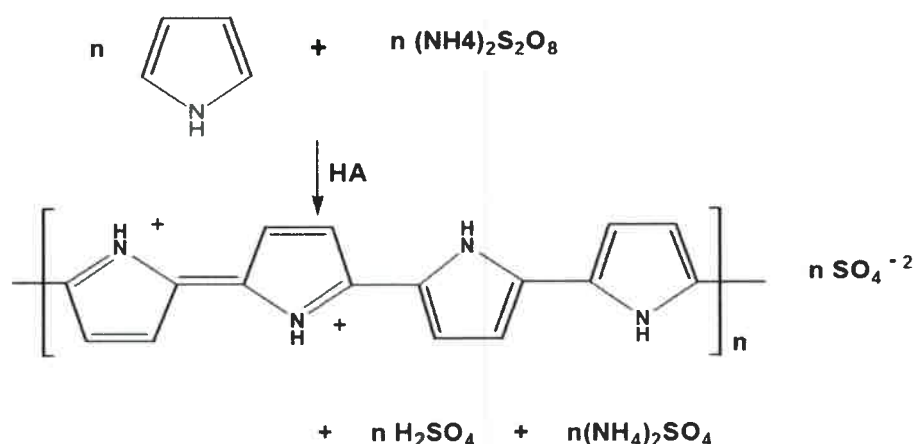


Figura 39. Oxidación del pirrol con APS.

La temperatura en el reactor fue monitoreada utilizando una termocupla, donde el perfil de temperatura no varía a lo largo de la polimerización. La temperatura se mantuvo entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $5\text{ }^\circ\text{C}$. A diferencia de lo que ocurre en la síntesis de PANI, donde la polimerización transcurre con un periodo de inducción seguido de una polimerización exotérmica. ^[215] La ausencia de un periodo de inducción es una característica típica de la oxidación del pirrol.

Una vez obtenido el polímero, se verificó la estructura del polipirrol a partir de espectroscopia infrarroja (FTIR).

Se realizó el espectro por transmisión en pastilla de PPy con KBr (**Figura 40**).

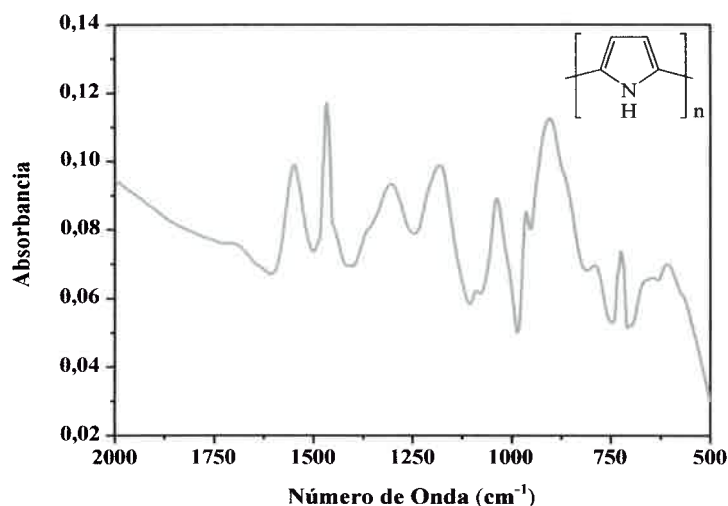


Figura 40. Espectro FTIR del Polipirrol en KBr.

A partir del espectro FTIR obtenido, es posible verificar la estructura del polímero sintetizado, la asignación de las bandas de absorción más características del polipirrol se muestran en la **Tabla 4**.^[216-221] Entre las bandas de absorción características del PPy se observó una fuerte absorción en la región de 1800 cm^{-1} que corresponde a la presencia de bipolarones.

Tabla 4. Asignación de bandas de absorción características en FTIR del PPy.

Número de onda (cm^{-1})	Enlace	Modo de Vibración
1543	C—C / C=C	Estiramiento
1470	C—N	Estiramiento
1303	C—N / C—C	Flexión en el plano
1180	C—H / N—H	Flexión en el plano
1037	C—H / N—H	Flexión en el plano
902	C—H	Flexión fuera del plano
723	C—C	Flexión fuera del plano

Se puede concluir a partir del análisis del espectro FTIR del PPy (**Figura 40**), y debido que existen muchos estudios tanto teóricos como experimentales previos publicados a cerca de los modos vibracionales que posee el PPy, ^[216-221] que es posible verificar la estructura del compuesto, sin necesidad de utilizar alguna otra técnica de caracterización adicional. La síntesis de la PANI se llevó a cabo como se indicó en la parte experimental (**Figura 41**).

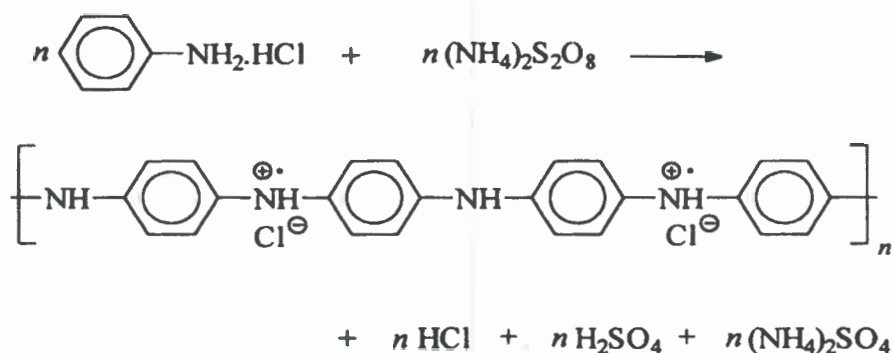


Figura 41. Oxidación de anilina con APS.

Para la polianilina, luego de su síntesis, y tratamientos previos de lavado y secado, su estructura se determinó utilizando espectroscopia FTIR (**Figura 42**).

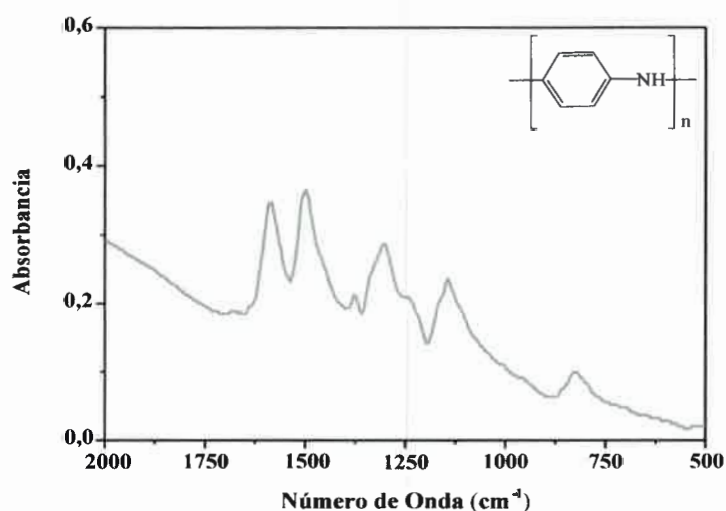


Figura 42. Espectro FTIR de Polianilina en KBr.

Utilizando la espectroscopia FTIR es posible verificar la estructura de la PANI sintetizada. En el espectro FTIR de la PANI se observan las bandas de absorción características de este polímero (Tabla 5).^[222-224]

Tabla 5. Asignación de bandas de absorción características en FTIR de la PANI.

Número de onda (cm ⁻¹)	Enlace	Modo de Vibración
1578	C=N	Estiramiento
1490	C=C	Estiramiento
1298	C—H	Estiramiento
1234	C—N	Estiramiento
1122	C—H	Flexión en el plano
794	C—H	Flexión fuera del plano

V.1.2. SÍNTESIS DE PPy Y PANI SOBRE PELÍCULAS DE POLIETILENO Y POLIPROPILENO

La obtención de polímeros funcionalizados a partir de la post-modificación de PPy y de PANI en forma de polvo es un método demasiado lento para ser aplicado a técnicas combinatorias y consume excesivas cantidades de reactivos. Para ello, se utilizó el método que consiste en depositar el polímero sobre películas de polietileno (10 μm de espesor) y de polipropileno (40 μm de espesor) por inmersión de éstas en la solución de polimerización.^[225]

La deposición del polímero sobre estos films de PE y PP se produce en forma homogénea en toda la superficie, de esta manera es posible medir los espectros FTIR y UV-Vis de forma rápida y eficiente. En la **Figura 43** se muestra ambos polímeros depositados sobre polietileno.

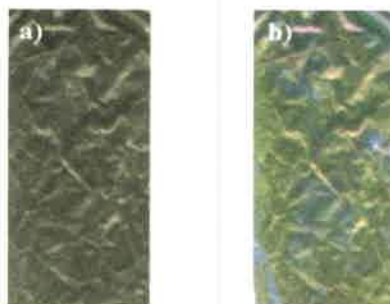


Figura 43. Fotografía de a) PPy y b) PANI, depositados sobre PE.

Como ambos soportes sólidos, **Figura 44**, son polímeros hidrofóbicos, hacen difícil la deposición de PPy y PANI sobre estos, por esta razón se lo transforma en un polímero superficialmente hidrofílico por oxidación con un mezcla sulfocrómica.

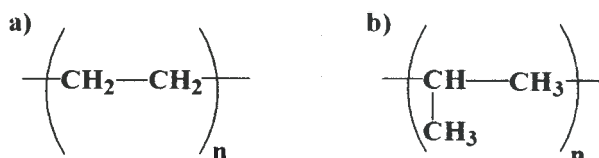


Figura 44. Estructuras de a) polietileno y b) polipropileno.

Debido a que el PE sólo muestra cuatro bandas en el espectro infrarrojo, siendo estas presentes a 700 y 1500 cm^{-1} de baja intensidad y las dos bandas alrededor de 2900 cm^{-1} de alta intensidad, es posible sustraer del espectro del polipirrol y de la polianilina del polietileno la zona donde las bandas saturan. En la **Figura 45** se observa el espectro FTIR para el PPy, donde se observan las bandas de absorción características del polipirrol (**Tabla 4. V.1.1.**).

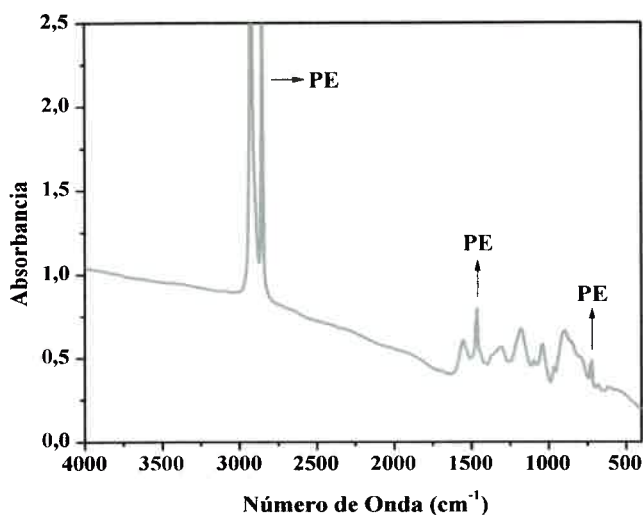


Figura 45. Espectro FTIR de Polipirrol sobre Polietileno.

El espectro FTIR para la PANI depositada sobre PE se muestra en la **Figura 46**. El espectro FTIR de la PANI presenta las bandas de absorción características que se atribuyen a dicho polímero (**Tabla 5. V.1.1.**)

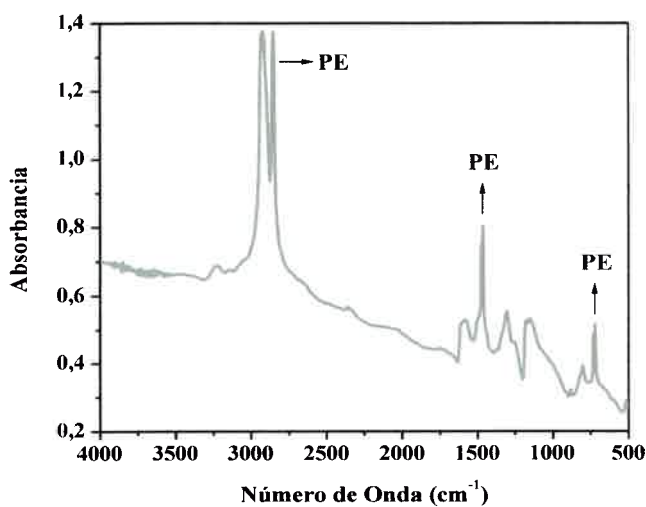


Figura 46. Espectro FTIR de Polianilina sobre Polietileno.

La deposición de PPy y de PANI sobre Polipropileno es útil para estudiar el espectro de absorción UV-Vis, ya que este polímero no posee bandas de absorción en la región ultravioleta visible. En la **Figura 47** se muestra el espectro de absorción UV-Vis de PPy depositado sobre PP. La banda ubicada a 430 nm se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, la banda a 560 nm y 800 nm se asignan al polarón y bipolarón respectivamente. [226] Como puede observarse en el espectro de absorción del PPy, aparecen las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas que presenta el polímero que han sido anteriormente estudiadas. [226]

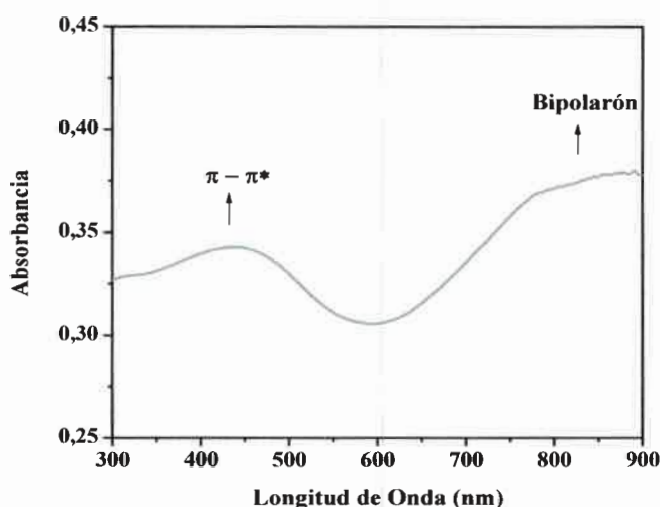


Figura 47. Espectro UV-Vis de Polipirrol sobre Polipropileno.

En la **Figura 48** se muestra el espectro de absorción UV-Vis de PANI depositada sobre Polipropileno. Las bandas ubicadas a 320 y 380 nm se pueden atribuir a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, y está relacionada con la conjugación extendida de los anillos adyacentes del polímero. La banda en la región visible del espectro, 850 nm, se asigna a la transición del excitón de los anillos quinónicos y está relacionado con el salto de los electrones intra e intermolecular del polímero. Cabe aclarar que la longitud de onda máxima para esta transición puede cambiar dependiendo del estado de oxidación del polímero. [227, 228]

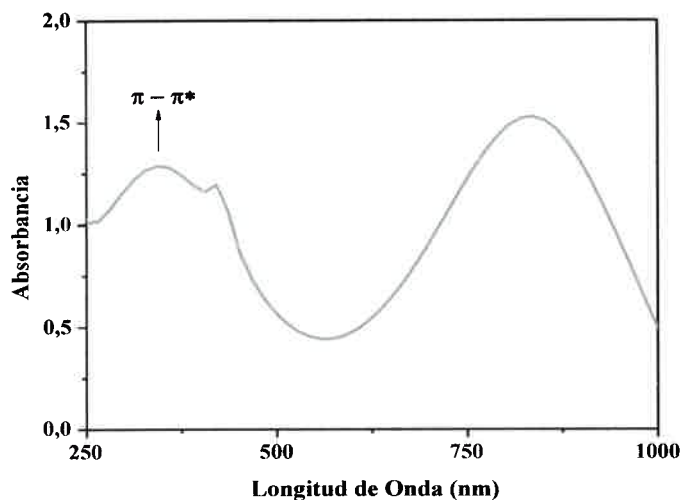


Figura 48. Espectro UV-Vis de Polianilina sobre Polipropileno.

Los espectros FTIR y UV-Vis de polipirrol y de polianilina depositados sobre soportes sólidos de polietileno y de polipropileno, mostraron que los polímeros depositados sobre los films corresponden a PPy y a PANI. Lo cual permite utilizar este soporte para poder realizar las correspondientes modificaciones de los polímeros conductores y su posterior caracterización de forma rápida y eficaz.

V.1.2.1. Conductividad de Polipirrol y de Polianilina

Se midió la conductividad de los films de PPy y de PANI depositados sobre PE a diferentes pH 1, 4, 7 y 11, en todos los casos las películas fueron sumergidas 1 hora en: i: HCl 0,1 M; ii: Buffer acetato; iii: Buffer fosfato salino; y iv: NaOH 0,1 M, respectivamente.

En la **Tabla 6** se muestra la variación de la conductividad de acuerdo al pH del medio en el cual este inmerso el polímero.

Tabla 6. Efecto de pH del medio sobre la conductividad del PPy y la PANI.

pH	Conductividad (Scm ⁻¹)	
	Polipirrol	Polianilina
1	11,26	9,83
4	6,66	1,01
7	1,48	0
11	0,13	0

Los resultados obtenidos, demuestran que la conductividad de los films de PPy disminuye significativamente cuando se encuentra el polímero en medio básico. Cabe resaltar que en todos los medios el PPy presenta electroactividad, contrariamente a lo que ocurre en la PANI que a pH 7 y pH 11 ninguna de las películas medidas mostraron un valor de conductividad medible. Se puede observar que la conductividad alcanza un valor máximo cuando el polímero está a pH 1, en donde la protonación de las unidades quinoniminas es completa. La variación de la conductividad con el pH muestra la disminución de ésta a medida que disminuye la cantidad de protones de la solución dopante.

V.1.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE POLIPIRROL

La voltametría cíclica es muy utilizada para caracterizar films de polímeros conductores. Este método permite estudiar la reversibilidad de la transferencia electrónica porque la oxidación y la reducción pueden ser monitoreadas en forma de un diagrama corriente vs potencial. [229, 230]

La electropolimerización de PPy fue realizada sobre un electrodo de platino, realizando 6 ciclos entre 0,200 y 1,100 V vs. un electrodo de referencia de hidrógeno (ERH) a 20 mV/s, a partir de una solución 0,1 M de pirrol preparada en HClO₄ 0,1 M (**Figura 49**). [231, 232]

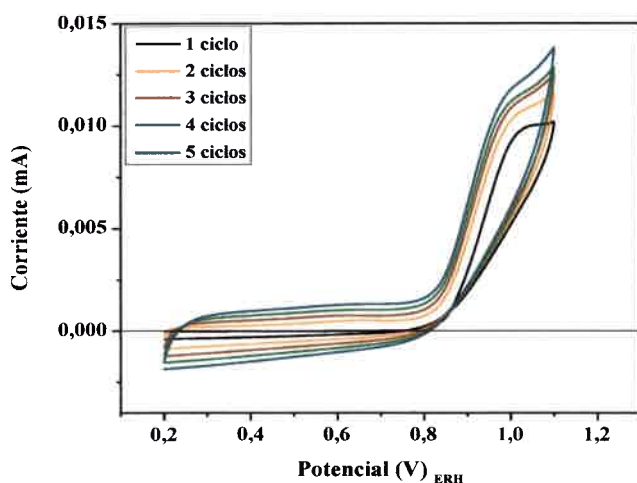


Figura 49. Voltograma cíclico síntesis de Polipirrol.

El voltograma de la **Figura 49** muestra un crecimiento del pico de oxidación, esta observación permite concluir que la película está creciendo.

El voltograma cíclico del PPy en una solución 0,1 M de HClO₄ se muestra en la **Figura 50**. El voltograma muestra un pico anódico a 0,320 V, que corresponde a la reacción de oxidación del polímero y un pico catódico a 0,300 V, que corresponde a la reacción inversa. [233-235]

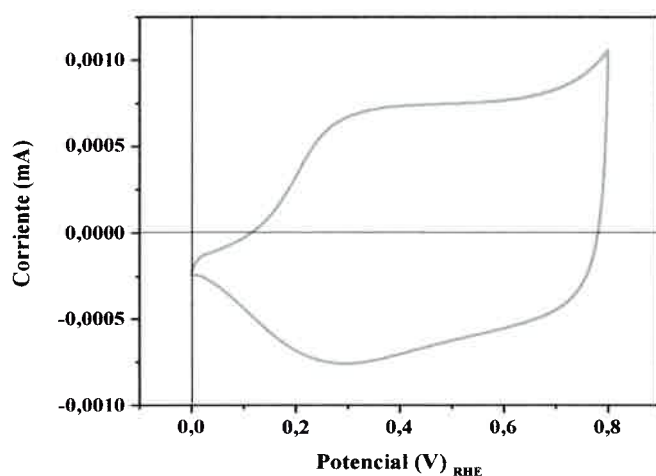


Figura 50. Voltamperometría cíclica de una película de PPy en HClO₄ 0,1 M.

Ref.: ERH; $v=10$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

V.2. HTS DE SOLUBILIDAD

Se diseñó un procedimiento de exploración rápida de alta eficiencia (HTS) para probar: i) la solubilidad del PPy depositado en los films de PE o PP y en polvo, en distintos solventes y ii) la capacidad de diferentes surfactantes para solubilizar al PPy en un “pool” de solventes, el cual consiste en depositar el PPy sobre películas de PE y PP, introducir las en una solución del surfactante en el solvente seleccionado. Mediante observación visual del solvente fue posible determinar en forma rápida y precisa cual de los solventes y/o surfactante solubiliza o no al PPy. En la **Tabla 7** se muestran los resultados para el primer ensayo de solubilidad, el PPy en distintos solventes.

Tabla 7. Solubilidad de PPy en polvo y depositado sobre PE y PP en distintos solventes.

	Cloroformo	Tetracloruro de Carbono	M-Cresol	Dicloro-acético	Cloruro de Metileno	Dimetil-formamida	N-Metil-pirrolidona	Dimetil-sulfóxido
PPy Polvo	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
PPy films	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins

Ins.: Insoluble

Se observa que el PPy, depositado en los films de PE y PP, como en polvo es insoluble en todos los solventes seleccionados. La insolubilidad del PPy se puede explicar debido a las fuertes interacciones moleculares entre las cadenas de polímero, por la composición de los anillos que forman al mismo, en comparación con las fuerzas de Van der Waals o puente de hidrógeno entre polímeros saturados. Las interacciones iónicas entre regiones dopadas de las cadenas del polímero conductor aumentan aún más las interacciones, haciendo al PPy más insoluble.

Lee y col. ^[236], reportó que el PPy soluble, en su estado dopado, puede ser obtenido por polimerización química en medio acuoso con persulfato de amonio (APS) y ácido dodecibencensulfónico (DBSA) como agente oxidante y dopante, respectivamente. El PPy dopado con DBSA (PPy-DBSA) es muy fácilmente disuelto en solventes polares tales como el m-cresol.

Se probó combinar distintos dopantes, incluyendo el DBSA, y diferentes solventes para el HTS de solubilidad. En la **Tabla 8** se muestran los resultados del HTS para el PPy depositado en PE y PP. Para realizar este ensayo se seleccionaron los siguientes dopantes, ácido fenolsulfónico (PSA), ácido p-toluensulfónico (PTSA), ácido 2-acrilamida-2-metilpropansulfónico (AMPS), ácido canforsulfónico (CSA) y ácido dodecibencensulfónico (DBSA).

Tabla 8. Solubilidad del PPy con distintos dopantes.

	PSA	PTSA	AMPS	CSA	DBSA
Cloroformo	Ins	Ins	Ins	Ins	PS
Tetraclorometano	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
M-cresol	Ins	Ins	Ins	Ins	PS
Dicloroacético	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
Cloruro de metileno	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
Dimetilformamida	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins
N-metilpirrolidona	Ins	Ins	Ins	Ins	PS
Dimetilsulfóxido	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins

Ins.: Insoluble, PS: Poco soluble.

Los resultados muestran que las películas de PPy dopado con DBSA son relativamente poco solubles en solventes de alta polaridad como el m-cresol y la N-metilpirrolidona, y también en solventes débilmente polares como el cloroformo. En todas las otras combinaciones de dopante y solvente, las películas mostraron ser insolubles.

V.3. REDUCCIÓN QUÍMICA DEL POLIPIRROL

Muchas de las propiedades del PPy están relacionadas con los procesos de óxido-reducción, donde el polímero cambia reversiblemente de una forma neutra (reducido) a un estado oxidado (conductor). Las cadenas poliméricas tienen que acomodar las cargas creadas por el proceso de oxidación. La acomodación de estas cargas extras (catión y dicatión) involucra cambios estructurales y conformacionales. ^[237]

La estructura del PPy reducido o no conductor generalmente es considerada como una estructura bencenoide, y la especie oxidada como una estructura quinoide, **Figura 51**. [238, 239]

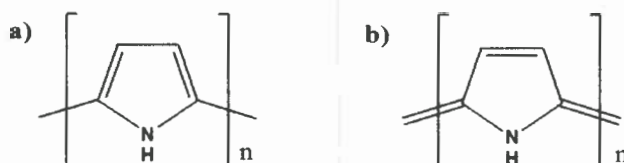


Figura 51. Estructura del Polipirrol, a) bencenoide y b) quinoide.

El espectro de absorción UV-Vis del Polipirrol reducido químicamente se muestra en la **Figura 52**, se presentan los datos obtenidos a partir de la reducción con hidracina como agente reductor, cabe aclarar que para todos los agentes reductores probados, los resultados presentaron la misma tendencia. En el espectro se observa cómo varía significativamente la concentración del bipolarón, el cual presenta una fuerte absorción a 800 nm, cuando este es reducido químicamente. La banda que se observa a 430 nm, es asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, la cual se desplaza a menores longitudes de onda (corrimiento hipsocrómico) cuando el polímero está reducido. El polímero reducido tiene una estructura de heterociclos aromáticos (bencenoide) que muestran la transición electrónica sólo desde la banda de valencia a la banda de conducción. [240]

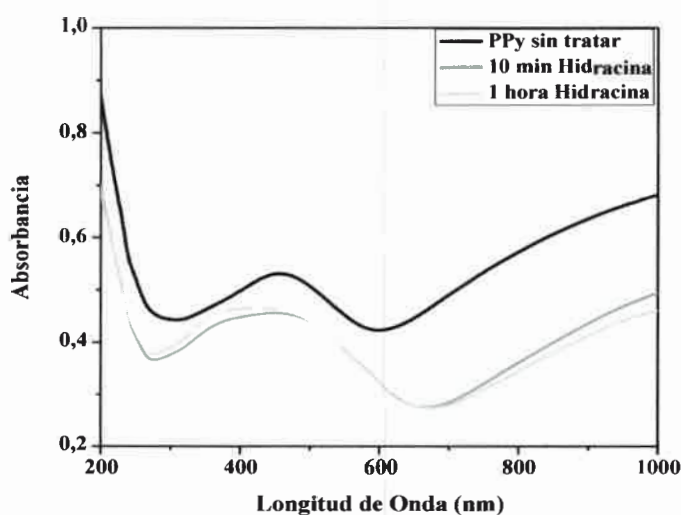


Figura 52. Espectro UV-Vis de la reducción del PPy con Hidracina 1 M a diferentes tiempos.

En la **Figura 53** se muestra el espectro FTIR del Polipirrol reducido químicamente con hidracina. En general, en los espectros que fueron tratados con hidracina se observa una pérdida en la intensidad acompañada con un corrimiento en la mayoría de las bandas, con respecto al PPy oxidado.

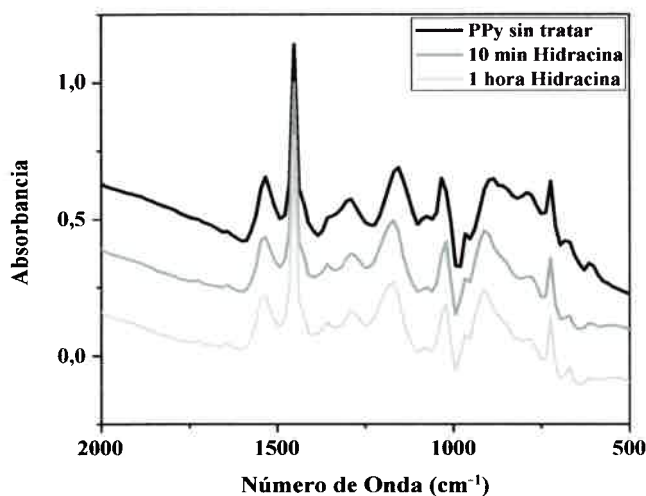


Figura 53. Espectro FTIR de la reducción del PPy con Hidracina 1 M a diferentes tiempos.

Se observa que la banda asociada con el estiramiento C-C / C=C a 1540 cm⁻¹, se ve desplazada a mayor energía para el PPy reducido, lo cual es consistente con un aumento del orden de enlace (disminución del largo de enlace) y reducción de la tensión del anillo, las dos bandas correspondientes a la flexión del enlace C-H en el plano (1150 y 1040 cm⁻¹) sufren corrimiento a mayor y menor energías (1168 y 1020 cm⁻¹) en el espectro del PPy reducido.

Las bandas cercanas a 960 y 880 cm⁻¹ son asignadas a la flexión del anillo o a la flexión del C-H. La banda cercana a 960 cm⁻¹ no sufre cambio en su posición durante la reducción. La banda a 860 cm⁻¹ se asigna al modo de flexión del anillo centrado en los carbonos α en las especies oxidadas. El corrimiento a mayores energías de la banda cerca de 860 cm⁻¹ es anómalo.

También se ve corrimiento en la banda a 790 cm⁻¹ la cual es asignada a la flexión del N-H fuera del plano, la misma se presenta a 777 cm⁻¹ cuando el PPy está reducido.

Los cambios que ocurren en el espectro FTIR del PPy reducido son consistentes con la transición de una estructura quinoide a una estructura bencenoide o no conductora.

V.4. EVIDENCIAS DEL EQUILIBRIO DE PROTONACIÓN/DEPROTONACIÓN DEL POLIPIRROL

Los polímeros conductores basados en el polipirrol han sido ampliamente investigados para aplicaciones biológicas, como lo son los biosensores, liberación controlada de drogas, ingeniería de tejidos, entre otras. [187, 188, 191] La mayor ventaja, sobre otros polímeros conductores como las polianilinas, es que poseen electroactividad en soluciones de pH neutro.

Varios estudios se han dedicado al proceso de protonación/deprotonación del polipirrol y poly(N-metilpirrol), y diferentes explicaciones se han presentado para comprender como es el mecanismo de ambos polímeros en soluciones ácidas o básicas. [241, 242] Por un lado, se propone que la reacción reversible de la oxidación del PPy con aniones hidróxidos es un simple intercambio de aniones, y no un fenómeno de deprotonación. Este hecho se ha interpretado en base a un simple mecanismo redox de óxido-reducción del polipirrol (**Figura 54**). [243] De acuerdo a este mecanismo, los cambios de pH no afectarían a las estructuras del estado oxidado o reducido del polímero.

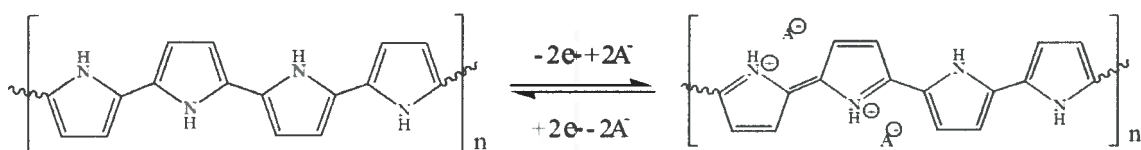


Figura 54. Mecanismo redox (aceptado) del polipirrol.

Por otro lado, se propone la existencia del protón ácido cuando el polímero está dopado, el cual se deprotona en medio básico tanto para el PPy, **Figura 55**, como para el PNMePy. [244-246]

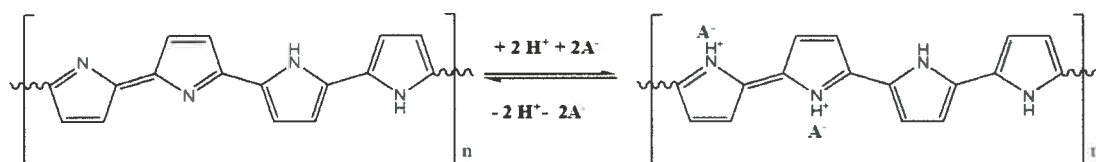


Figura 55. Mecanismo de Protonación/Deprotonación del polipirrol.

En esta tesis, se muestran evidencias experimentales de un claro efecto del pH sobre la estructura del polipirrol (**Figura 55**), el cual afecta las propiedades electrónicas del polímero.

V.4.1. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL EN DIFERENTES MEDIOS

V.4.1.1. Espectroscopia UV-Visible y FTIR

Como se explicó en la parte experimental las películas de PPy depositadas en PE y PP fueron sumergidas en diferentes soluciones a distintos pH. Los resultados expuestos corresponden a: medio ácido pH=2 y medio básico pH=10. Cuando las películas se sumergen en distintas soluciones con diferentes pH se observa un claro corrimiento del espectro UV-Visible. La **Figura 56** muestra el espectro de absorción UV-Visible de las películas de PPy. Donde se puede observar claramente como la banda a 430 nm, asignada a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, se desplaza a menores longitudes de onda (corrimiento hipsocrómico) cuando el polímero se encuentra en medio básico.

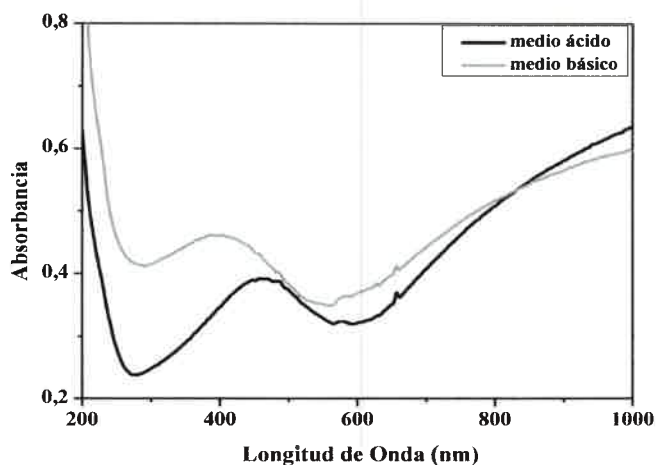


Figura 56. Efecto de pH sobre el espectro UV-Vis del PPY.

Por otro lado, en la **Figura 57** se muestra el espectro FTIR de las películas de PPY en diferentes medios. En el cual se observan las bandas características de este compuesto asociado a los modos vibracionales de su estructura (**Tabla 4, V.1.1**).^[216-221]

Luego de ser sumergidas las películas de PPY en soluciones con diferentes pH, se observan diferencias en los espectros FTIR cuando el polímero se encuentra en medio básico o medio ácido.

La mayoría de las bandas sufren un pequeño desplazamiento cuando pasamos de medio ácido a medio básico. Se pueden destacar, la banda a 1543 cm^{-1} asignada al estiramiento C-C / C=C, la cual se ve desplazada a 1557 cm^{-1} cuando el films esta en medio básico, las banda correspondientes a la flexión en el plano del enlace C-H / N-H asignadas a 1165 y 1038 cm^{-1} para el PPY en medio ácido, también sufren un desplazamiento a 1176 y 1023 cm^{-1} respectivamente, cuando los films de PPY se encuentran en medio básico. También se ve corrimiento en la banda a 785 cm^{-1} la cual es asignada a la flexión del N-H fuera del plano, la misma se presenta a 770 cm^{-1} cuando el PPY está en medio básico. Especialmente, se observan claras diferencias en las bandas alrededor de 800 cm^{-1} , asignadas a vibraciones aromáticas.

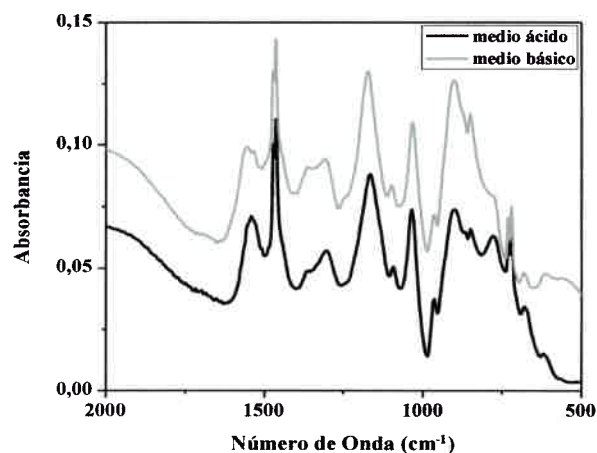


Figura 57. Efecto de pH sobre el espectro FTIR del PPy.

V.4.1.2. Análisis Electroquímico del Polipirrol Electrodepositado

Se realizó el análisis electroquímico de la película electropolimerizada de PPy depositada sobre Pt, en diferentes medios a través de voltametría cíclica. El voltagrama cíclico del PPy en una solución 0,1 M de HClO₄ se muestra en la **Figura 58**. El voltagrama muestra un pico anódico a 0,320 V, que corresponde a la reacción de oxidación del polímero y un pico catódico a 0,300 V, que corresponde a la reacción inversa. [233-235]

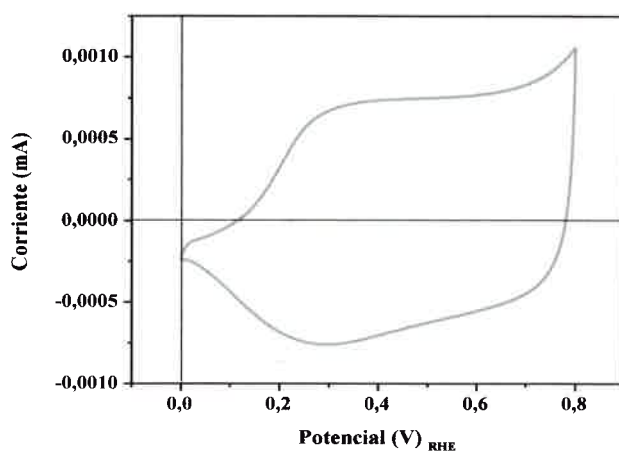


Figura 58. Voltamperometría cíclica de una película de PPy en HClO₄ 0,1 M.

Ref.: ERH; v=10 mV/s; Trabajo: Ptpc.

Cuando se realiza la voltametría cíclica de la película de PPy en solución básica (NaOH 0,1 M) (Figura 59), se puede observar que el voltagrama cambia significativamente, ya que los picos de oxidación y reducción se encuentran desplazados. El pico anódico se observa aproximadamente a 0,550 V y el catódico a 0,400 V. Lo que significa una mayor separación entre los picos cuando se compara con el proceso en medio ácido. Esto es compatible con una menor conductividad del polímero, que implica mayor resistencia al transporte de carga.

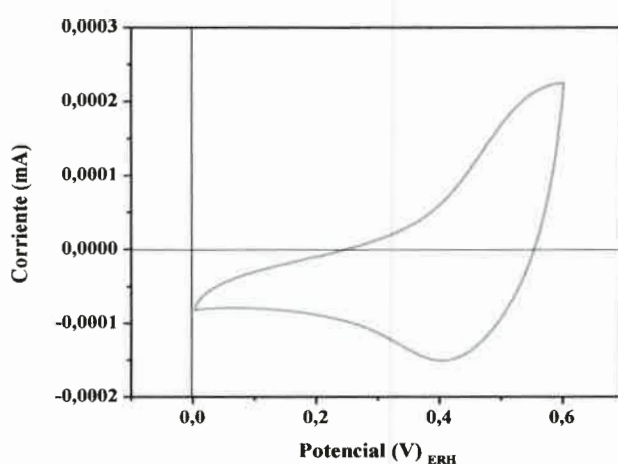


Figura 59. Voltamperometría cíclica de una película de PPy en NaOH 0,1 M.

Ref.: ERH; $v=10$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

V.4.1.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier *in-situ*

En los últimos años han sido desarrollados métodos espectroscópicos que permiten caracterizar interfaces electrodo-electrolito, los mismos nuevamente pueden ser categorizados como *in-situ*, en los cuales la interface electrodo-electrolito se estudia directamente.

Los métodos *in-situ*, parecen ser los más útiles al momento de estudiar cambios en la estructura de polímeros conductores durante el proceso de oxidación-reducción.

En espectroelectroquímica infrarroja, las especies son examinadas en la superficie del electrodo y en una delgada zona de solución cerca de la superficie.

La espectroscopia FTIR, fue introducida por Pons y *col.* [247] en electroquímica, la cual se denominó a la técnica de adquisición de espectros como SNIFTIRS, “*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”. [248]

En las **Figura 60** **Figura 61** se presentan los espectros SNIFTIRS del PPy electrodepositado sobre Pt, en HClO₄ y NaOH respectivamente. Cabe aclarar que la zona entre 1600 y 1800 cm⁻¹ corresponde a las bandas de agua, por lo que no se puede hacer un análisis de las bandas del PPy que se encuentran ubicadas en esta zona.

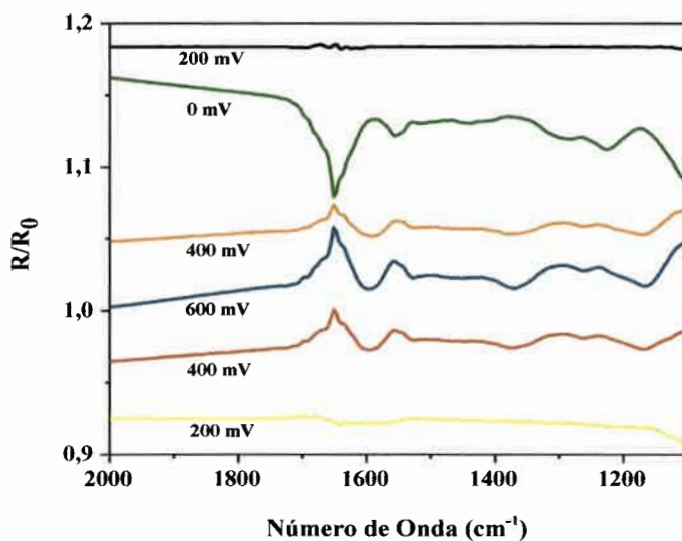


Figura 60. Espectros SNIFTIRs de la oxidación de PPy en HClO₄ (límite anódico 600 mV_{ERH}) y posterior reducción (límite catódico 0 mV_{ERH}) de los productos formados.

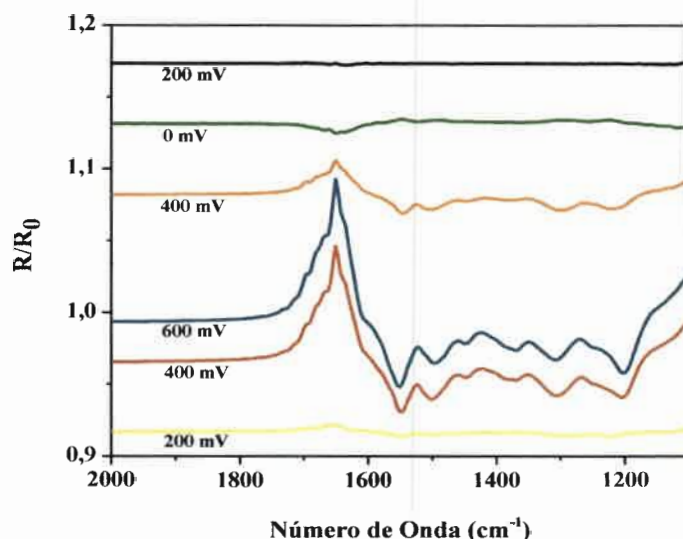


Figura 61. Espectros SNIFTIRs de la oxidación de PPy en NaOH (límite anódico 600 mV_{ERH}) y posterior reducción (límite catódico 0 mV_{ERH}) de los productos formados.

Lo que observa en los espectros SNIFTIRs es que en ambos medios, se presentan cambios en la banda a 1300 cm⁻¹ correspondiente al C-N en el anillo y/o al estiramiento C-C entre los anillos. A medida que oxidamos el polímero, a potencial mayor a 200 mV, esta banda cambia con respecto al espectro del polímero reducido (0 mV), lo que indica que se va generando otra especie, que no está presente en el polipirrol reducido, y esto es coherente si vemos las estructuras del polímero reducido y oxidado (estructura bencenoide y quinoide respectivamente (**Figura 62**)).

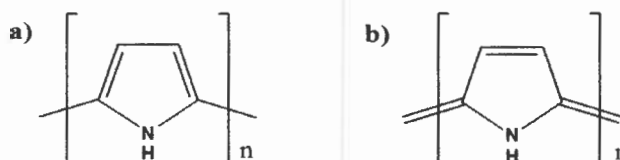


Figura 62. Estructura del Polipirrol, a) bencenoide y b) quinoide.

Cuando el polímero se oxida hay menos C-C simples y tenemos mayoritariamente C=C, como se muestra en las estructuras de la **Figura 62**.

V.4.1.4. Análisis Superficial de las Películas de Polipirrol. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Desde 1960, la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se usa para el estudio de la composición de superficies de metales, polímeros no conductores y semiconductores. Para el estudio de polímeros conductores como el PPy los primeros trabajos fueron realizados en los años 80, ^[249-251] los cuales muestran un extensivo trabajo de la composición química de la superficie.

Mucha información se puede obtener desde XPS, por ejemplo, la determinación del nivel de dopado en términos de la relación N^+/N , ^[249] la estabilidad ambiental, ^[252] los cambios estructurales inducidos por modificaciones químicas. ^[249]

En las **Figura 63** y **Figura 64** se presentan los espectros XPS de los films de PPy en HCl y en NaOH respectivamente.

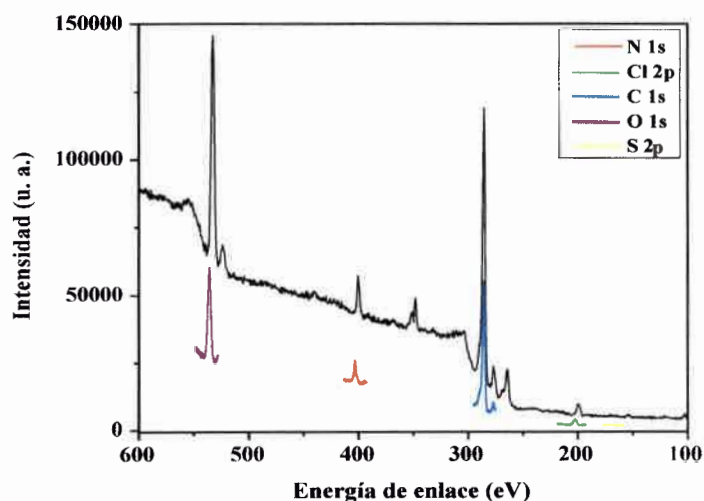


Figura 63. Espectro XPS de una película de polipirrol en HCl.

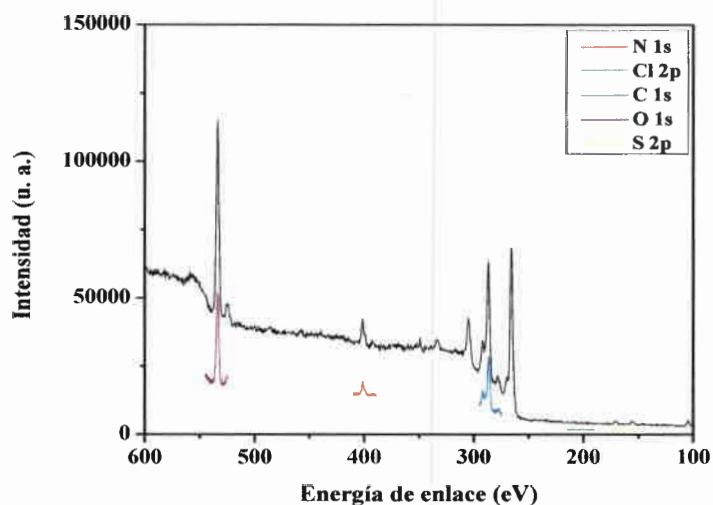


Figura 64. Espectro XPS de una película de polipirrol en NaOH.

Se puede observar que en el espectro de PPy en HCl, se ve claramente los picos correspondientes a C 1s (284,86 eV), Cl 2p (199,5 eV) y N 1s (399,44 eV). En este caso se observa que está presente el Cl, y no así en la muestra de PPy en NaOH, lo que está indicando es que en el primero el polímero está dopado, y eso se correlaciona con la conductividad del PPy en los distintos medios.

Otro indicio del nivel de dopaje en el PPy/HCl es el pico de N 1s, este se puede deconvolucionar en tres, correspondiendo a 400,5 eV a la especie catión radical (polarón), a 402,5 eV asignado a el dicatión (bipolarón) y a 398,9 eV al enlace N-H del pirrol (Figura 65), estos picos correlacionan con la literatura. ^[115, 253, 254]

Por otra parte, la relación de área entre los picos de N 1s y Cl 2p, es 3:1, para el caso del PPy dopado, lo cual corresponde a lo que se observa en bibliografía. ^[115]

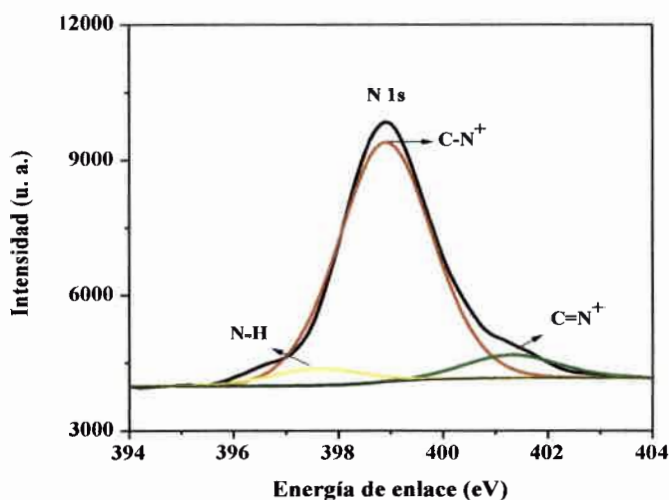


Figura 65. Línea de base del espectro XPS del PPy/HCl en la región del N 1s.

En el espectro de PPy/NaOH, estos picos se ven pero se encuentran desplazados a mayor energía, 401,5 eV, 403,3 y 399,5 eV (polarón, bipolarón y N-H respectivamente) y como disminuye el pico correspondiente al C-N⁺ en el espectro de PPy/NaOH y aumenta el pico de N-H (cuando no está dopado) (**Figura 66**), lo que indica nuevamente los niveles de dopado del polímero cuando se encuentra en medio ácido y en medio básico.

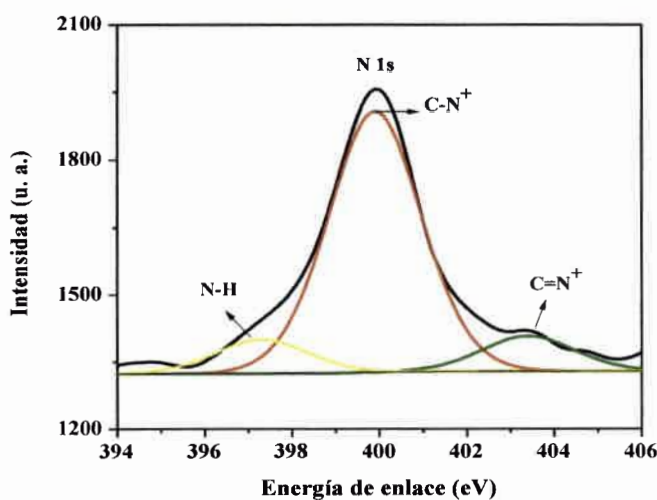


Figura 66. Línea de base del espectro XPS del PPy/NaOH en la región del N 1s.

V.4.1.5. Conductividad del polipirrol en diferentes medios

La conductividad del Polipirrol es muy sensible al pH del medio en el cual se encuentre el polímero, este concepto es usado en el diseño de biosensores. [255] Para entender como es el proceso redox del polipirrol cuando se varía el pH del medio es importante medir la conductividad de las películas de PPy sumergidas en medio ácido y en medio básico. La **Tabla 9** muestra como la deprotonación del PPy afecta la conductividad del polímero.

Tabla 9. Efecto de pH sobre la conductividad del PPy.

PPy	Conductividad / Scm^{-1}
Medio Ácido	12,26
Medio Básico	0,13

Los resultados obtenidos, demuestran que la conductividad de los films disminuye significativamente cuando se encuentra el polímero en medio básico. Este efecto se puede explicar con una pérdida del protón pirrólico.

V.4.2. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLI(N-METILPIRROL) EN DIFERENTES MEDIOS

Para completar el estudio del equilibrio de protonación/deprotonación del polipirrol, se examinó la existencia del protón ácido en el PNMePy, ya que este polímero no posee hidrógeno lábil en el N de su anillo (**Figura 67**). [256]

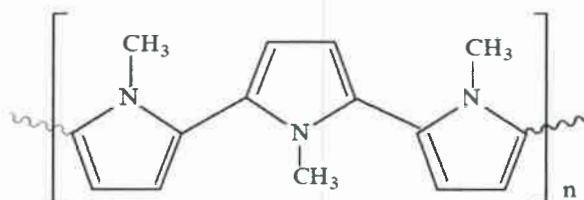


Figura 67. Estructura del Poly(N-metilpirrol).

Para ello se realizaron los espectros de absorción UV-Vis y FTIR del PNMePy depositado sobre los films de PE y PP, en diferentes medios. En la **Figura 68** se muestra el espectro de absorción UV-Visible de los films de PNMePy, en donde se observan mínimas diferencias en los espectros cuando el polímero se expone a diferentes pH.

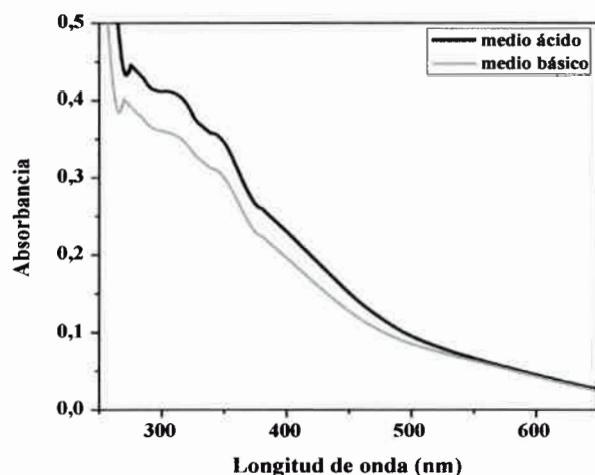


Figura 68. Efecto de pH sobre el PNMePy en el espectro UV-Vis.

A diferencia de los espectros UV-Vis, se pueden ver claras diferencias en los espectros FTIR del PNMePy cuando éstos se encuentran en diferentes pH (**Figura 69**).

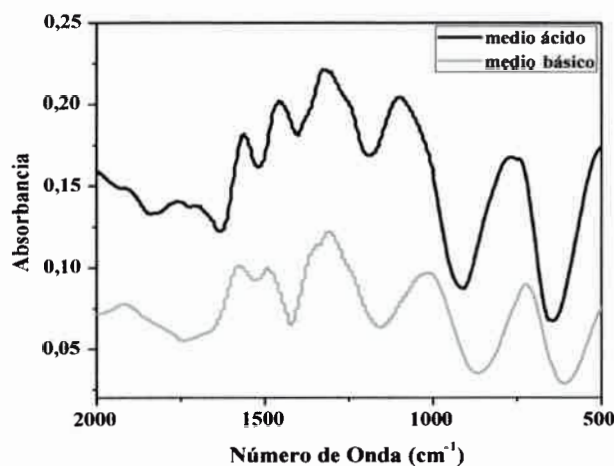


Figura 69. Efecto de pH del PNMePy en el espectro FTIR.

En espectros FTIR del PNMePy se observan las bandas características de este compuesto asociadas a los modos vibracionales de su estructura. ^[257]

Luego de ser sumergidas las películas de PNMePy en soluciones con diferentes pH, se observan diferencias en los espectros FTIR cuando el polímero se encuentra en medio básico o medio ácido.

La mayoría de las bandas sufren un pequeño desplazamiento cuando pasamos de medio ácido a medio básico. Se pueden destacar, la banda a 1560 cm^{-1} asignada al estiramiento C-C / C=C, la cual se ve desplazada a 1580 cm^{-1} cuando el film está en medio básico, las bandas a 1460 cm^{-1} y a 1320 cm^{-1} correspondientes a al estiramiento C-N y a la deformación del enlace C-H, también sufren un desplazamiento a 1490 y 1310 cm^{-1} respectivamente, cuando los films de PNMePy se encuentran en medio básico. También, se ve corrimiento en la banda a 1080 cm^{-1} la cual es asignada a la flexión en el plano del C-H, la misma se presenta a 1020 cm^{-1} cuando el PNMePy está en medio básico. Especialmente, se observa una clara diferencia en la banda alrededor de 770 cm^{-1} , asignadas a la flexión del enlace C-H del CH_3 , se corre a 727 cm^{-1} en el polímero cuando se encuentra en medio básico.

Cabe aclarar que se realizaron las correspondientes medidas de conductividad para los films de PNMePy en ambos medios, y los resultados que se obtuvieron son irrelevantes para dicho estudio, ya que la conductividad es insignificante, por lo tanto no se observan diferencias cuando el polímero se encuentra en diferentes medios.

En comparación con el PPy, se observan efectos similares en el PNMePy que no posee protones lábiles en el Nitrógeno (N) de los anillos pirrólicos, lo que sugiere como más probable la protonación del N pirrólico. Se puede asumir que el PNMePy es protonable pero no hay cambios en su estructura electrónica.

Todas las caracterizaciones que fueron realizadas, tanto para el polipirrol como para el poly(N-metilpirrol) muestran que contrariamente al mecanismo usualmente aceptado, el polipirrol muestra un claro equilibrio de protonación/deprotonación que afecta las propiedades electrónicas del polímero, como se puede observar en la **Figura 55**.

V.5. MEDIDA DEL VALOR DE pKa DEL POLIPIRROL

Los resultados presentados anteriormente, mostraron que variando el pH del medio cambia la estructura del polipirrol, por lo tanto es interesante observar si las propiedades del polímero también cambian. Ya que el pKa afecta a las propiedades de la macromolécula fue necesario medir el valor de pKa del polipirrol. [235]

Por otra parte, los polímeros conductores basados en polipirroles han sido ampliamente investigados para aplicaciones biológicas, como lo son los biosensores, liberación controlada de drogas, ingeniería de tejidos, entre otras. La mayor ventaja, sobre otros polímeros conductores como las polianilinas, es que poseen electroactividad en soluciones de pH neutro.

Por estas razones es necesario saber cómo varían las propiedades del polímero cuando cambia el pH de la solución en la cual se encuentra.

Usando la absorbancia obtenida desde la espectroscopia UV-Vis, puede ser determinado el pKa. [258] Se utiliza la absorbancia medida a diferentes pHs y a una longitud de onda de 430 nm, donde el espectro del PPy muestra una banda que se atribuye a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el catión radical del pirrol. Se graficaron los valores de absorbancia en función del pH (Figura 70). El pKa se determinó gráficamente, considerando el punto de inflexión del gráfico en la Figura 70. El valor de pKa obtenido es aproximadamente 5,11 +/- 0,06.

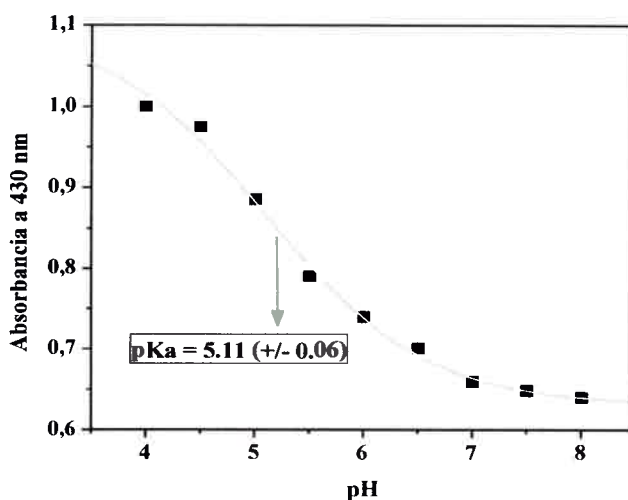


Figura 70. Gráfico de Absorbancia a 430 nm de las películas PPy en función del pH.

También se midió la absorbancia a otra longitud de onda (380 nm), para poder comparar los valores de pKa obtenidos. En esta longitud de onda se encuentra el máximo de una banda atribuida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo pirrólico. En este caso el valor de pKa obtenido del gráfico (no se muestran dichos resultados) se encuentra en un rango entre 5-6 al igual que el medido anteriormente.

Por otra parte, se midió la conductividad de los films de PPy a diferentes pHs. Se puede ver en la **Figura 71**, el gráfico de los valores de conductividad en función del pH. En el mismo se observa la misma tendencia que muestran los espectros UV-Vis de los films de PPy en función del pH, donde la conductividad y los valores de absorbancia a 430 nm y a 380 nm disminuyen a medida que el pH de la solución en la que se encuentran los films aumenta. Lo que corresponde con los resultados obtenidos anteriormente, que demuestran que la conductividad de los films disminuye significativamente cuando se encuentra el polímero en medio básico. Este efecto puede explicarse con una pérdida del protón del catión radical pirrólico, que afecta las propiedades electrónicas del polímero.

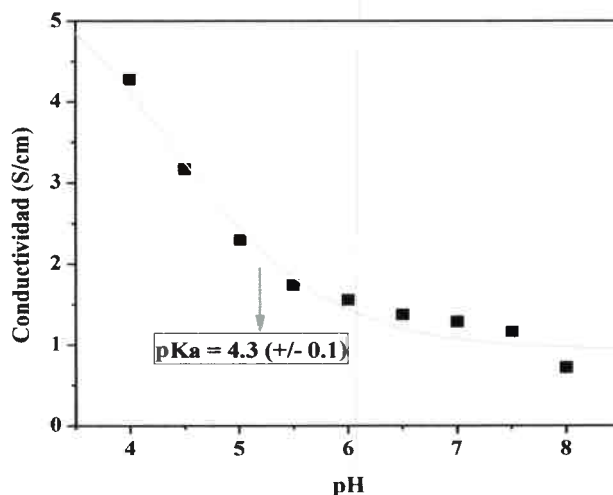


Figura 71. Gráfico de la Conductividad de las películas de PPy en función del pH.

Cabe aclarar que en todos los casos se midieron los espectros FTIR y los ángulos de contacto de cada film de PPy depositado, para los diferentes pH del medio (resultados que no se presentan).

V.6. MODIFICACIÓN DE LA MOJABILIDAD DEL PPy POR PROTONACIÓN CON DIFERENTES DOPANTES

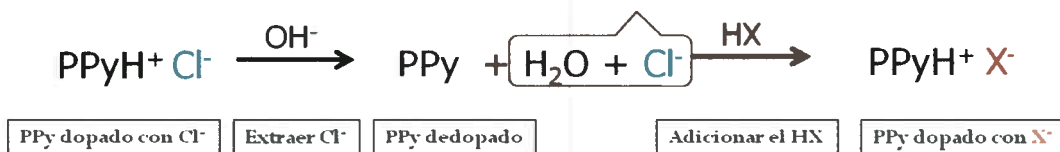
Otras propiedades de las películas de PPy que pueden ser afectadas con el cambio del pH de medio en el que se encuentran, son las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de la superficie, o sea la mojabilidad de la superficie.

El mojado de una superficie es muy importante en muchos procesos industriales y biológicos tales como la adhesión y el crecimiento celular, unión y degradación de polímeros, entre otras aplicaciones.

La mojabilidad es la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido. Depende de las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias. La mojabilidad se puede determinar a partir del ángulo de contacto estático, o simplemente ángulo de contacto, que el líquido forma en la superficie de contacto con el sólido, denominado ángulo de contacto, a menor ángulo de contacto mayor mojabilidad.

Una superficie es hidrofílica si el valor del ángulo de contacto es menor de 90° , mientras que la superficie es hidrofóbica si el valor del ángulo de contacto es mayor que 90° . Las superficies con el ángulo de contacto entre 150° y 180° se llaman superhidrofóbicas. El ángulo de contacto depende de varios factores, como la energía superficial, la aspereza, la manera de preparación de la superficie, y la limpieza de la superficie. Se conoce que la mojabilidad no solo depende de la naturaleza química de la superficie, sino también de su micro/nano topografía. Por otro lado, el mojado de polímeros conductores puede ser controlada por el dopado/no dopado de los mismos. [259]

El objetivo de esta experiencia fue comprobar si es posible dopar reversiblemente el polipirrol con diferentes contraiones funcionalizados (X^-), variando así las propiedades del polímero. En el **Esquema 25** se muestra una reacción ilustrativa de cómo se procedió en el cambio de dopante.



Esquema 25. Reacción ilustrativa del cambio de dopante en el polipirrol.

Los contraiones utilizados fueron ácido canforsulfónico (ACS), ácido dodecilbencensulfónico (DBSA) y un surfactante (éster) C8, fabricado combinatorialmente en el laboratorio (**Figura 72**). Como se explicó en la parte experimental se tomaron films de PE y PP con PPy depositado, los mismos estaban en una solución de HCl, luego se los cambió de medio con una solución de NaOH para poder extraer el Cl⁻, en este caso se ve que los films cambian de color de negro a un azul oscuro, se los enjuagó con agua destilada y se los colocó en distintas soluciones donde se adicionaron diferentes dopantes. Los films se dejaron en cada dopante 1 hs y 24 hs para ver si varían los cambios con el tiempo.

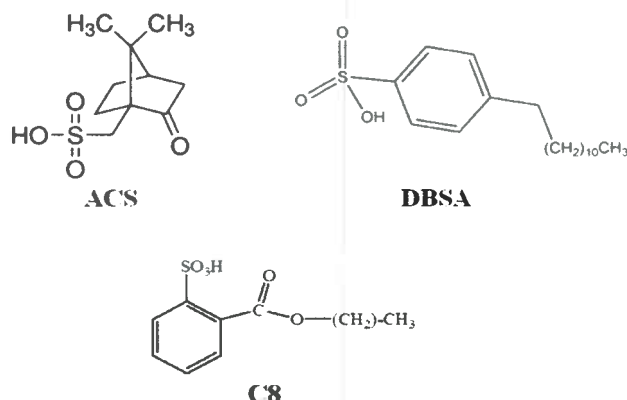


Figura 72. Estructura de los contraiones utilizados.

Se realizaron las experiencias variando el solvente del dopante, para ver si el dopado era diferente en distintos medios.

Primero se presentan los resultados para los dopantes (X⁻) en metanol (MeOH). En la **Figura 73** se presentan los espectros UV-Vis y en la **Figura 74** los espectros

FTIR obtenidos, luego de haber dejado los films 1 hora en los correspondientes dopantes, ya que a 24 horas los resultados no varían.

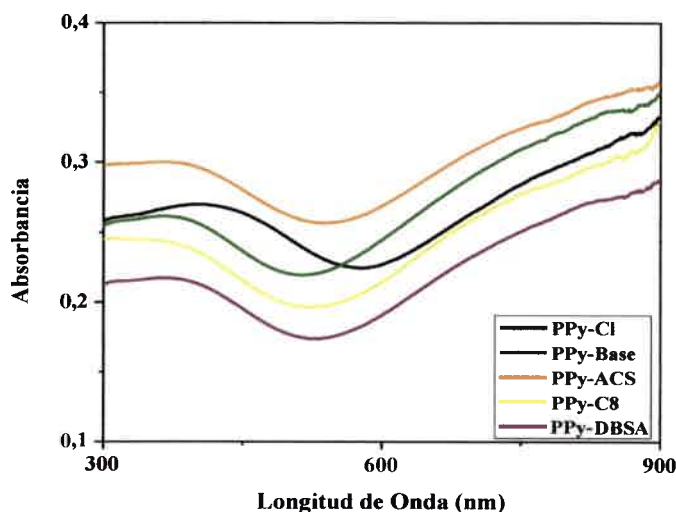


Figura 73. Espectros UV-Vis de los films de PPy con diferente dopantes en MeOH.

En los espectros UV-Vis se observa que para el PPy-Base (el film en solución de NaOH) el máximo a 430 nm (transición $\pi \rightarrow \pi^*$), sufre un corrimiento hipsocrómico (menores longitudes de onda) con respecto al PPy-Cl, lo que indica un cambio en las propiedades electrónicas del polímero. En el caso de los PPy's dopados con los distintos contraiones, también se ve un corrimiento a menores longitudes de onda del máximo a 430 nm lo que indica que el polímero con los nuevos dopantes no se comporta de la misma forma que el PPy-Cl (dopado con Cl⁻), por lo que se puede predecir que hay un cambio en la conductividad del polipirrol.

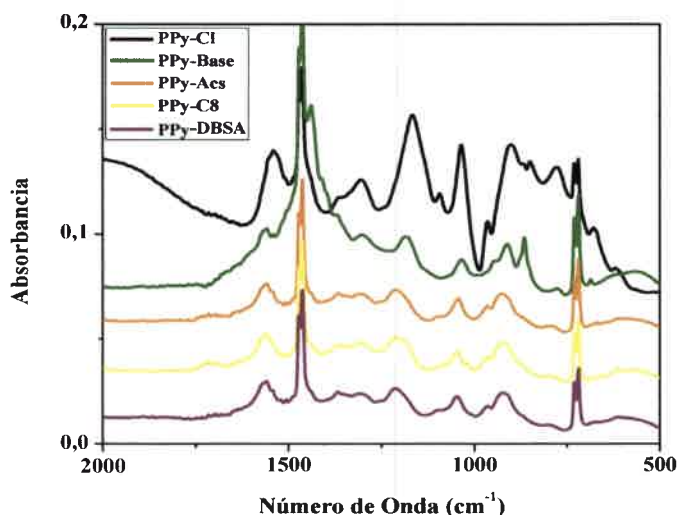


Figura 74. Espectros FTIR de los films de PPy con diferente dopantes en MeOH.

En los espectros FTIR, se observan cambios en la estructura de los polímeros dopados. Cuando se compara los espectros del PPy con los nuevos dopantes y el espectro PPy-Base se observan corrimientos en algunos picos como también se detectan nuevas bandas. En el PPy-ACS a 1714 cm^{-1} se observa una nueva banda, la cual es asignada al grupo C=O, presente en la molécula del contraíón (ACS), al igual que para PPy-C8 también aparece una banda a 1722 cm^{-1} correspondiente al C=O del C8. La banda a 1184 cm^{-1} en el PPy-Base, correspondiente a la flexión en el plano de C-H / N-H se ve desplazada a 1219 cm^{-1} en el PPy ACS, a 1215 cm^{-1} en el PPy-C8 y a 1211 cm^{-1} en el PPy-DBSA. Otra banda que sufre corrimiento es la asignada al estiramiento C-C / C=C presente a 1560 cm^{-1} en el PPy-Base, se desplaza a 1568 , 1570 y 1566 cm^{-1} en el PPy-ACS, PPy-C8 y PPy-DBSA. Otra diferencia entre los espectros del PPy-Base y de los dopantes, es la desaparición de la banda a 866 cm^{-1} (asignada a la flexión fuera del plano del C-H, también se puede corresponder a la deformación de C=C-C / C=C-N) en los espectros de los films de PPy con los tres dopantes.

Las diferencias que se encuentran en los espectros FTIR del PPy dopado con nuevos contraiones en comparación con el PPy-Base correlacionan con un cambio en la estructura del mismo, lo que indica que es posible dopar el PPy en estado sólido por equilibrio ácido-base.

En las **Figura 75** y **Figura 76** se presentan los espectros UV-Vis y FTIR respectivamente para los dopantes preparados en agua.

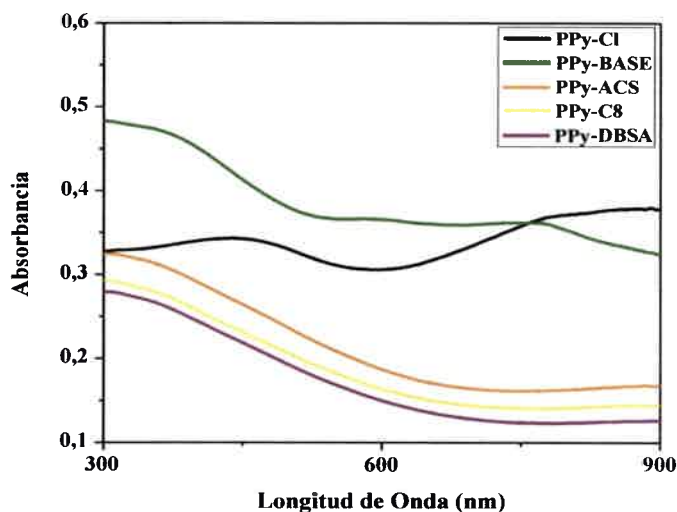


Figura 75. Espectros UV-Vis de los films de PPy con diferente dopantes en Agua.

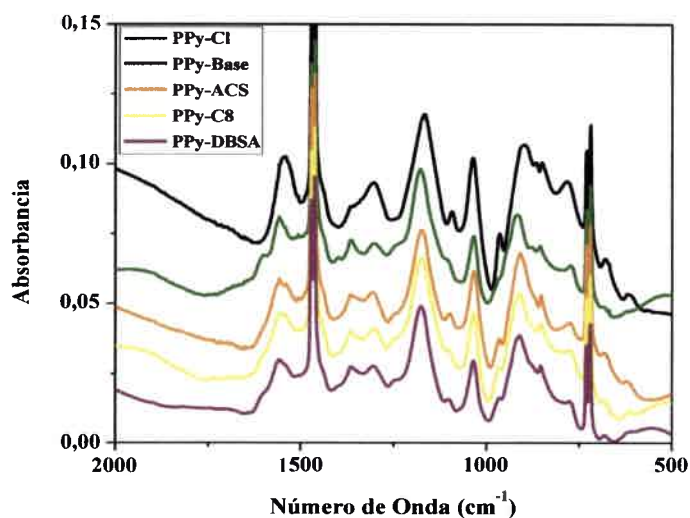


Figura 76. Espectros FTIR de los films de PPy con diferente dopantes en Agua.

En los espectros UV-Vis se observa el corrimiento hipsocrómico de la banda a 430 nm, correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el catión radical del pirrol, en los tres PPy-X, dopados con los diferentes contraiones, cuando se los compara con PPy-Base. Por otra parte, es significativa la disminución de la intensidad de la banda a 800 nm correspondiente a la especie catión radical o polarón, lo que estaría indicando una disminución en la conductividad.

En la **Figura 76** los espectros FTIR también muestran cambios en comparación con el PPy-Base. En el PPy-C8 y PPy-ACS se ve la aparición de una pequeña banda a 1711 y 1723 cm^{-1} respectivamente, correspondiente al C=O, el cual está presente en ambas moléculas (C8 y ACS), lo que estaría indicando la presencia del nuevo dopante. Se observa una nueva banda en los tres espectros correspondientes a los PPy-X aproximadamente 600 cm^{-1} , debido a la presencia del grupo sulfonato ($-\text{SO}_3$) el cual está presente en los tres dopantes.

Un cambio notable en los espectros de los PPy-X es la aparición de la banda a 966 cm^{-1} correspondiente a la deformación fuera del plano del enlace C-C, la cual no está presente en el PPy-Base.

En el espectro del PPy-Base, la banda a 1553 cm^{-1} asignada al estiramiento C-C / C=C, se ve desplazada a mayor energía cuando el PPy se encuentra dopado con los diferentes contraiones utilizados.

Como se presentó anteriormente, para los dopantes en MeOH, las evidencias en los espectros UV-Vis y FTIR muestran un cambio estructural y electrónico en el PPy cuando se varía el contraión, lo que significa poder dopar el PPy en estado sólido por un simple mecanismo de protonación-deprotonación del polímero.

Se realizaron medidas de conductividad y de ángulo de contacto a las películas de PPy dopado con diferentes contraiones. En las **Figura 77** y **Figura 78** se presentan los gráficos de barra para los valores de los ángulos de contacto y de la conductividad, respectivamente, para cada film.

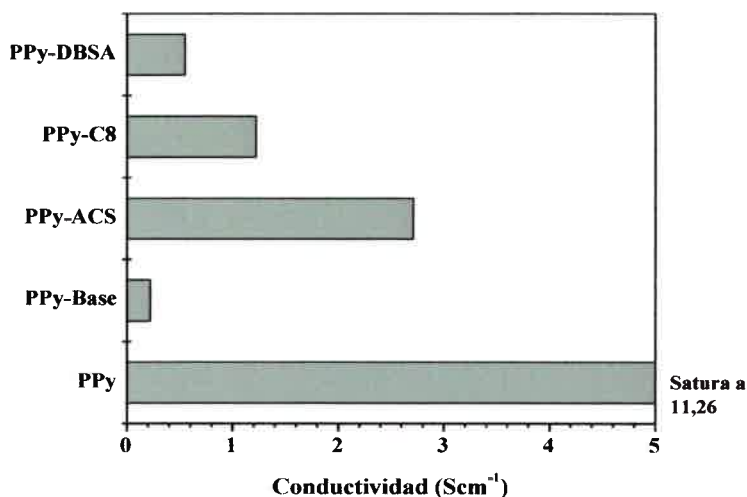


Figura 77. Valores de conductividad del PPy variando el dopante en H₂O.

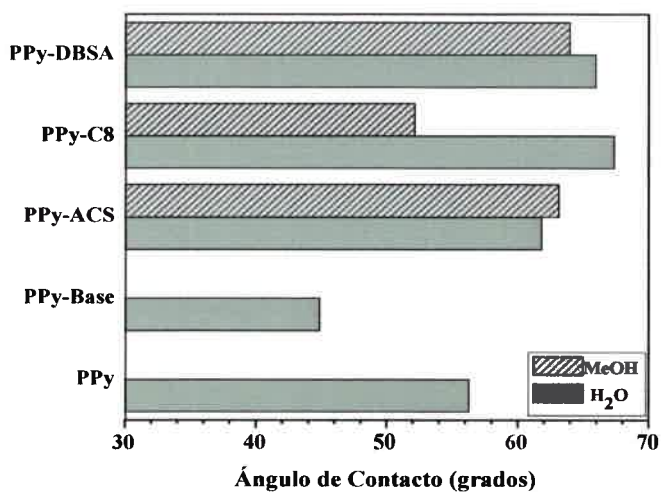


Figura 78. Ángulo de contacto del PPy variando el dopante.

En los gráficos se observa la variación en la conductividad de los distintos PPy-X. Cuando los dopantes fueron preparados en MeOH, los films de PPy-X no presentan conductividad medible, probablemente por problemas de estabilidad mecánica. En cambio cuando son preparados en agua, los tres films (PPy-ACS, PPy-C8 y PPy-

DBSA), si tienen conductividad electrónica, aunque esta es significativamente menor a la que se observa para el PPy-Cl. Todas estas evidencias, muestran que el PPy ha sido dopado efectivamente por protonación con ácidos orgánicos y no por una reacción covalente.

El dopado produce cambios en el ángulo de contacto del polipirrol. Razonablemente, el PPy dopado con ácido dodecibencensulfónico muestra mayor hidrofobicidad debido a la incorporación de cadenas alquílicas largas en el grupo dopante. Esta manera inédita de alterar las propiedades del polipirrol puede ser de gran utilidad para fabricar superficies de PPy con propiedades de interés.

V.7. FORMACIÓN DE LIBRERÍAS COMBINATORIAS: REACCIÓN DE POST-MODIFICACIÓN

El estudio de las reacciones de modificación de polímeros conductores generalmente involucra la reacción de sólidos con reactivos en suspensión y la posterior separación y eliminación del solvente previo a su análisis espectroscópico. El procedimiento es lento e involucra la pérdida de polímero. Además se requiere un lavado extenso para asegurar que la modificación observada no se debe a la retención del agente modificante sin reaccionar.

Uno de los problemas más difíciles de enfrentar en la generación de librerías combinatorias de polímeros conductores es encontrar un soporte adecuado para la macromolécula de forma de poder introducir distintas modificaciones. Utilizando soportes de polietileno o polipropileno para el polímero se pueden realizar fácilmente modificaciones sobre éste, realizando este procedimiento es posible generar una librería en forma sencilla, eficiente y rápida.

Como puede observarse en la **Figura 79**, el método combinatorio no sólo permite optimizar tiempo sino que además permite economizar reactivos.^[30]

Para llevar a cabo la post-modificación de los polímeros conductores estudiados en esta tesis, se realizaron reacciones de adición nucleofílicas a sistemas α,β -insaturados.^[164]

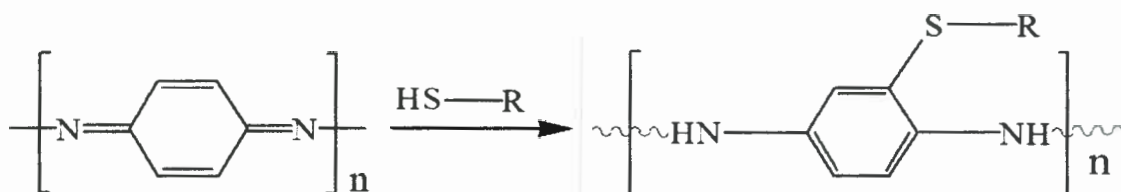


Figura 79. Comparación de la modificación y verificación de la funcionalización del polímero en polvo y soportado en PE o PP.

La adición nucleofílica de aminas y tioles a anillos quinoniminas fue propuesto como un método eficaz para la post-modificación de polianilina por Han y col. [160, 161] Ellos demostraron que las aminas y los tioles podrían reaccionar con la forma quinonimina de la PANI. De esta manera, se produce un autodopado de la PANI, la cual fue modificada covalentemente con un tiol que contiene un grupo sulfinato. [162]

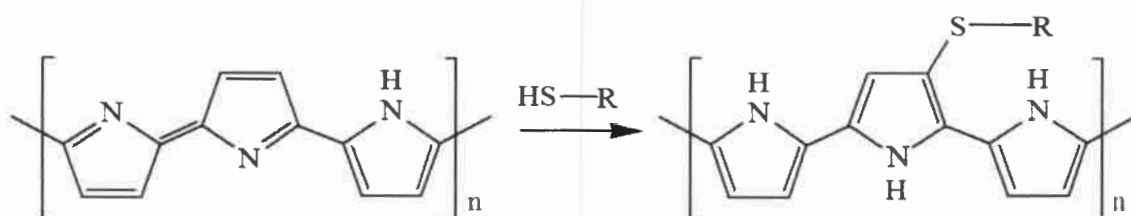
En nuestro laboratorio, se investigó la adición nucleofílica de iones sulfito, y otros nucleófilos. [164]

De esta manera, la PANI puede ser fácilmente modificada por adición nucleofílica dando polímeros con diferentes grupos unidos a la cadena principal, cambiando las propiedades del polímero. En el **Esquema 26** se presenta de forma general la reacción de adición nucleofílica a la polianilina.



Esquema 26. Reacción general de adición nucleofílica de tioles a la PANI.

En este trabajo, se exploró la reacción de adición nucleofílica al polipirrol, para modificar a dicho polímero con diferentes nucleófilos. ^[158, 168] Los diferentes nucleófilos atacan en la posición β de los anillos electrofílicos de la cadena del PPy (**Esquema 27**), semejantes a las unidades quinoniminas que sufren ataque nucleofílico con adición en el anillo. ^[169]



Esquema 27. Reacción general de adición nucleofílica de tioles al PPy.

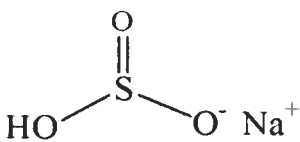
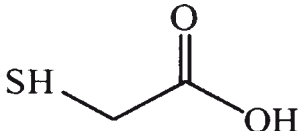
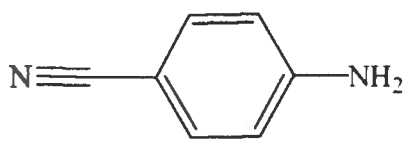
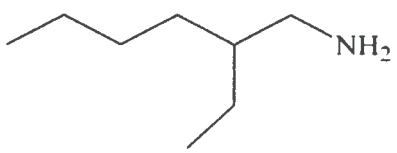
Como se presentó anteriormente, tanto el polipirrol como la polianilina fueron modificados a través de reacciones en paralelo de adición nucleofílicas. Con el objetivo de crear diferentes materiales con diversas propiedades para sus potenciales aplicaciones. Variando el nucleófilo se puede conseguir que diferentes grupos funcionales se encuentren unidos a la cadena polimérica, y así obtener una librería combinatoria de polímeros conductores funcionalizados.

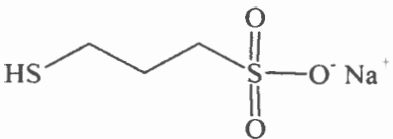
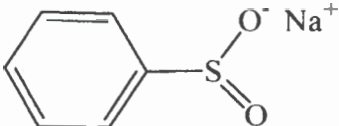
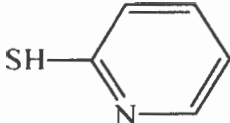
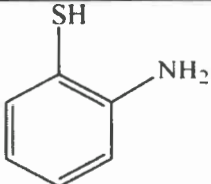
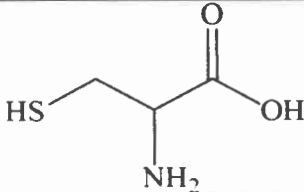

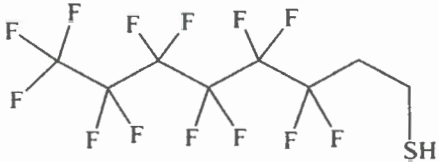
Una vez realizadas las modificaciones a través del método tradicional, de reflujo, las películas funcionalizadas fueron caracterizadas para verificar la modificación. Para ello se utilizaron diferentes técnicas, espectroscopia UV-Visible, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de las películas soportadas en PE o PP, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier *in-situ*, también se realizó el análisis superficial de las mismas a través de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

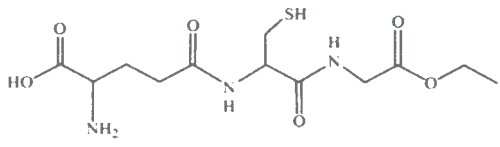
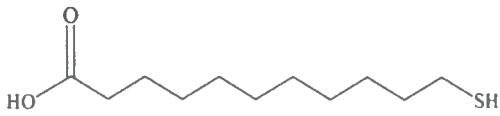
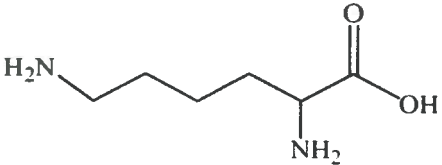
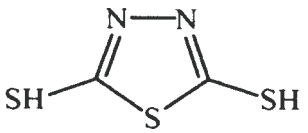
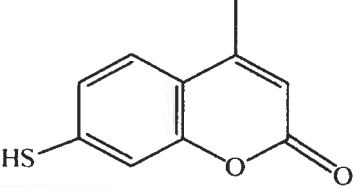
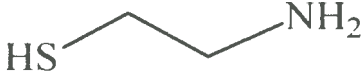
y espectroscopia XANES. Se realizaron HTS de conductividad y de solubilidad, microscopia electrónica de barrido y por último se analizó la modificación a través de una propiedad superficial como lo es la mojabilidad a través de la medición del ángulo de contacto de los films funcionalizados.

Primero se presentan los resultados obtenidos para la modificación del polipirrol, ya que en esta tesis fue el polímero más ampliamente caracterizado. La post-modificación se realizó como se planteó en la parte experimental. La nomenclatura y estructura de los nucleófilos seleccionados para las modificaciones se presentan en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Estructuras de los nucleófilos utilizados para la modificación del PPy.

Nomenclatura	Abreviatura Utilizada	Estructura
Bisulfito de sodio	BIS	
Ácido Tioglicólico	TIO	
p-cianoanilina	CIANO	
2-etilhexilamina	EHA	

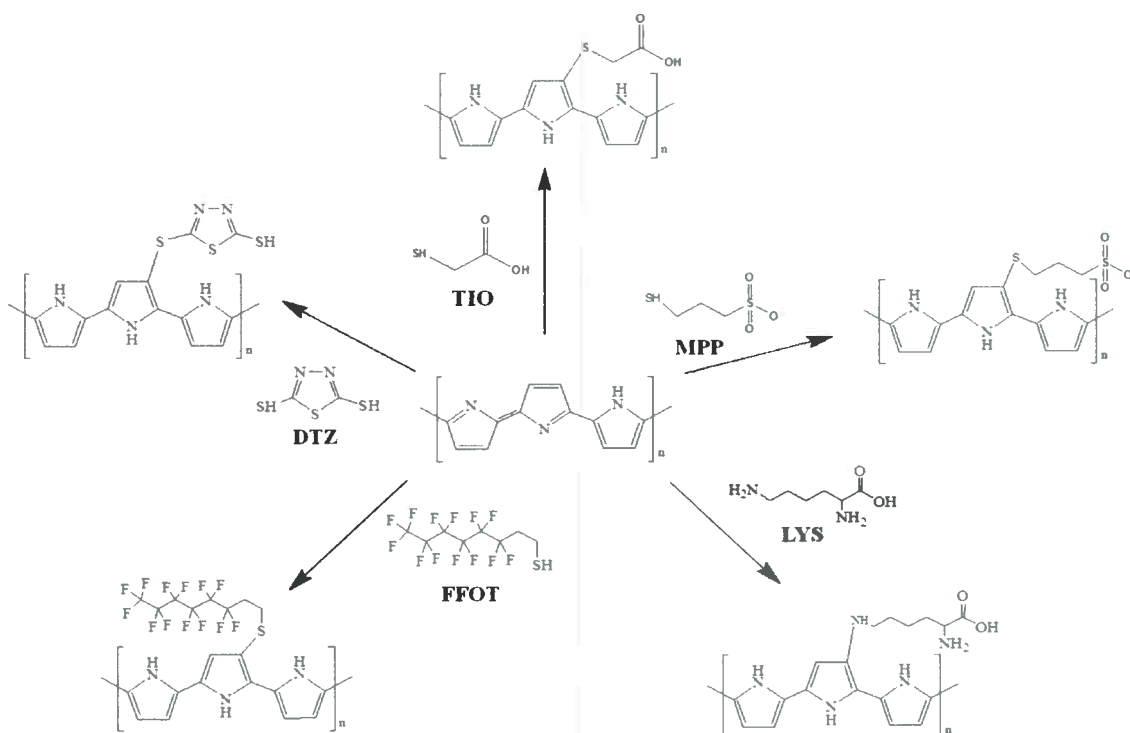
<p>Mercaptopropansulfonato de sodio</p>	<p>MPP</p>	
<p>Bencensulfinato de sodio</p>	<p>BS</p>	
<p>2-mercaptopiridina</p>	<p>MPI</p>	
<p>2-aminofenol</p>	<p>ATF</p>	
<p>L-cisteína</p>	<p>CYS</p>	
<p>Dodecanotiol</p>	<p>DOT</p>	
<p>Tridecafluor-1-octanotiol</p>	<p>FFOT</p>	

Glutación	GTT	
11-mercaptoundecanoico	MUD	
Lisina	LYS	
2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol	DTZ	
7-mercapto-4-metilcumarina	CUM	
Cisteamina	CIA	

V.7.1. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICAS A PELÍCULAS DE POLIPIRROL

Los nucleófilos seleccionados para llevar a cabo las reacciones de adición nucleofílicas a las películas de PPy depositadas sobre PE Y PP son los presentados en la **Tabla 10 (V.7.)**.

Los resultados de los espectros UV-Vis y FTIR se presentan para cinco modificaciones, con: i). ácido tioglicólico (TIO), ii). tridecafluor-1-octanotiol (FFOT), iii). 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol (DTZ), iv). mercaptopropansulfonato, y v). lisina (LYS) (**Esquema 28**). Las cuales se seleccionaron por la diversidad de los nucleófilos.



Esquema 28. Reacciones de adición nucleofílicas al PPy con los nucleófilos seleccionados.

La funcionalización con lisina (PPy-LYS), se eligió porque en este caso no se usa un tiol como grupo nucleofílico sino un grupo amino, y así demostrar la potencialidad de dicho método para modificar polímeros conductores. La adición de aminoácidos es de interés porque permitiría conjugar otros grupos por reacciones características de síntesis de péptidos. ^[260]

Lo primero que se analizó, fue el cambio de bandas que ocurre por reacción de adición nucleofílica (que produce el estado reducido pero modificado del polímero) o

reducción redox, para esto se comparó los espectros UV-Vis y FTIR de la modificación con el espectro del PPy reducido (PPy-Red) y con el PPy sin modificar (PPy).

En la **Figura 80** se presentan los espectros UV-Vis y FTIR del polipirrol modificado con ácido tioglicólico (PPy-TIO). Se observa como en el espectro UV-Vis del PPy-TIO la banda a 430 nm (transición π - π^*) se desplaza hacia menores longitudes de onda, como también ocurre cuando el polímero está reducido.

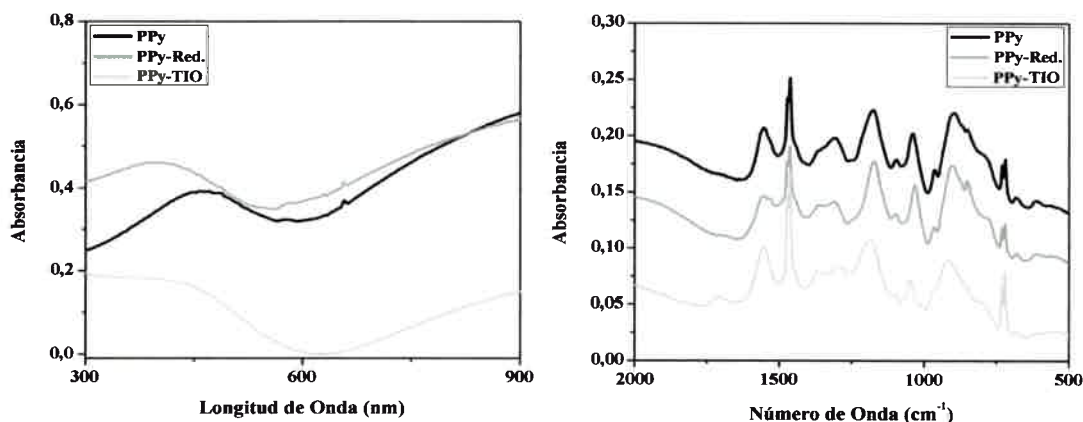


Figura 80. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-TIO.

Junto a las bandas de absorción características en el espectro FTIR del polímero, pueden observarse nuevas bandas, entre ellas sobresale la banda a 1711 cm^{-1} asignada al estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ incorporado a la cadena polimérica durante la modificación. También, se observa disminución de la intensidad y desplazamientos en algunos picos (el pico que aparece a 1306 cm^{-1} en el PPy se ve desplazado a menor energía (1296 cm^{-1}) en el PPy-TIO). El pico correspondiente al estiramiento C-S no se logra ver, esto puede ser debido a que en la región donde dicho pico aparece ($500 - 600\text{ cm}^{-1}$) se encuentra la región donde aparecen las bandas correspondientes a la deformación dentro y fuera del plano del anillo del pirrol (de 650 y 760 cm^{-1}).^[217, 221]

Es importante aclarar que cuando se realiza la comparación en los espectros FTIR es siempre respecto al PPy sin modificar.

Los espectros UV-Vis y FTIR correspondientes a la reacción con tridecafluor-1-octanotiol (FFOT), se muestran en la **Figura 81**.

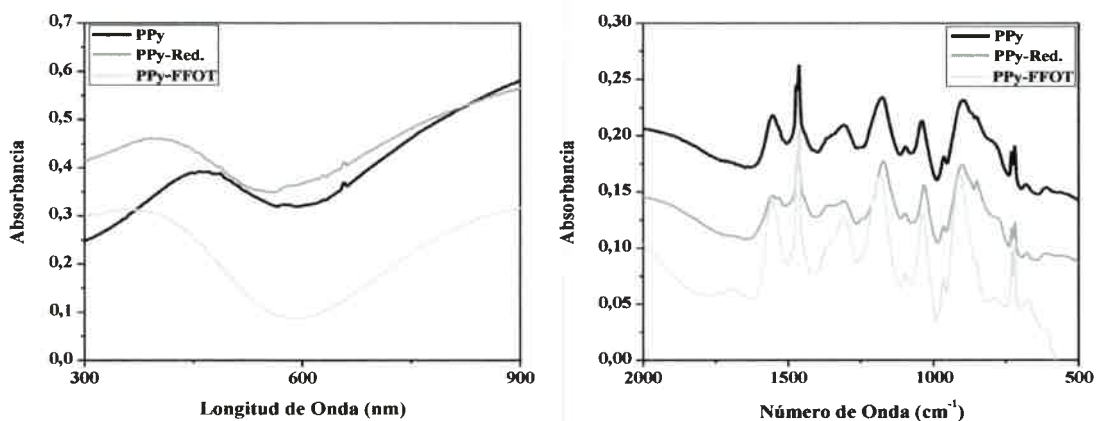


Figura 81. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-FFOT.

En el espectro UV-Vis, el corrimiento de la banda a 430 nm es semejante al observado en el espectro del PPy-Red., lo cual correlaciona con un cambio en las propiedades electrónicas cuando el polímero se encuentra en estado reducido.

El espectro FTIR del PPy-FFOT sufre cambios en las bandas características del PPy, podemos destacar, la región del estiramiento C-S entre 500 y 600 cm^{-1} indicando el nuevo enlace formado entre el tiol y el anillo pirrólico. La banda a 1548 cm^{-1} (PPy sin modificar) asignada al estiramiento C-C / C=C se desplaza a 1558 cm^{-1} en el PPy-FFOT, la banda a 1180 cm^{-1} (PPy) correspondiente a la flexión en el plano de C-H / N-H está desplazada a 1190 cm^{-1} en el PPy modificado. En el espectro del PPy, a 895 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace C-H, la cual se desplaza a 912 cm^{-1} cuando el PPy es modificado.

En la **Figura 82** se presentan los espectros correspondientes a la modificación con 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol (DTZ).

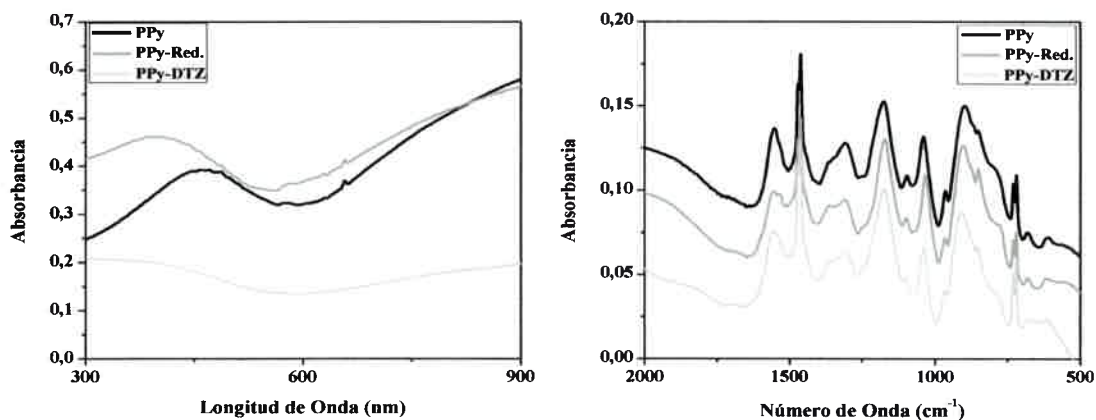


Figura 82. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-DTZ.

En el espectro UV-Vis se observa el mismo desplazamiento en la banda a 430 nm, hacia mayores energías, cuando el polímero se modifica con DTZ, en comparación al PPy sin modificar, lo que indica un cambio en las propiedades electrónicas del polímero. Cuando se comparan los espectros FTIR, se ven corrimientos de las bandas de absorción características del PPy, (Tabla 4, V.I.I.). Se puede ver cambio en la región entre 500 y 600 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-S.

Los espectros UV-Vis y FTIR del PPy-MPP, correspondientes a la reacción con el mercaptopropansulfonato se muestran en la **Figura 83**.

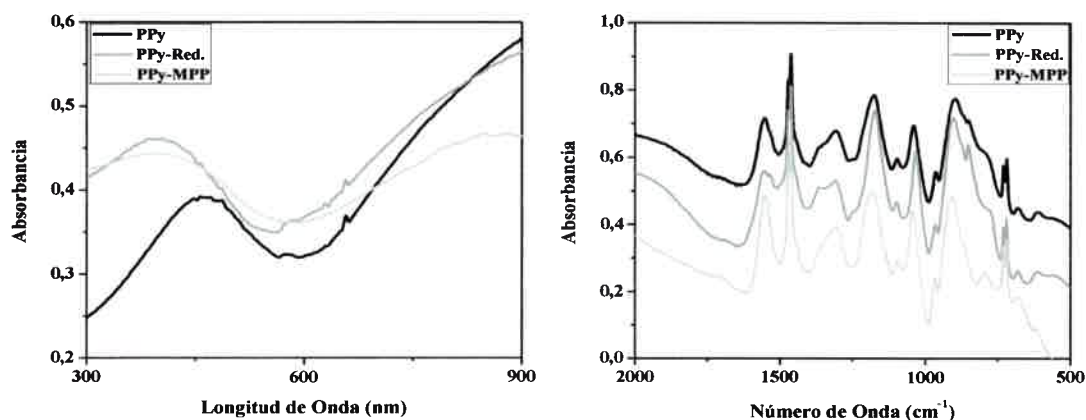


Figura 83. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-MPP.

También se observan cambios en ambos espectros (UV-Vis y FTIR), el espectro UV-Vis del PPy-MPP correlaciona con el PPy reducido, donde la banda correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$ sufre un corrimiento hipsocrómico con respecto al polímero sin modificar.

Con respecto al espectro FTIR se presentan ciertas modificaciones con respecto a la frecuencia donde aparecen las bandas características de este polímero. La banda a 1037 cm^{-1} asignada a la flexión en el plano de C-H / N-H se desplaza a 1045 cm^{-1} en el PPy-MPP, en esta zona también aparecen las bandas correspondientes al grupo $-\text{SO}_3$. Una de las bandas asignadas a la flexión fuera del plano del enlace C-C a aproximadamente 794 cm^{-1} en los anillos del polipirrol, se desplaza a 785 cm^{-1} y la banda es bien definida cuando el polímero está modificado con MPP.

En la **Figura 84** se muestra el espectro UV-Vis y el espectro FTIR del polímero modificado con LYS, comparado con el PPy sin funcionalizar y el polímero reducido.

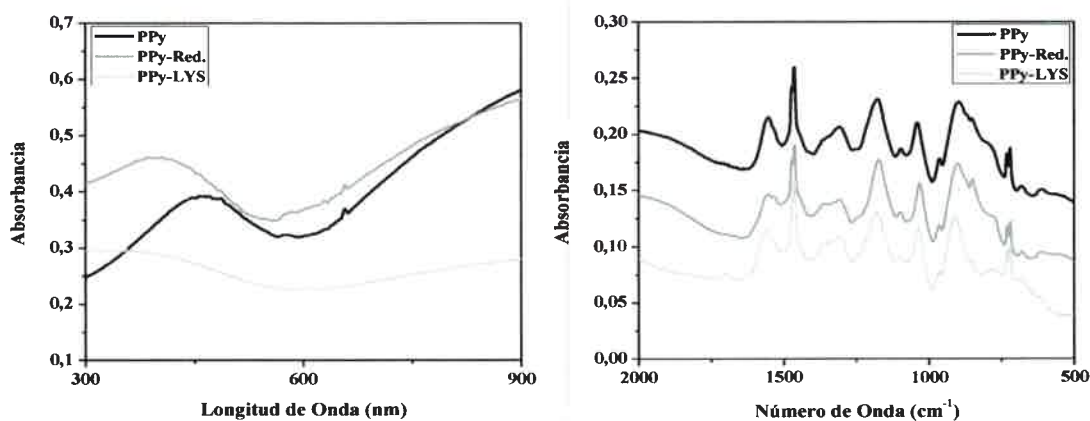


Figura 84. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) del PPy, PPy reducido y PPy-LYS.

Junto a las bandas de absorción características del polímero pueden observarse nuevas bandas, entre ellas se puede asignar a 1699 cm^{-1} al alargamiento del grupo C=O incorporado a la cadena polimérica durante la modificación. También se observa disminución de la intensidad y un corrimiento en la mayoría de las bandas del PPy-LYS con respecto al PPy.

Cabe aclarar, que para todas las reacciones de adición nucleofílica al polipirrol se observaron cambios tanto en los espectros UV-Vis como FTIR, demostrando que la modificación se llevó a cabo.

Se concluye que cuando el polímero está modificado, éste cambia su estructura y estado electrónico cuando se lo compara con el PPy sin modificar.

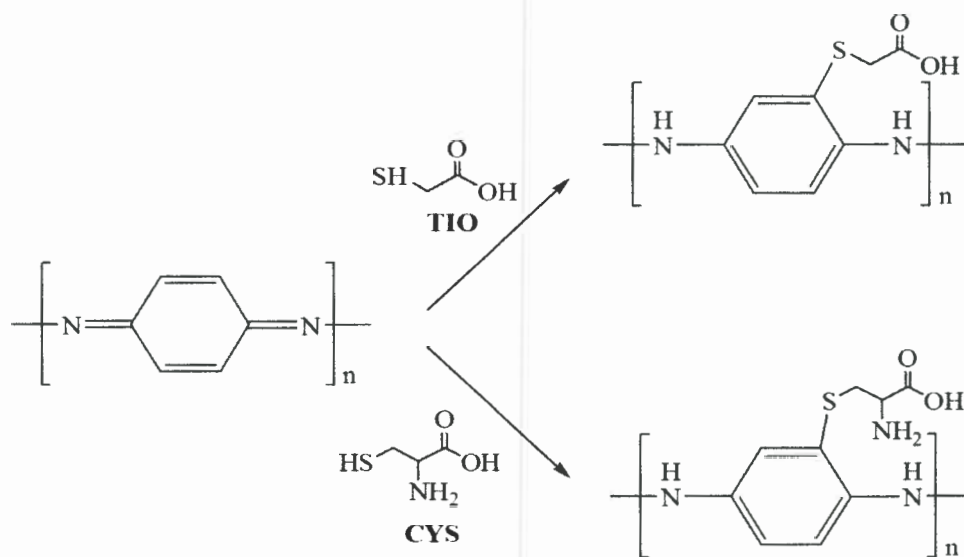
Al comparar los espectros UV-Vis y FTIR de los PPy modificados con diferentes nucleófilos con los espectros del polímero reducido, se puede sugerir que la reacción de adición nucleofílica origina un producto reducido debido al mecanismo de reacción, pero no se trata de una simple reacción de reducción redox sino a una modificación. Por lo tanto, se puede llevar a cabo una reacción superficial sin variar el espesor de la película de polímero, y el no solubilizarse implica que el PPy base permanece en el film.

Estos resultados muestran la potencialidad de este método (la post modificación de polímeros conductores) en lo que respecta al descubrimiento de nuevos materiales.

V.7.2. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICAS A PELÍCULAS DE POLIANILINA

De acuerdo a los resultados obtenidos para el Polipirrol, se realizaron las adiciones nucleofílicas a películas de polianilina. En este caso el número de nucleófilos seleccionados es menor que para el polipirrol. Para la modificación de PANI se seleccionaron los siguientes moléculas: 2-aminotiofenol (ATF), cisteína (CYS), dodecanotiol (DOT), glutatión (GTT), 2-mercaptopiridina (MPI), cisteamina (CIA) mercaptopropansulfonato (MPP), 11-mercapto-4-unodecanoico (MUD) y ácido tioglicólico (TIO)

Los resultados de los espectros UV-Vis y FTIR se presentan para dos modificaciones, con: i). ácido tioglicólico (TIO) y ii). Cisteína (CYS) (**Esquema 29**).



Esquema 29. Reacciones de adición nucleofílicas a la PANI con los nucleófilos seleccionados.

En la **Figura 85** se presentan los espectros UV-Vis y FTIR de PANI modificada con ácido tioglicólico (TIO). Cabe aclarar, que para todas las reacciones de adición nucleofílica a la polianilina se observaron cambios tanto en los espectros UV-Vis como FTIR, y en ninguno de los casos el polímero modificado se solubilizó en el solvente utilizado para la reacción.

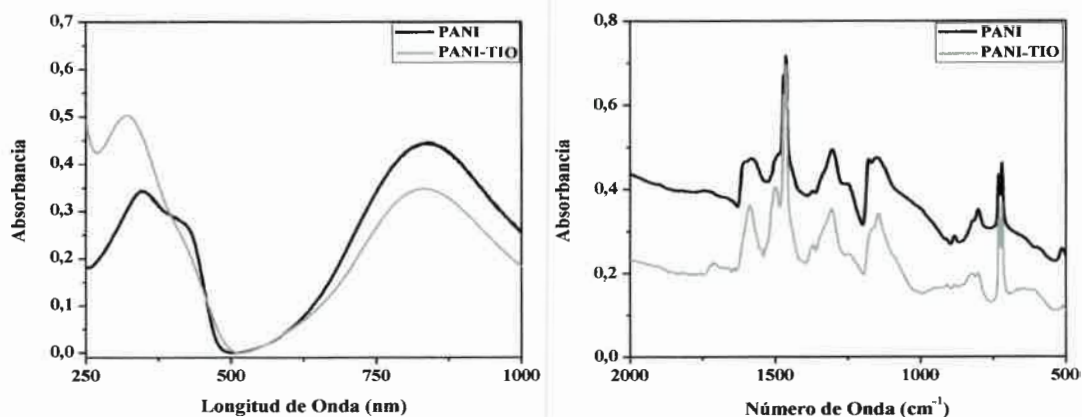


Figura 85. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) de la PANI, y PANI-TIO.

El espectro UV-Vis de PANI modificada muestra cambios con respecto a las bandas de PANI sin modificar. Tanto la banda a 380 nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, y la banda a 850 nm que es asignada a la transición del excitón de los anillos quinónicos, se ven desplazadas a menores longitudes de onda, lo que indica que hay cambios en las propiedades eléctricas cuando el polímero es modificado.

En el espectro FTIR se observan las bandas de absorción características del polímero (Tabla 5 (V.1.1.)), donde se ven desplazamientos en algunas bandas como también cambios en las intensidades de los picos. Se observan nuevas bandas, en la que se destaca el alargamiento del grupo C=O a 1716 cm^{-1} , incorporado a la cadena polimérica durante la modificación, ya que el TIO es un ácido carboxílico.

Los espectros UV-Vis y FTIR correspondientes a la modificación con cisteína (CYS) se muestran en la Figura 86.

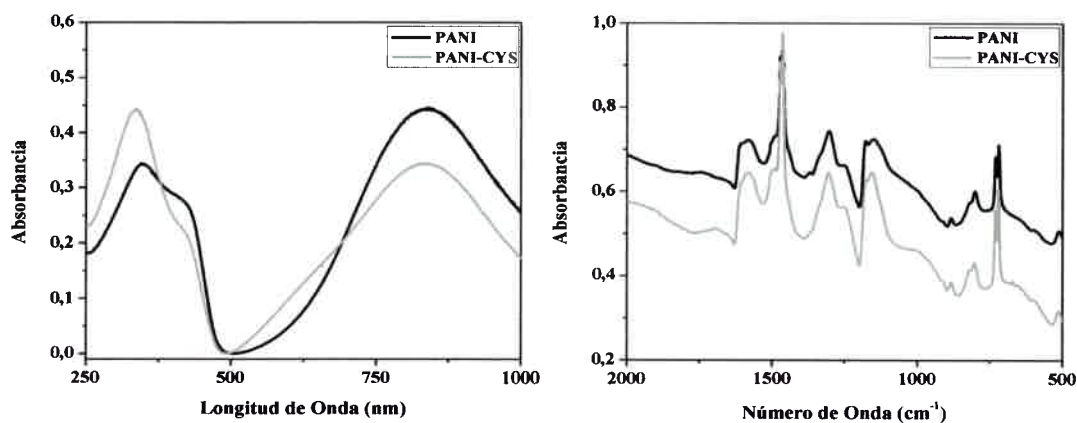


Figura 86. Espectro UV-Vis (Izq.) y FTIR (Der.) de la PANI, y PANI-CYS.

La banda a 380 nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, en el espectro UV-Vis de PANI, sufre un corrimiento hipsocrómico cuando la PANI es modificada con CYS. Lo que indicaría una variación en las propiedades eléctricas del polímero.

Con respecto al espectro FTIR de la PANI-CYS, el principal indicio que el polímero fue modificado, es la aparición de la banda a 1708 cm^{-1} asignada al

alargamiento C=O, el cual está presente en la molécula que actúa como nucleófilo. Además, se ven desplazamientos en las bandas características de la PANI cuando el polímero se modifica.

Estas evidencias en el espectro FTIR, nos indican que tanto el TIO como CYS, reaccionan con la PANI a través de un mecanismo de adición nucleofílica como se planteó anteriormente para el polipirrol.

V.7.3. ANÁLISIS SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS DE PPY MODIFICADOS

V.7.3.1. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X. (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es la técnica de análisis más utilizada en la caracterización química de la superficie. Los espectros XPS de los polímeros modificados, permitieron ratificar los datos obtenidos en la espectroscopia infrarroja. A partir de estos datos se ve que el polímero fue modificado en la superficie por adición de un nucleófilo al anillo pirrólico de la cadena polimérica.

Se realizaron los espectros XPS para algunas modificaciones; ácido tioglicólico (TIO), 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol (DTZ), lisina (LYS), tridecafluor-1-octanotiol (FFOT) y mercaptopropansulfonato de sodio (MPP). La caracterización mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se va a centrar en los picos característicos de N 1s, S 2p y el pico de F 1s en el espectro del PPy-FFOT; el pico del O 1s generalmente corresponde a contaminación de la superficie, es por eso que no se lo analiza. En la **Figura 88** se presenta el espectro XPS para el film de PPy, para poder compararlo con los espectros XPS de las películas de PPy modificadas. En el gráfico inserto se muestra la línea de base del espectro XPS en la región del S 2p, este pico se puede deconvolucionar en 2p_{1/2} y 2p_{3/2},^[261] por lo tanto de acuerdo a las especies presentes en las superficies el pico sufre variaciones. El pico del S del PPy proviene del agente oxidante (APS) que se utiliza para sintetizar el PPy y como los nucleófilos en su mayoría poseen S, es uno de los picos que se analiza para corroborar la modificación.

En el espectro del PPy (**Figura 87**), se ven claramente los picos correspondientes a C 1s (284,86 eV), N 1s (399,44 eV) y S 2p de baja intensidad (167,33 eV).

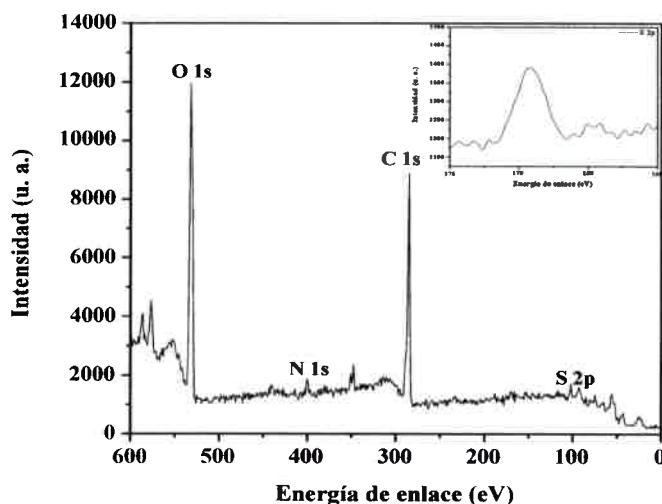


Figura 87. Espectro XPS de film de PPy. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.

En la **Figura 88** se muestra el espectro XPS del PPy modificado con ácido tioglicólico (TIO).

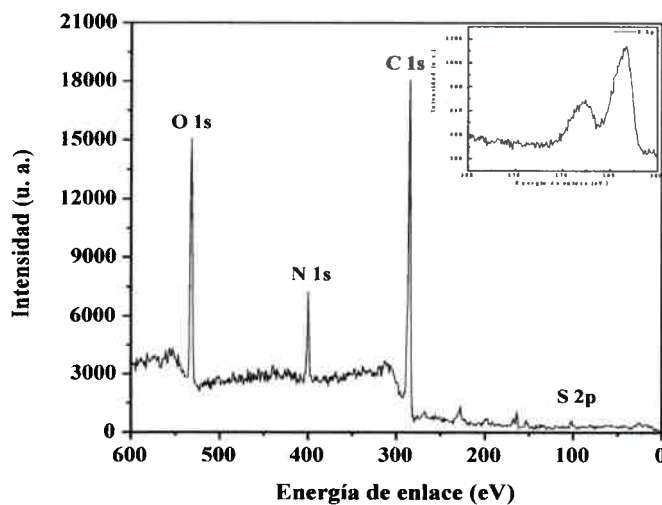


Figura 88. Espectro XPS de film de PPy-TIO. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.

En el gráfico del PPy-TIO se ven los picos del N 1s (399.8 eV), C 1s (284,8eV) y se ve claramente en el gráfico inserto como el pico del S 2p que aparece a 168,8 eV y a 167,8 eV ($2p_{1/2}$ y $2P_{3/2}$). Por lo tanto no solo hay S del agente oxidante sino del nuevo enlace C-S que se formo entre el PPy y el ácido tioglicólico.

En el espectro XPS para PPy-FFOT (**Figura 89**), se observan los picos del C 1s (283,33 eV), N 1s (399,06 eV), S 2p (167,31 y 162,91 eV corresponden a $2p_{1/2}$ y $2P_{3/2}$) y un pronunciado pico correspondiente al F 1s a 687,9 eV, el cual se presenta en el gráfico inserto. Las evidencias que se presentes en el espectro, como la aparición del pico del F 1s y los distintos picos del S 2p, garantizan que la modificación ocurrió.

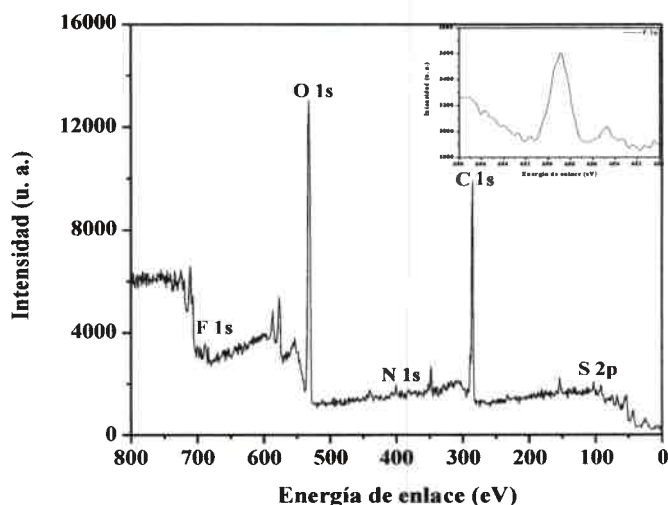


Figura 89. Espectro XPS de film de PPy-FFOT. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del F 1s.

En la **Figura 90** se presenta el espectro XPS correspondiente al PPy-DTZ. Al igual que los espectros anteriores vemos el pico de C 1s a 285 eV, N 1s a 400 eV y el pico del S 2p se presenta con cambios con respecto al PPy sin modificar, se ven dos picos a 169,5 eV y 164,7 eV que corresponden a $2p_{1/2}$ y $2P_{3/2}$ respectivamente. Nuevamente vemos como la superficie del PPy es modificado.

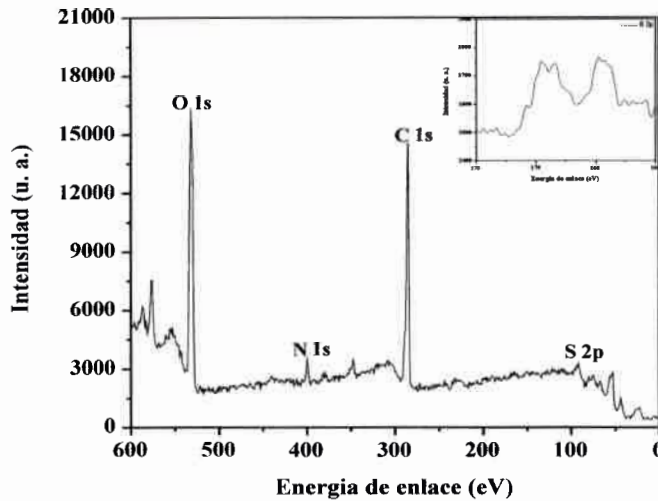


Figura 90. Espectro XPS de film de PPy-DTZ. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.

En la **Figura 91** se muestra el espectro XPS para el PPy-MPP, se observan los picos del C 1s (285,3 eV), N 1s (400,5 eV), S 2p (169,3 y 164 eV correspondiente a $2p_{1/2}$ y $2P_{3/2}$ respectivamente).

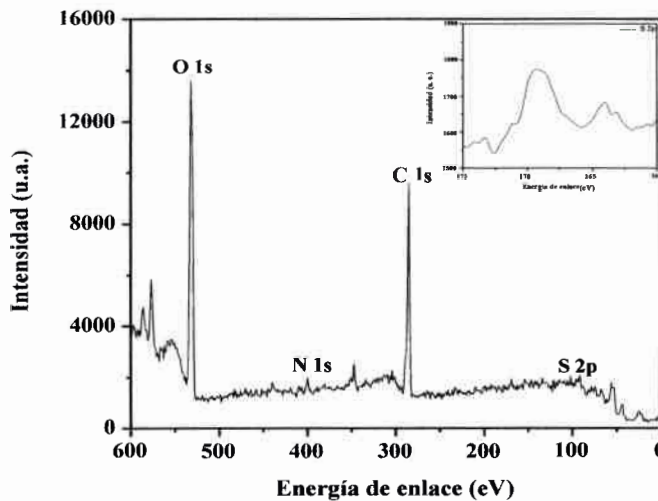


Figura 91. Espectro XPS de film de PPy-MPP. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del S 2p.

El espectro correspondiente a PPy-LYS se presenta en la **Figura 92**. Los picos que se observan son: C 1s (285 eV), N 1s (407,5 eV y 401,5 eV), S 2p (168,7 eV), en este caso vemos un solo pico de S, como se observó para el PPy sin modificar, el cual proviene del agente oxidante. En el gráfico inserto se presenta la línea de base del espectro XPS en la región del N 1s, ya que aparecen 2 picos correspondiente al N 1s, a 401,5 eV asignado al nitrógeno pirrónico y a 407,5 eV corresponde a la protonación de los grupos aminos de la lisina, ^[262] lo que indica la incorporación de la LYS a la cadena polimérica.

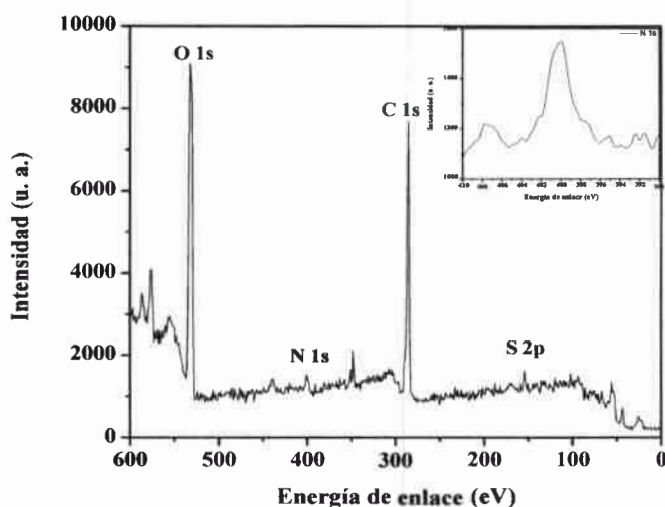


Figura 92. Espectro XPS de film de PPy-LYS. Gráfico inserto: Línea de base del espectro XPS en la región del N 1s.

Las evidencias en los espectros XPS y lo expuesto en los espectros FTIR, demuestran que la superficie del PPy depositado sobre PE y PP, se ha modificado con diferentes nucleófilos, mediante una reacción de adición nucleofílica.

V.7.3.2. Espectroscopia de absorción de Rayos X. Estructura Cercana al Umbral de la Absorción de Rayos X. (XANES)

Se realizaron espectros XANES de las mismas modificaciones que se expusieron anteriormente, excepto para la modificación con ácido tioglicólico, para XPS.

Muchas de las transformaciones que sufren los compuestos que contienen azufre (S) involucran cambios en el estado de oxidación de este elemento (de -2 a +6) en el compuesto que puede ser tanto orgánico como inorgánico. Por lo que, estudiar el estado de oxidación del S en un conjunto de compuestos dado es un criterio importante al momento de evaluar las probables diferentes especies que puede estar formando el S con su entorno (ej., especies químicas o especiación química). Además, la facilidad y la multiplicidad con la que el S puede unirse tanto entre sí como a otros elementos genera una alta variedad de compuestos (sean orgánicos o inorgánicos) con relativa complejidad en su especiación. La técnica XANES se revela como una técnica óptima para dilucidar tanto el estado de oxidación promedio como la relación entorno-átomo absorbente, por lo que en este trabajo comenzamos a investigar a partir de tales ventajas los diferentes estados de oxidación del S para cada entorno particular, y su relación con el entorno de acuerdo a los precursores utilizados y a la síntesis/función buscada.

En este trabajo, sólo se estudió los aspectos ligados a los estados de oxidación del S, por lo que hacemos uso exclusivamente de la técnica XANES.

En la **Figura 93** se muestran los distintos espectros XANES en el borde K del S.

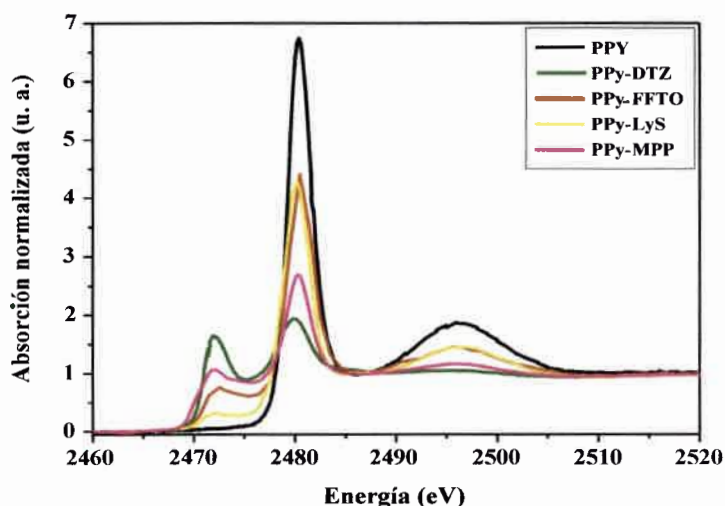


Figura 93. Espectros XANES de películas de PPy y PPy modificados.

En una primera aproximación, y de acuerdo a la variada bibliografía existente sobre la interpretación de los datos SK XANES, se siguió lo consignado por Vairavamurthy. ^[263] De tal trabajo podemos observar, por comparación, la presencia o no de determinadas especies químicas en las muestras estudiadas.

Es interesante destacar que este autor ha desarrollado un método de análisis de los espectros S K XANES en los que hay presentes más de una especie, el que ha llamado “índice de oxidación”. Este método permite identificar las posibles especies presentes en los compuestos estudiados, tanto como su presencia relativa, estudiando posición e intensidad de las líneas blancas, por intermedio de deconvolución gráfica. A la vez, estos resultados pueden ser correlacionados con los obtenidos mediante la técnica XPS, propiciando de esta manera un enfoque multitécnico el que permitirá dilucidar aspectos básicos de los sistemas estudiados.

V.7.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER in-situ DEL PPy MODIFICADO

Los espectros SNIFTIRS del Polipirrol modificado con ácido tioglicólico (TIO), se presentan en la **Figura 94**.

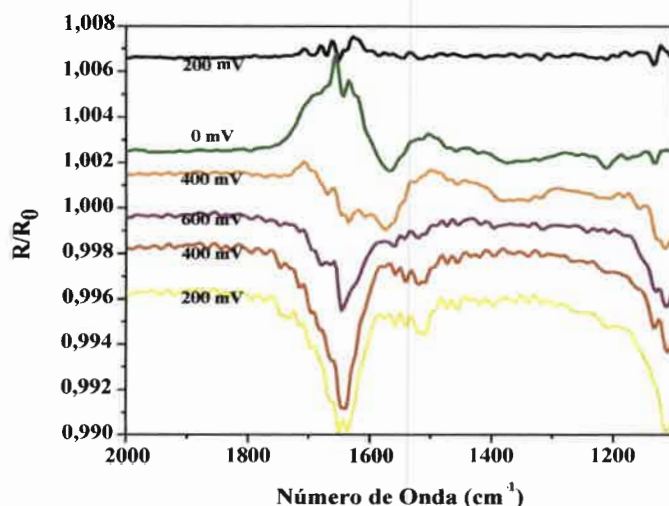


Figura 94. Espectros SNIFTIRs de la oxidación de PPy modificado con TIO en HClO₄ (límite anódico 600 mV_{ERH}) y posterior reducción (límite catódico 0 mV_{ERH}) de los productos formados.

En estos espectros se observan cambios en la banda a 1300 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-C entre los anillos. A medida que oxidamos el polímero, a potencial mayor a 200 mV, esta banda cambia con respecto al espectro del polímero reducido (0 mV), lo que nos indica que se va generando otra especie que en el PPy reducido no tenemos, y esto es coherente si vemos las estructuras del polímero reducido y oxidado (estructura bencenoide y quinoide respectivamente). Cuando el polímero se oxida hay menos C-C simples y tenemos mayoritariamente C=C.

Por otro lado, la banda del carbonilo del ácido tioglicólico no se logra ver, ya que esta aparece aproximadamente a 1700 cm^{-1} , y en esta zona es donde se ve el agua. Cabe aclarar que en la zona entre 1600 y 1800 cm^{-1} , corresponde a la absorción de agua, por lo que no se puede hacer un análisis de las bandas del PPy y del estiramiento C=O, que se encuentran ubicadas en esta zona. No se ven los cambios en la banda del polarón a 1800 cm^{-1} , ya que cuando el PPy es modificado, su conductividad disminuye significativamente. Esto confirma la existencia de efectos electrónicos de la modificación.

V.7.5. MORFOLOGIA DEL POLIPIRROL MODIFICADO

Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) del Polipirrol y del Polipirrol modificado con ácido tioglicólico (TIO) se presentan en la **Figura 95**.

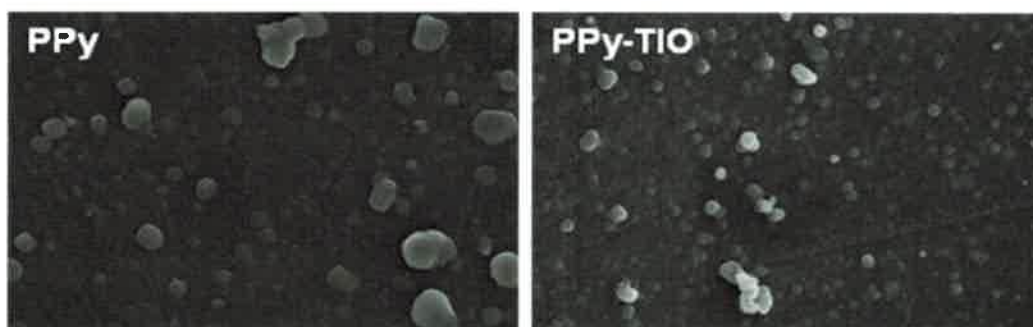


Figura 95. Imágenes SEM del PPy y PPy modificado con TIO.

El Polipirrol depositado sobre polietileno, fue obtenido como se explicó en la parte experimental (oxidación química utilizando APS como agente oxidante), para la modificación se usa el método de reflujo y una solución 0,1M de TIO como nucleófilo.

Podemos observar que la morfología del PPy es granular, cuando se sintetiza de la forma descrita, vale destacar que la morfología de este polímero cambia de acuerdo a la forma que se sintetice o dependiendo del agente oxidante que se utilice. ^[264] Para la modificación del PPy con TIO la morfología no varía luego de la modificación, por lo tanto sigue siendo granular.

V.7.6. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL POLIPIRROL MODIFICADO

En la **Figura 96** se presentan los voltagramas cíclicos para el polipirrol y PPy modificado con TIO. El polipirrol se sintetizó electroquímicamente como se menciona en la parte experimental, luego el polímero electrodepositado sobre un electrodo de platino fue modificado con una solución de ácido tioglicólico, para ello se sumergió el electrodo en la solución del nucleófilo durante 2 horas a una temperatura de 60°C, al igual que el método de reflujo que se utiliza para la modificación de los films de PPy depositado sobre PE y PP. Luego el análisis electroquímico mediante la voltametría cíclica se llevo a cabo en medio ácido (HClO_4 0,1 M).

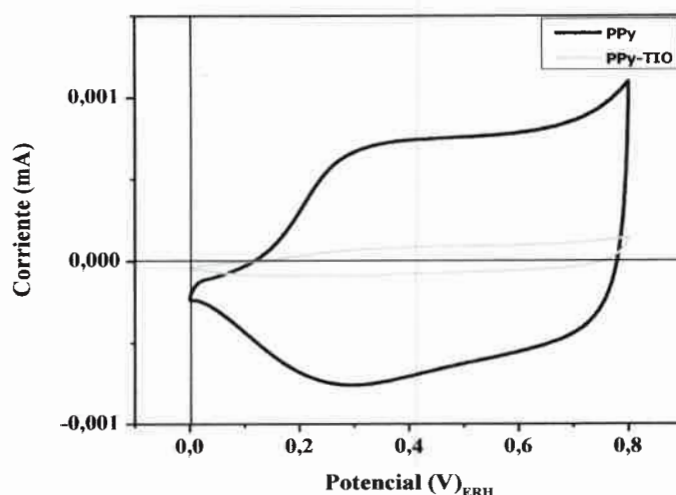


Figura 96. Voltamperometría cíclica de una película de PPy y PPy-TIO en HClO_4 0,1 M.

Ref.: ERH; $v=10$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

Las corrientes observadas para los procesos redox del PPy modificado son aproximadamente 6 órdenes de magnitud menores que en el caso del PPy. Esta variación en las corrientes se puede explicar si se considera que la disminución de la carga redox está asociada a una estructura más compacta (menos hidratada) del polímero cuando este se modifica con ácido tioglicólico.

Sin embargo, no puede descartarse una contribución importante de la conductividad del polímero modificado ($1,2 \text{ Scm}^{-1}$), puesto que también se ha observado una disminución de la misma en órdenes de magnitud cuando se compara con el polímero no modificado ($11,26 \text{ Scm}^{-1}$).

También, se realizó el análisis electroquímico de la película de PPy electrodepositado sobre el electrodo de platino, en medio básico (NaOH 0,1M), para observar como es el comportamiento del PPy modificado a diferente pH. Para este análisis, la voltametría cíclica se llevó a cabo en medio básico. Los voltagramas del PPy y PPy-TIO en medio básico se presentan en la **Figura 97**.

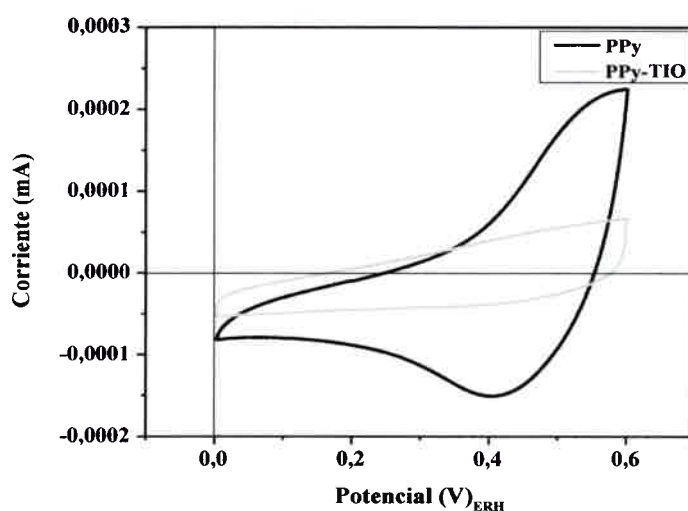


Figura 97. Voltamperometría cíclica de una película de PPy y PPy-TIO en NaOH 0,1 M.

Ref.: ERH; $v=10 \text{ mV/s}$; Trabajo: Ptpc.

En base al análisis anterior, en medio básico la principal contribución de la modificación es el descenso en la conductividad. La presencia de grupos unidos al anillo pirrólico en posición β al nitrógeno puede resultar en un impedimento estérico para la conformación lineal de cadena, requerida para la conjugación extendida. Por otra parte,

ya que la presencia del grupo resulta en un impedimento estérico al salto electrónico, “*electrón hopping*”, entre cadenas, también disminuiría la conductividad.

V.7.7. EXPLORACIÓN RÁPIDA DE ALTA EFICIENCIA (HTS).

V.7.7.1. HTS de Solubilidad

Como se ha mencionado reiteradamente, la alta conductividad electrónica y la gran estabilidad ambiental, hacen que el polipirrol sea un polímero conductor con grandes perspectivas para poder ser utilizado en multitud de aplicaciones. Sin embargo, posee un gran inconveniente, la poca solubilidad que presenta en la mayoría de los solventes orgánicos comunes, lo que dificultan la procesabilidad del material, limitando así sus aplicaciones prácticas. Una parte importante de las investigaciones que se realizan sobre PPy, como también en otros polímeros conductores van dirigidas a dicho inconveniente. Es por tal razón que en este trabajo se estudió la solubilidad de los polipirroles modificados.

Las pruebas de solubilidad se realizaron de la siguiente manera: las películas de PPy modificadas se dividieron en dos grupos, y de acuerdo a las características del grupo funcional que presentan los nucleófilos se probó la solubilidad en medio ácido o medio básico. En todos los caso se probó primero en Agua. En la parte experimental se explica detalladamente los solventes y mezcla de solventes seleccionados para ambos medios.

Como resultado del HTS de Solubilidad, ninguno de los films de polipirrol modificado mostró solubilidad en los solventes seleccionados.

La adición nucleofílica es una reacción superficial en estos casos que no aumenta la solubilidad del polímero. En comparación con la PANI, que para algunas reacciones de modificación, por ejemplo con bisulfito, la PANI se logra solubilizar en medio básico. ^[158, 164]

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que se puede llevar a cabo una reacción superficial sin variar el espesor de la película del polímero, y el no solubilizarse implica que el PPy base permanece físicamente inalterado. Éste resultado

muestra la potencialidad de este método para fabricar superficies químicamente modificadas sin alterar la topografía. Estas superficies pueden ser usadas para fijar moléculas biológicas (proteínas, oligopéptidos, oligonucleótidos, etc.) o para autoensamblar otros materiales sobre la superficie modificada.

No obstante, todas las caracterizaciones realizadas al polímero modificado, espectroscopia FTIR, UV-Vis, XPA, XANES entre otras mostraron que la modificación se llevó a cabo. Por lo tanto, resulta de interés saber si las propiedades fisicoquímicas de las superficies han cambiado. Para ello se usó medidas de ángulo de contacto.

V.7.7.2. HTS. Medida del Ángulo de Contacto

Las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de una superficie (mojabilidad) son caracterizadas por el ángulo de contacto, formado entre la pequeña gota de agua y la superficie.

La mojabilidad de una superficie es importante en muchos procesos industriales y biológicos tales como la adhesión y el crecimiento celular, unión y degradación de polímeros, etc.

Se conoce que la mojabilidad no solo depende de la naturaleza química de la superficie, sino también de su micro/nano topografía de la superficie.

Los valores de los ángulos de contacto de las películas de PPy y PANI modificadas se midieron como se expresó en la parte experimental.

La **Figura 98** muestra los valores de ángulos de contacto de un grupo de polipirrols modificados.

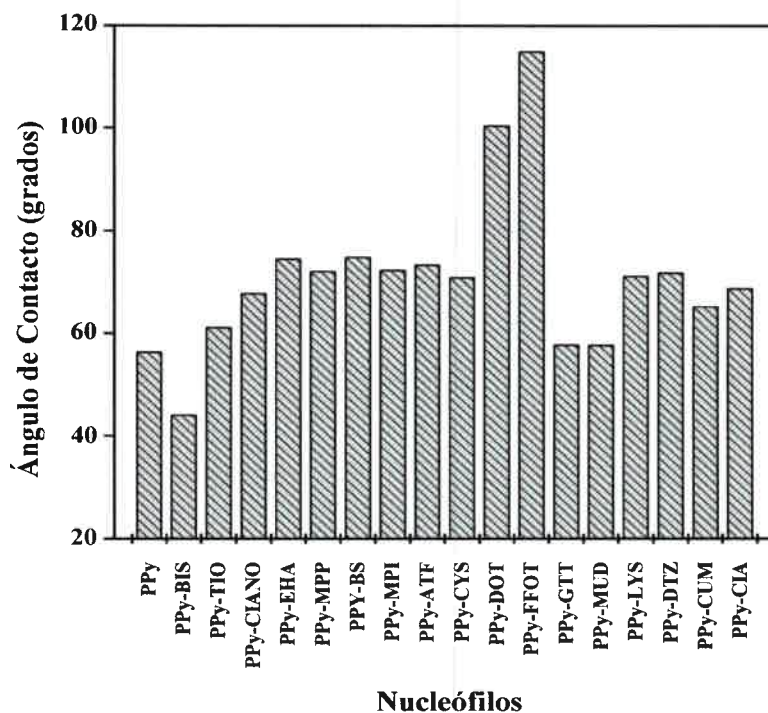


Figura 98. Gráfica de los valores de los ángulos de contacto de los PPys modificados.

Como se puede observar en el gráfico de la **Figura 98**, todos los polipirroles modificados presentan ángulos de contacto superiores, con excepción del PPy-BIS (modificación con bisulfito de sodio) al ángulo que presenta el PPy sin modificar. Podemos destacar dos modificaciones, donde el ángulo de contacto es mayor a los 100°, ellas son el PPy-DOT y PPy-FFOT, obteniendo así una superficie hidrofóbica (> 90°), en la **Figura 99** se muestran las fotografías de los perfiles de la gota de agua sobre los films de polipirrol modificado con DOT y con FFOT.

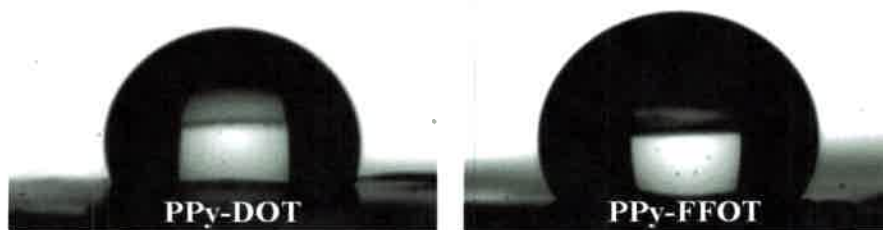


Figura 99. Perfil de gota de 1 μ L de agua sobre películas de PPy modificado con dodecanotiol (PPY-DOT) y con tridecafluor-1-octanotiol (PPy-FFOT).

En la **Figura 100** se presentan los valores de ángulos de contacto para las películas de PANI y PANI modificada. Las reacciones de modificación para la PANI, como se explicó anteriormente, solo se llevaron a cabo con los nucleófilos que se presentan en el gráfico de la **Figura 100**. En el gráfico se observa que los valores de los ángulos de contacto de los films modificados presentan un ángulo mayor que el del polímero sin modificar, con excepción de la modificación con GTT que el ángulo disminuyó significativamente. Si se comparan los ángulos de contacto para las mismas modificaciones con respecto al PPy, los resultados difieren, estos no siguen una tendencia marcada, en la PANI modificada se observa que tanto la PANI-ATF, PANI-DOT y PANI-MPI muestran los valores más altos de ángulo de contacto ($> 80^\circ$).

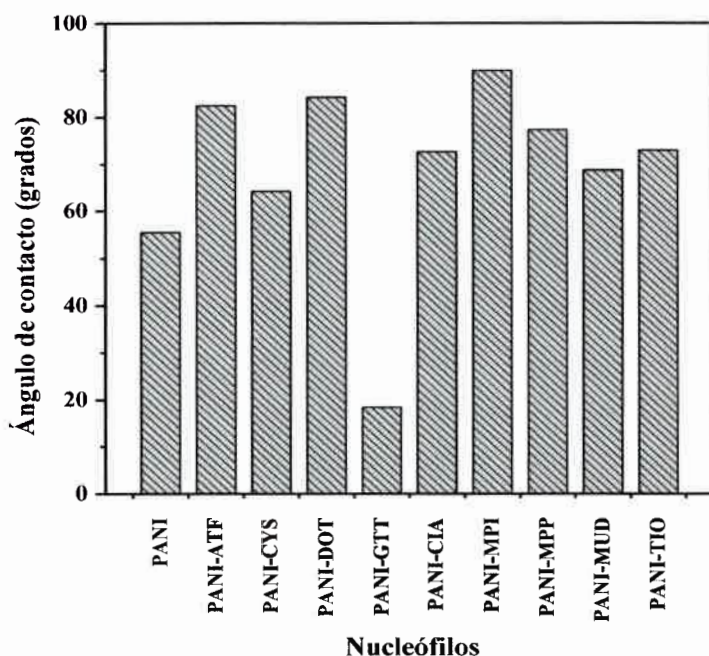


Figura 100. Gráficas de los valores de los ángulos de contacto de las PANIs modificadas.

Por lo tanto, a través de post-modificaciones al polímero base, PPy y PANI, se logró aumentar el ángulo de contacto de los mismos.

Por otra parte, la variación de los valores de los ángulos de contacto con respecto al polímero sin modificar demuestra que es posible cambiar la química superficial sin perder el polímero base (PPy y PANI).

V.7.7.3. HTS de Conductividad

La característica más importante de los polímeros conductores es que pueden alternar entre estados conductores y aislantes. Por tal motivo se realiza el estudio de la conductividad de las películas de polipirrol y polianilina modificadas.

La conductividad de las películas se determinó como se expresó en la parte experimental. En la **Figura 101** se presentan los valores de conductividad para los PPy modificados.

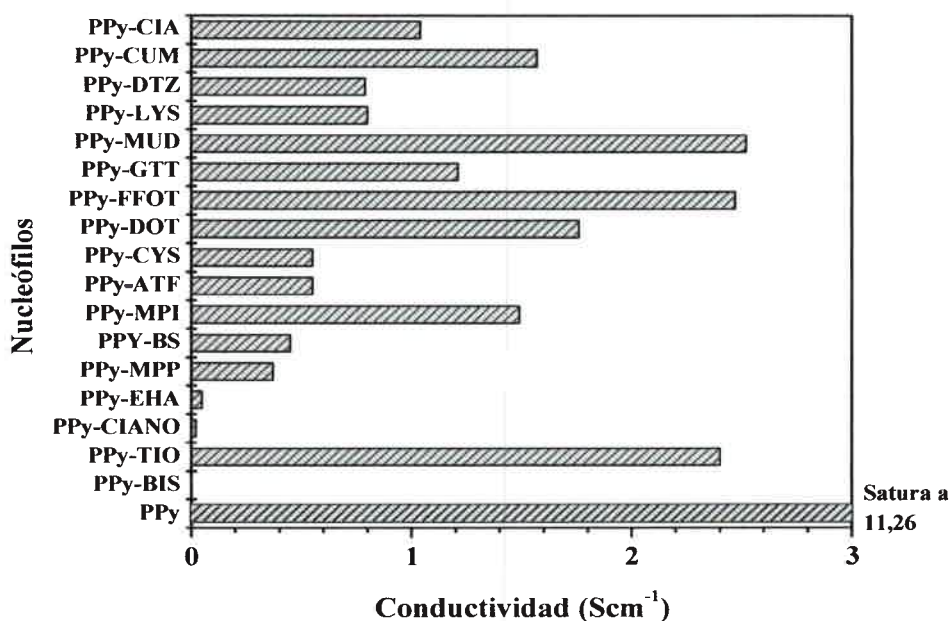


Figura 101. Gráfica de la conductividad de los PPy's modificados.

La variación de la conductividad causada por los distintos nucleófilos unidos a la cadena polimérica podría estar indicando que los grupos sustituyentes a la cadena ejercen influencia en la conductividad del PPy. Lo que cabe resaltar es que la conductividad disminuye notablemente con respecto al PPy, pero el films modificado sigue mostrando electroactividad, lo que para ciertas aplicaciones es suficiente.

La **Figura 102** muestra la conductividad de un grupo de polianilinas modificadas a través de reacciones de adición nucleofílica.

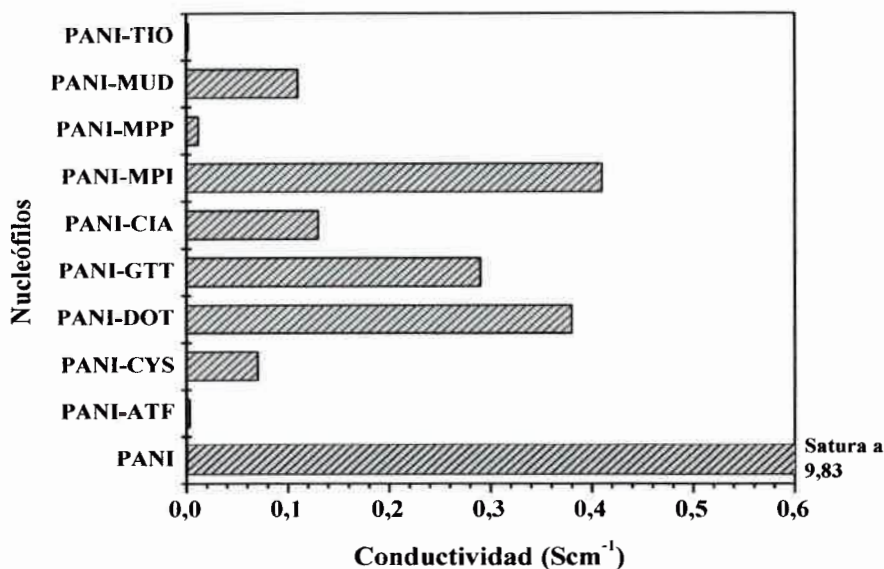


Figura 102. Gráfica de la conductividad de las PANIs modificadas.

En el gráfico se observa que la mayoría de las polianilinas modificadas poseen una conductividad menor al polímero sin modificar. Como se explicó para el polipirrol, esta disminución en la conductividad de las PANIs modificadas estaría indicando que los grupos sustituyentes ejercen influencia en la conductividad del polímero.

V.7.8. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA ASISTIDA POR MICROONDAS

En las últimas décadas, muchos avances significativos en química orgánica, como nuevos reactivos sintéticos y métodos, nuevos aparatos analíticos y técnicas, han hecho la síntesis orgánica más dinámica y efectiva. Sin embargo, los aspectos prácticos para llevar a cabo reacciones a escala laboratorio han cambiado. Especialmente cuando el calentamiento es necesario, baños de aceite y camisas calefactores son el principal equipamiento utilizado. Estas técnicas son muy lentas y a veces pueden llevar al sobrecalentamiento y descomposición del sustrato y el producto. Con el fin de reducir los tiempos de reacción y de incrementar los rendimientos y la selectividad se han empleado las microondas en química orgánica.

La disponibilidad comercial de equipos a microondas diseñados para síntesis orgánica y el desarrollo de técnicas libres de solvente (*solvent-free*) la química orgánica asistida por microondas ha crecido exponencialmente desde mediados de la década del '90. [210]

El principal beneficio de la utilización de la energía de microondas comparado con el calentamiento tradicional es la diferencia en el método de transferencia de energía de la fuente a la muestra.

Mediante la entrega directa de energía de microondas a los materiales absorbentes, se pueden evitar las complicaciones tales como largos periodos de calentamiento, gradientes térmicos, y la energía disipada en el ambiente. Por otra parte, la capacidad de penetración de las microondas permite el calentamiento volumétrico de las muestras.

En este trabajo se probó la reacción de adición nucleofílica a películas de PPy depositadas sobre PE y PP, ya que teniendo un polímero conductor que absorbe las MO el efecto debería estar sobrepotenciado para que la reacción se lleve a cabo.

Específicamente se eligieron nucleófilos que reaccionan por métodos clásicos como el mercaptopropansulfonato de sodio (MPP) y el dodecanotiol (DOT) y otros muy débiles como la p-nitroanilina (PNA) y el ácido p-aminobenzoico (PAB) que no reaccionan por otros métodos. En la **Figura 103** se presentan dichas estructuras.

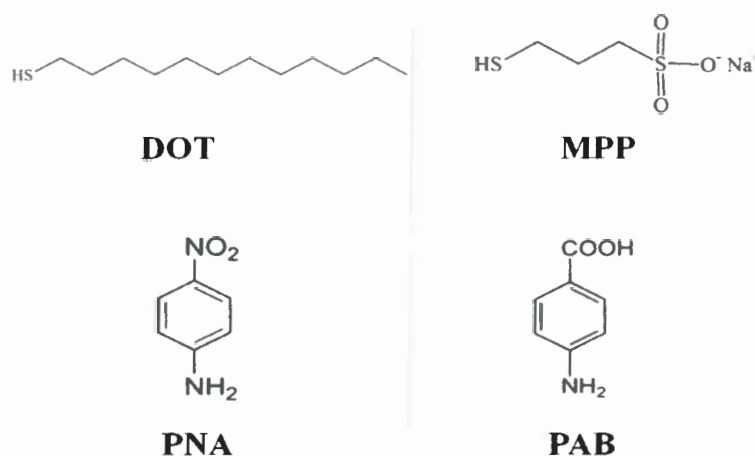


Figura 103. Estructura de los nucleófilos utilizados para la reacción asistida por microondas.

En un tubo de vidrio se adicionó 10 mL de la solución con el nucleófilo y los films de PPy, como se expuso en la parte experimental. Las medidas fueron seguidas a través de espectroscopia FTIR y UV-Vis, cada 30 segundos hasta un tiempo máximo de 150 segundos. Luego a cada film se le midió el ángulo de contacto y la conductividad.

Cabe aclarar cómo se explicó en la parte experimental, que los tubos están sumergidos en ciclohexano sólido (congelado).

Los resultados que se presentan en este trabajo son los que corresponden a la reacción con la p-nitroanilina (PNA), debido a que con el ácido p-aminobenzoico (PAB), se probó en las diferentes potencias del MO y a tiempos muy cortos (10 segundos), y en todos los casos se observó que la solución del nucleófilos cambia de color, de translúcida a marrón, indicando reacciones secundarias en solución. Para la reacción con dodecanotiol también se intentó en todos los niveles de potencia posibles y acortando los tiempos, pero así mismo el DOT se evapora, impidiendo que se lleve a cabo la reacción.

En la **Figura 104** se presentan los espectros UV-Vis del PPy y PPy-PNA a los distintos tiempos de reacción, asistida por MO.

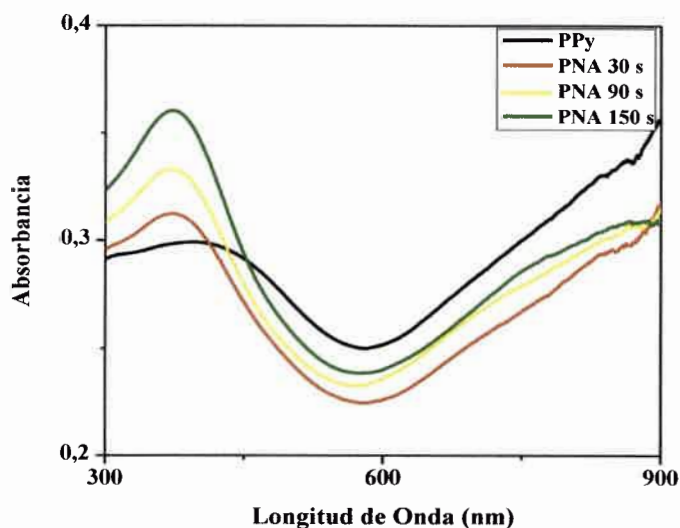


Figura 104. Espectros UV-Vis de la modificación del PPy con PNA asistida por microondas a distintos tiempos de reacción.

En los espectros de PPy-PNA se observa que, ya a los 30 segundos, hay cambios con respecto al PPy sin modificar, la banda a 430 nm se corre a menores longitud de onda debido al cambio que hay en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, producido por la adición del nucleófilo al PPy, esta banda también aumenta su intensidad. Por otro lado, la banda del polarón a 800 nm se ve disminuida en intensidad, lo que sugiere una menor conductividad en los PPy-PNA.

Los espectros FTIR para la modificación con PNA a distintos tiempos se presentan en la **Figura 105**. En el gráfico inferior (**Figura 106**) se muestra una ampliación de la zona entre 1600 y 1500 cm^{-1} de los espectros de PPy-PNA. El espectro FTIR, muestra claras evidencias de que la PNA se adicionó al polímero. Donde se puede destacar el desdoblamiento de las bandas entre 1600 y 1500 cm^{-1} que corresponde al estiramientos asimétrico del N=O del grupo nitro (1537 cm^{-1}), la cual es una clara evidencia de que la reacción ocurrió.

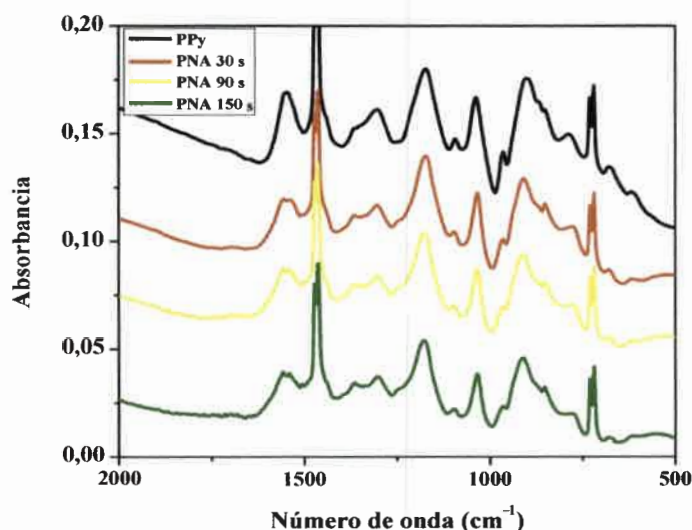


Figura 105. Espectros FTIR de la modificación del PPy con PNA asistida por microondas a distintos tiempos de reacción.

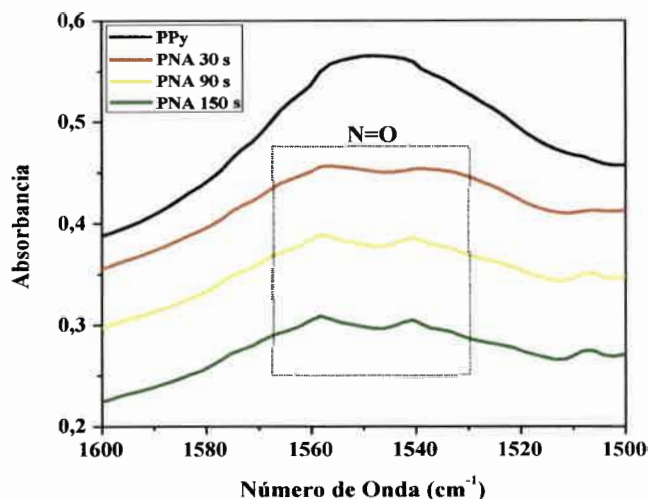


Figura 106. Ampliación de la zona entre 1600 y 1500 cm^{-1} del espectro FTIR para la modificación del PPy con PNA asistida por microondas a distintos tiempos de reacción.

Por lo tanto, la posibilidad de utilizar la energía de MO para llevar a cabo la reacción de adición nucleofílica, amplía aún más el espectro de compuestos que pueden ser utilizados como nucleófilos en dicha reacción, y como consecuencia de ello, una biblioteca combinatoria de polímeros modificados con un mayor número de compuestos sintetizados.

Por otra parte, se realizó la misma experiencia con microondas para un nucleófilo que fue utilizado con éxito en el método con reflujo, el mercaptopropansulfonato de sodio (MPP), ya que con el DOT la reacción no se pudo llevar a cabo porque se evaporaba el solvente. Los espectros UV-Vis y FTIR se muestran en las **Figura 107** y **Figura 108**, respectivamente.

Se observa que en los espectros UV-Vis la banda a 430 nm (transición $\pi - \pi^*$), sufre un desplazamiento a mayores longitudes de onda, y la banda correspondiente al polarón a 800 nm disminuye su intensidad, estas variaciones de los espectros cuando el polímero se modifica indican que hay un cambio en las propiedades eléctricas del PPy-MPP.

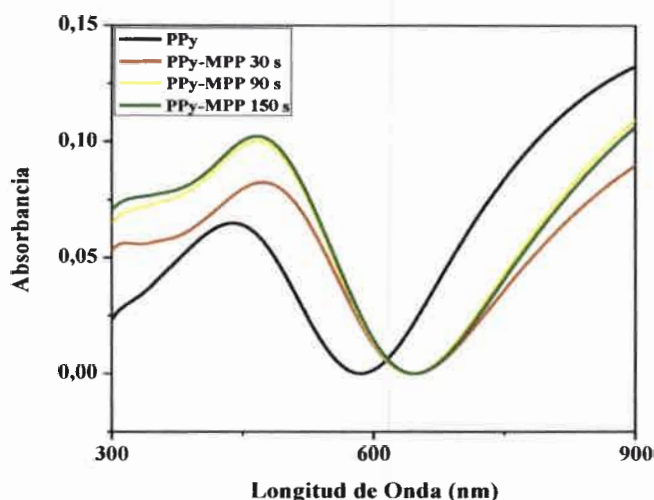


Figura 107. Espectros UV-Vis de la modificación del PPy con MPP asistida por microondas a distintos tiempos de reacción.

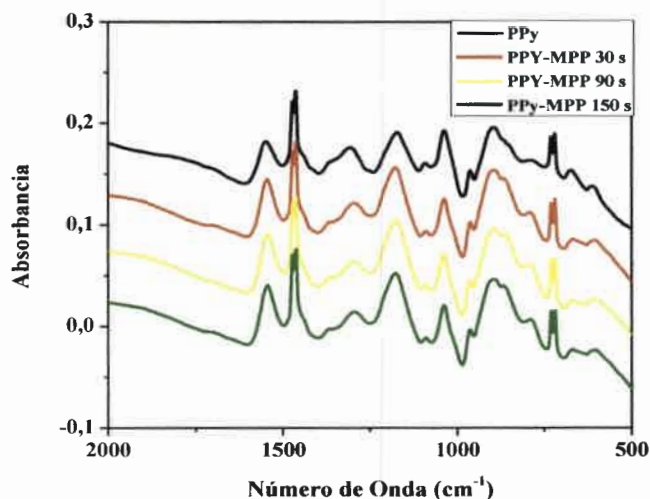


Figura 108. Espectros FTIR de la modificación del PPy con MPP asistida por microondas a distintos tiempos de reacción.

En el espectro FTIR se presentan ciertas modificaciones con respecto a la frecuencia donde aparecen las bandas características de este polímero. La banda a 1307 cm⁻¹ asignada a la flexión en el plano de C-N / C-C se desplaza a 1290 cm⁻¹ en el PPy-MPP, en esta zona también aparecen las bandas correspondiente al grupo -SO₃. Una de

las bandas asignadas a la flexión fuera del plano del enlace C-C a aproximadamente 781 cm^{-1} en los anillos del polipirrol, se desplaza a 794 cm^{-1} y la banda es bien definida cuando el polímero está modificado con MPP. También se pueden ver cambios en la región entre 500 y 600 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-S.

Las variaciones que presentan tanto en el espectro UV-Vis como en el espectro FTIR, son indicios de que la reacción se llevó a cabo, por lo tanto este método permite modificar polímeros a través de reacciones de adición nucleofílica asistida por microondas.

También se midió la conductividad y el ángulo de contacto de los films de PPy modificados (PPy-PNA y PPy-MPP a 150 segundos). Los resultados de estas mediciones se muestran en la **Tabla 11**. El ángulo de contacto no varía luego de la modificación, por lo que la hidrofobicidad no cambia cuando el PPy es modificado con PNA, en cambio si se ve un efecto de la modificación en la conductividad del polímero, ya que este cuando se encuentra funcionalizado disminuye significativamente la conductividad.

Tabla 11. Conductividad y ángulo de contactos de PPy y PPy-PNA y PPy-MPP.

	Conductividad Scm^{-1}	Ángulo de contacto
PPy	11,26	56,29°
PPY-PNA	1,88	59,84°
PPy-MPP	6,19 (0,37)*	63,14° (63,8°)*

* Valores obtenidos, con el método de reflujo.

La reacción de adición nucleofílica asistida por microondas es una buena estrategia para la modificación de polímeros conductores, con la cual se obtiene una reducción en el tiempo de reacción y una disminución en la temperatura de reacción. Además el calentamiento de la muestra por el efecto de las microondas depende de la capacidad del material para absorberlas, lo que permite calentar diferentes materiales en forma selectiva.

V.7.9. FUNCIONALIZACIÓN COMBINATORIA DEL POLIPIRROL

Los polímeros conductores intrínsecos son de mucho interés científico debido a sus interesantes propiedades y a sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

La post-modificación es uno de los métodos más prometedores para introducir nuevas propiedades al esqueleto del polímero, principalmente porque la conductividad de los films de polímero modificado sigue mostrando conductividad, que para ciertas aplicaciones es suficiente.

Teniendo en cuenta estas consideraciones es que se desarrolla un método de modificación combinatoria de polímeros conductores que permite generar librerías combinatorias de polímeros funcionalizados utilizando reacciones de adición nucleofílica.

Anteriormente se presentó como a partir de reacciones de post-modificación con un nucleófilo se logra funcionalizar polímeros conductores como el polipirrol y la polianilina.

A partir de los resultados obtenidos, y sabiendo que la reacción de adición nucleofílica funciona para funcionalizar polímeros conductores, se combinaron simultáneamente diferentes nucleófilos en una sola reacción para modificar la cadena polimérica. Por lo tanto, se obtienen así una variedad de materiales a partir de un método simple.

Los compuestos que se seleccionaron para la funcionalización combinatoria fueron: dodecanotiol (DDT), mercaptopropansulfonato de sodio (MPP), ácido tioglicólico (TIO), cisteamina (CIA) y 2-aminotiofenol (ATF), en la **Figura 109** se muestran la estructuras correspondientes.

Las reacciones de adición nucleofílicas se realizaron con la combinación de dos nucleófilos simultáneamente, las cuales se presentan en la **Tabla 12**.

En este trabajo se presentan los espectros UV-Vis y FTIR correspondientes a dos combinaciones de nucleófilos, la modificación del polipirrol con MPP-ATF y con TIO-CIA.

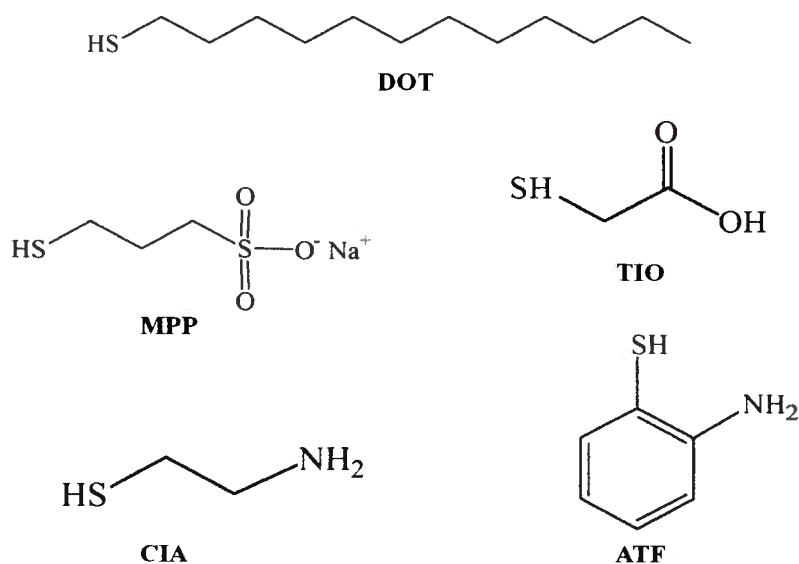


Figura 109. Estructura de los compuestos utilizado para la funcionalización combinatoria.

Tabla 12. Combinaciones de dos nucleófilos utilizados para la modificación del PPy.

	DOT	MPP	TIO	CIA	ATF
DOT	DOT	DOT-MPP	DOT-TIO	DOT-CIA	DOT-ATF
MPP	MPP-DOT	MPP	MPP-TIO	MPP-CIA	MPP-ATF
TIO	TIO-DOT	TIO-MPP	TIO	TIO-CIA	TIO-ATF
CIA	CIA-DOT	CIA-MPP	CIA-TIO	CIA	CIA-ATF
ATF	ATF-DOT	ATF-MPP	ATF-TIO	ATF-CIA	ATF

En la **Figura 110** se presentan los espectros UV-Vis para la modificación combinatoria con MPP y ATF. En los gráficos, a modo de comparación se presentan los espectros correspondientes a la modificación con cada nucleófilo por separado y el espectro de la combinación de los mismos.

Cabe aclarar que para las combinaciones faltantes los resultados muestran la misma tendencia que los presentados.

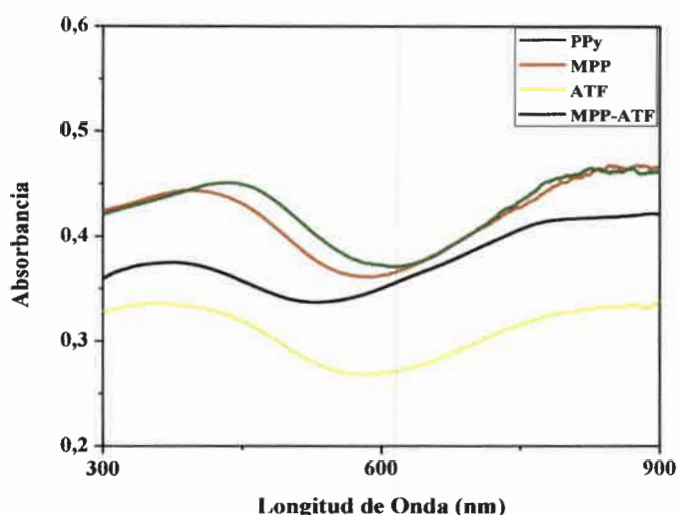


Figura 110. Espectros UV-Vis de los films de PPy modificados con MPP y ATF.

En los espectros UV-Vis de dicha modificación, se observa que los espectros correspondientes a cada nucleófilo MPP y ATF sufren cambios con respecto al PPy (V.7.1), y la combinación de ambos muestra un espectro UV-Vis que difiere de los tres anteriores, con respecto al PPy, PPy-MPP y PPy-ATF, mostrando un corrimiento de la banda a 430 nm a menores energías, indicando un cambio en las propiedades electrónicas del polímero.

En la **Figura 111** se muestran los espectros FTIR, para la modificación con MPP, ATF y MPP-ATF. Los mismos muestran la misma tendencia que presentaron los espectros UV-Vis, los espectros difieren del PPy, tanto los modificados con cada nucleófilo, como la combinación de ambos.

Se observan corrimientos de las bandas características del PPy (**Tabla 4**) acompañado de cambios en la zona donde se presenta la banda correspondiente al alargamiento C-S (aproximadamente a 720 cm^{-1}).

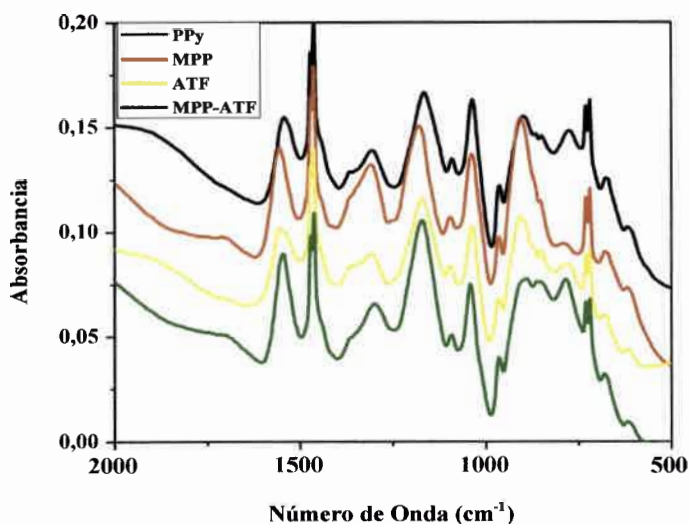


Figura 111. Espectros FTIR de los films de PPy modificados con MPP y ATF.

En las **Figura 112** y **Figura 113** se presentan los espectros UV-Vis y FTIR respectivamente de la modificación con TIO y CIA. También se presentan en ambos espectros los correspondientes a cada modificación con un solo nucleófilo.

Como ocurrió con la modificación con MPP y ATF, en este caso ambos espectros (UV-Vis y FTIR) muestran diferencias con respecto al polímero sin modificar y al PPy modificado con cada nucleófilo por separado (PPy-TIO y PPy-CIA). Se observan clara evidencias en el espectro FTIR de que la funcionalización ocurrió, donde se destaca la aparición de la banda del C=O a 1712 cm^{-1} para el PPy-TIO y a 1700 cm^{-1} para la modificación con ambos nucleófilos (TIO-CIA). Se puede inferir que la modificación del polipirrol mediante la combinación de dos nucleófilos diferentes se ha llevado a cabo.

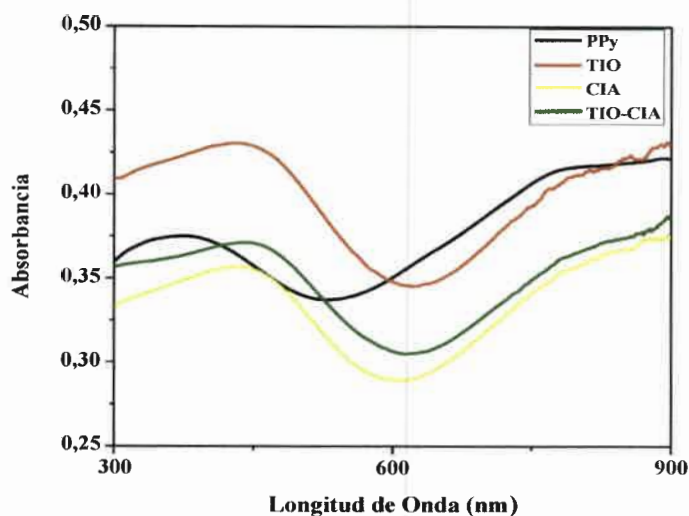


Figura 112. Espectros UV-Vis de los films de PPy modificados con TIO y CIA.

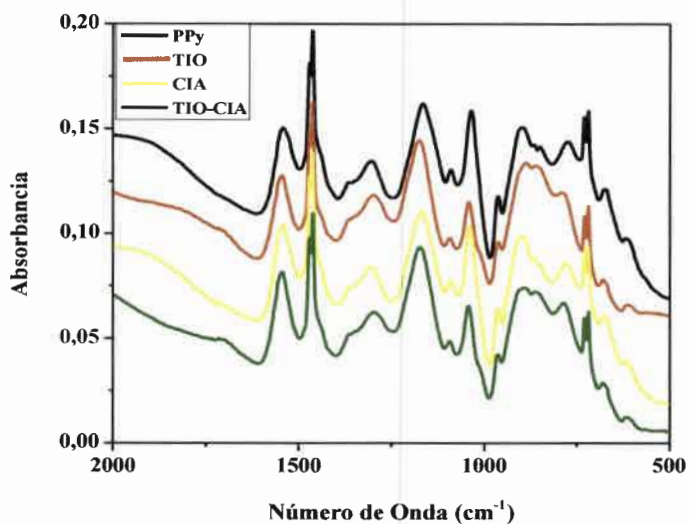


Figura 113. Espectros FTIR de los films de PPy modificados con TIO y CIA.

Esta combinación de nucleófilos permite adicionar diferentes grupos funcionales a la cadena polimérica (MPP-ATF y TIO-CIA).

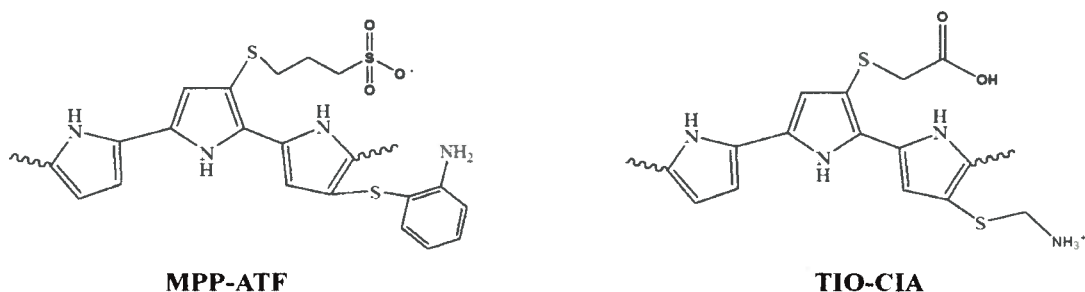


Figura 114. Modificación al PPy con dos nucleófilos simultáneamente.

Es interesante notar que en algunos casos estos nucleófilos poseen carga (negativa el MPP y positiva la CIA), probablemente formado una sal interna, **Figura 115**.

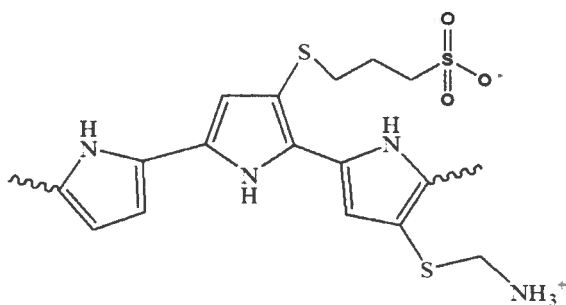


Figura 115. Modificación al PPy con MPP y CIA.

La modificación combinatoria permite obtener nuevos materiales con mezcla de propiedades a partir de un método simple y que no son obtenibles por síntesis tradicional.

El método sintético descrito, permita la incorporación no solo de tioles sino también de aminas a la cadena polimérica del polipirrol, el cual es uno de los resultados más relevantes del trabajo presentado, ya que muestra como la química combinatoria se aplica al estudio de nuevos materiales, obteniendo materiales con propiedades particulares, las cuales no se restringen a lo que uno espera.

V.7.9.1. HTS de Conductividad

La característica más importante de los polímeros conductores es que pueden alternar entre estados conductores y aislantes.

La conductividad de un polímero conductor depende de dos factores: i) la deslocalización electrónica dentro de la cadena y ii) la facilidad para el salto electrónico (*electron hopping*) entre cadenas contiguas. La incorporación de grupos funcionales en las cadenas de polipirrol puede afectar ambos factores. Por una parte, el efecto estérico debido al tamaño del grupo funcional en posición β al nitrógeno (que será siempre más grande que el hidrógeno presente en esa posición) disminuye la planaridad de la cadena (**Figura 116**).

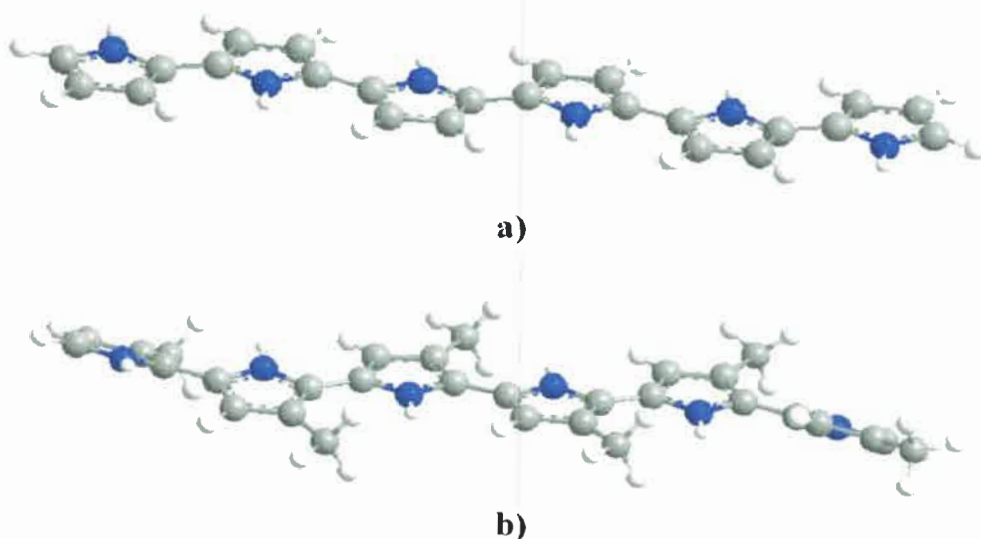


Figura 116. Estructuras de a) polipirrol b) y poli(3-metilpirrol).

La presencia del grupo funcional separa estéricamente las cadenas haciendo más difícil el salto electrónico. Ya que la energía aumenta exponencialmente con la distancia, el efecto puede ser significativo. Estos argumentos han llevado a generar una regla empírica según la cual a mayor grado de sustitución, menor conductividad. La

aplicación de esta regla a los datos generados combinatorialmente implicaría que la conductividad de un PPy modificado con dos nucleófilos debería ser intermedia entre las conductividades de los PPy modificados por cada uno de ellos. Esto solo ocurre en algunos casos (**Figura 117**) se grafican los casos en los cuales la conductividad del PPy modificado con la mezcla 1:1 de los nucleófilos (barra del medio) es intermedia con la de los PPy modificados con nucleófilos puros.

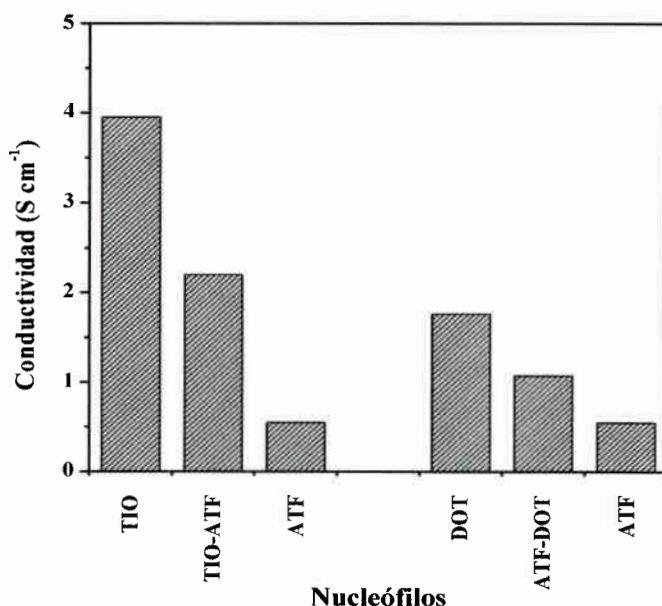


Figura 117. Gráfica de conductividad de PPy modificado combinatorialmente con diferentes nucleófilos.

Sin embargo, en la mayoría de los casos estudiados se observa que la conductividad es superior a cada uno de ellos (**Figura 118**) se grafican los casos en los cuales la conductividad del PPy modificado con la mezcla 1:1 de los nucleófilos (barra del medio) es más grande que la de los PPy modificados con nucleófilos puros.

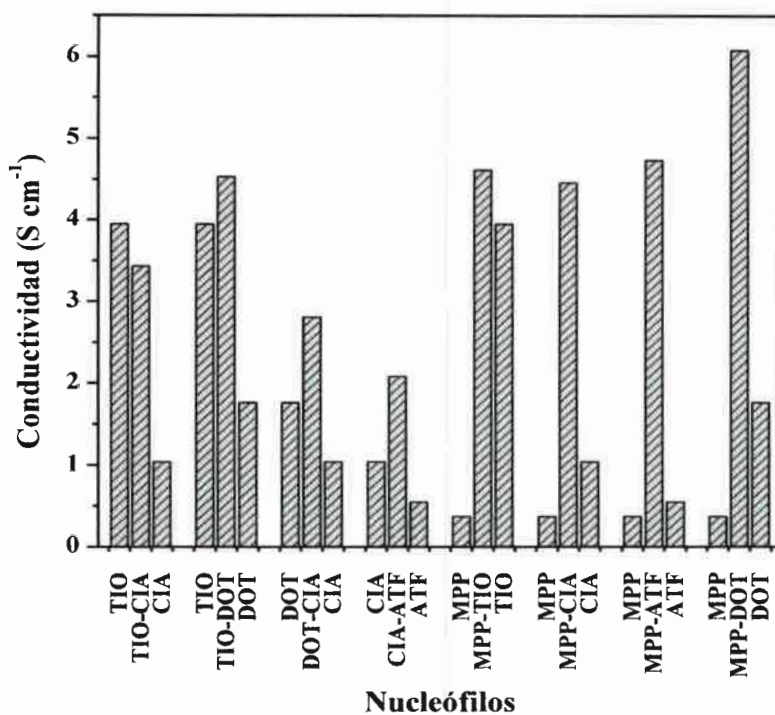


Figura 118. Gráfica de conductividad de PPY modificado combinatorialmente con diferentes nucleófilos.

Como se puede observar en la **Figura 118**, la mayoría de las modificaciones combinatoriales presentan valores de conductividades significativamente mayores a los valores obtenidos para cada modificación individual, con un solo nucleófilo. Lo sorprendente de estos datos obtenidos es que cuando se los compara con un valor promedio de conductividad, suponiendo una contribución parcial de cada nucleófilo, los polímeros modificados por síntesis combinatorial muestran valores de conductividades superiores, y en varios casos se obtienen valores superiores a la conductividad de los polímeros modificados con cualquier nucleófilo. Tampoco se ve que la conductividad tienda a uno o a otro nucleófilo. Este comportamiento no resulta simple de explicar en base a las teorías actuales. Es posible que exista una compensación de efectos de los grupos.

Se ha sugerido ^[265] que la presencia de dos grupos en diferentes posiciones del anillo aromático produce una compensación de efectos estéricos que aumenta la planaridad con respecto al polímero monosustituido.

Es razonable pensar que la presencia de dos grupos diferentes produce una compensación de efectos estéricos que aumenta la planaridad y, consiguientemente, la conductividad.

La modificación combinatoria permite obtener nuevos materiales no obtenibles por síntesis tradicional.

Como en otras aplicaciones de la química combinatoria, es posible racionalizar “*a posteriori*” el efecto de los grupos pero el descubrimiento ocurre por un método combinatorio.

V.7.9.2. HTS. Medida del Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie depende de la interacción del agua con la superficie (hidrofilicidad) relativa a la baja interacción que existe con el aire. Si la superficie interactúa poco con el agua, la interacción entre moléculas de agua hace que la gota se esférica y el ángulo aumente. Las interacciones pueden ser de puente hidrogeno o ion-dipolo.

En general, la hidrofilicidad es una suma de las contribuciones de los grupos presentes en la superficie. Por lo tanto, se espera que una superficie de PPy modificada con dos grupos funcionales diferentes muestre un ángulo de contacto en algún valor intermedio al de las superficies modificadas con cada uno de los grupos. Esto ocurre en algunas de las superficies modificadas combinatorialmente (**Figura 119**). Se grafican los casos en los cuales el ángulo de contacto del PPy modificado con la mezcla 1:1 de los nucleófilos (barra del medio) es intermedio con el de los PPy modificados con nucleófilos puros

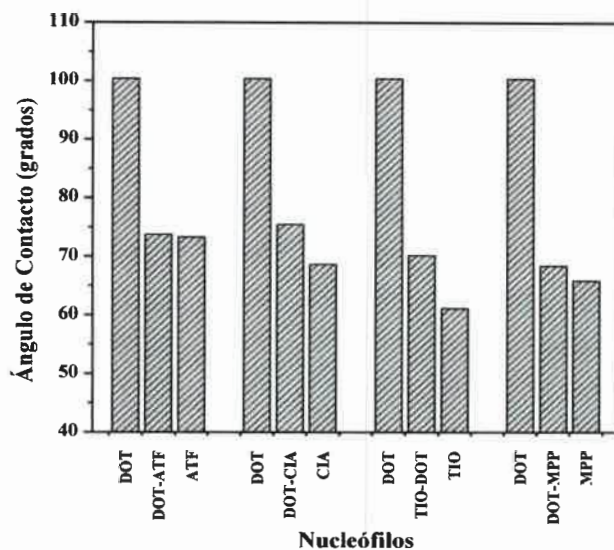


Figura 119. Gráfica del ángulo de contacto de PPy modificado combinatorialmente con diferentes nucleófilos.

Sin embargo, en la mayoría de los casos, la superficie modificada con dos nucleófilos muestra valores de ángulo de contacto superiores o inferiores a las superficies modificadas con un solo nucleófilo (**Figura 120**).

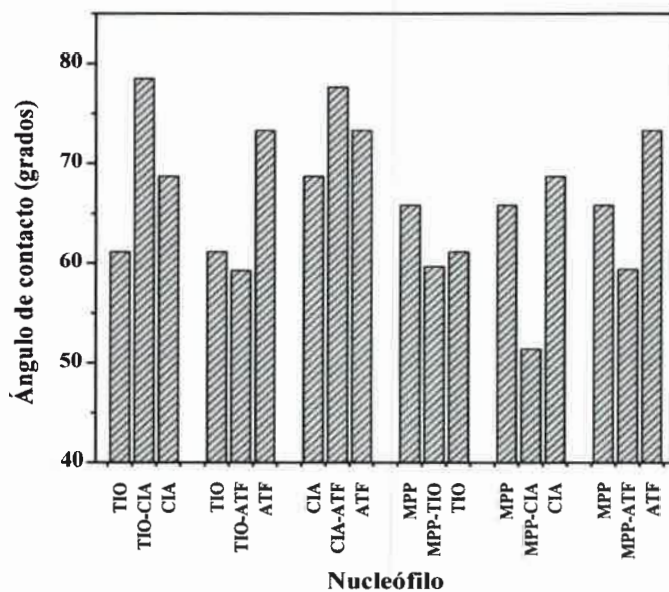


Figura 120. Gráfica de ángulo de contacto de PPy modificado combinatorialmente con diferentes nucleófilos.

Se grafican los casos en los cuales el ángulo de contacto del PPy modificado con la mezcla 1:1 de los nucleófilos (barra del medio) es mayor o menor que el de los PPy modificados con nucleófilos puros

Como se puede observar en las gráficas de los valores de ángulos de contacto para estas nuevas modificaciones combinatoriales, los ángulos promedios (media entre ángulos de contacto de cada modificación por separado) no difieren mucho de los valores obtenidos experimentalmente. En la mayoría de las funcionalizaciones el ángulo obtenido es menor que el ángulo de contacto promedio. En otros casos se observa que el valor de ángulo de contacto de la modificación combinatoria es similar al valor de una de las dos modificaciones individuales (un solo nucleófilo).

La modificación combinatoria permite obtener nuevos materiales no obtenibles por síntesis tradicional. Por ejemplo, un polipirrol modificado con MPP (mercaptopropansulfonato de sodio) muestra un ángulo de contacto de contacto 66° y con CIA (cisteamina) que muestra un ángulo de contacto 69° , mientras que un PPy modificado con una combinación de MPP y CIA muestra un ángulo de contacto 51° , que además es menor que el del PPy sin modificar (56°).

Una posible explicación es la formación de sales entre grupos con carga opuesta, formando un grupo zwitteriónico de baja interacción con agua. Otra posibilidad es la exposición selectiva de ciertos grupos hacia el solvente, dependiendo de la interacción relativa entre grupos.

Nuevamente queda demostrado como en la química combinatoria, no es posible predecir “*a priori*” el comportamiento y las propiedades de un material sintetizado combinatorialmente.

V.8. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL POLIPIRROL

La degradación electroquímica del Polipirrol ha atraído una especial atención, debido a que la mayoría de las aplicaciones de este polímero se encuentra en el área de dispositivos electrónicos, como sensores y baterías.^[85, 266, 267]

Se ha centrado la atención en la degradación oxidativa del PPy, conocida como “sobre-oxidación”, [267] se ha demostrado que el PPy se puede utilizar como un electrodo redox en el rango de potencial donde éste conduce. Los electrodos de PPy no se deberían utilizar a potenciales mayores a 0,900 V, debido a que el polímero sufre una sobreoxidación, lo cual resultaría en la pérdida irreversible de la actividad eléctrica. Cuando se habla de degradación electroquímica del polipirrol la misma se refiere a una pérdida de la electroactividad. [268]

Generalmente la sobre-oxidación del PPy es realizada en medio básico, ya que los iones OH⁻ están implicados como la principal causa de sobre-oxidación del polímero, a altos pH el PPy experimenta una deprotonación seguida de una degradación oxidativa, lo cual causa una pérdida irreversible de la conjugación y conductividad eléctrica.

La sobre-oxidación o degradación electroquímica del PPy involucra la adición nucleofílica del agua en la posición β de los anillos pirrólicos, resultando un equilibrio ceto-enólico, el cual se encuentra desplazado a la forma ceto, la cual causa la pérdida de la conjugación y como consecuencia el polímero pierde la electroactividad. [269] La posible reacción de degradación se muestra en la **Figura 121**. [270, 271]

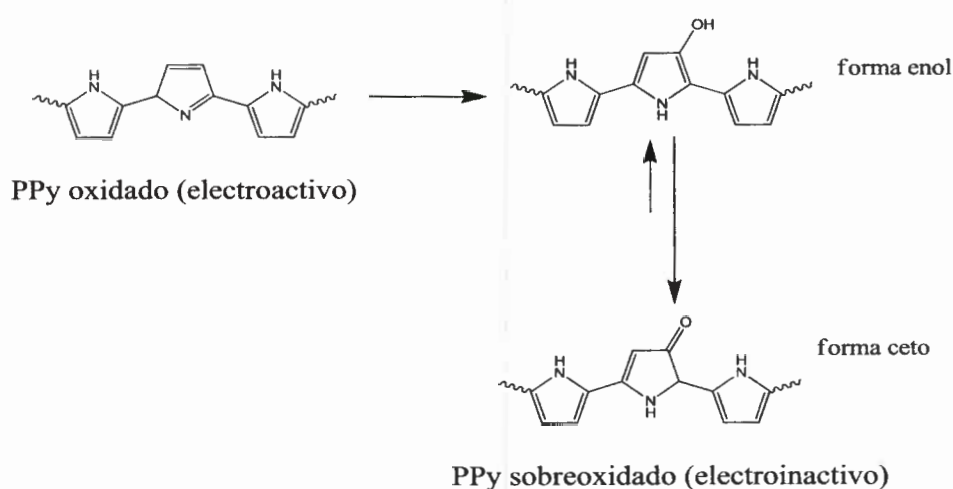


Figura 121. Proceso de degradación por adición nucleofílica de agua.

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de los voltagramas cíclicos (CV) en PBS (Buffer Fosfato salino pH=7) sabemos que potenciales anódicos mayores

a 0,900 V causan una degradación gradual del film del polímero. Por lo tanto, para estudiar la degradación eléctrica del PPy, a través de voltametría cíclica, se realizaron consecutivos ciclos entre -0,300 a 1,200 V (contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl), el total de ciclos fue de 35, para asegurarse que no había más variación en el voltagrama, y a esta instancia solos se ve la corriente debida a la doble capa.

En la **Figura 122** se presentan los voltagramas correspondientes al primer y último ciclo para el polipirrol sin modificar. Esto es para observar la diferencia en corriente luego de los sucesivos ciclos y como el polímero en el último ciclo ya no posee electroactividad.

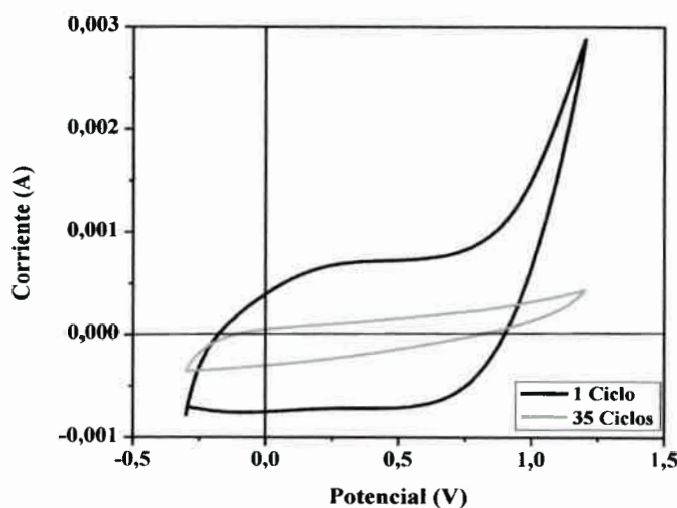


Figura 122. Voltamperometría cíclica del primer y último ciclo del proceso de degradación de una película de PPy en PBS pH 7. Ref.: Ag/AgCl $v=20$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

Los voltagramas cíclicos de los sucesivos ciclos de degradación (sobre-oxidación) para el PPy sin modificar se presentan en la **Figura 123**, los cuales muestran un pico anódico a 0,300 V, que corresponde a la reacción de oxidación del polímero y un pico catódico a 0,600 V que corresponde a la reacción inversa.

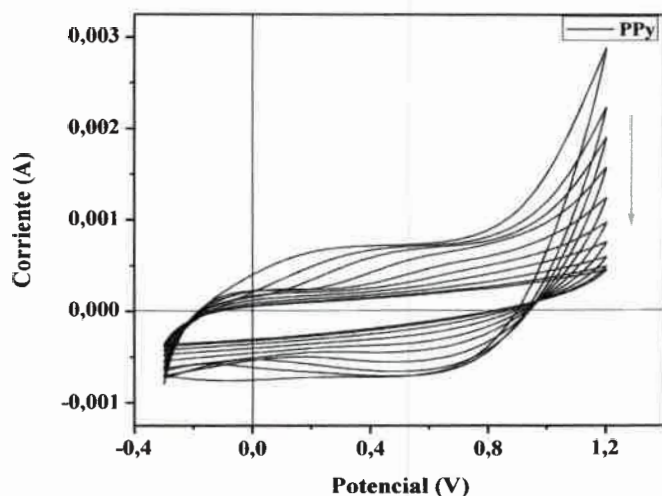


Figura 123. Voltamperometría cíclica de una película de PPy en PBS pH 7. Ref.: Ag/AgCl
 $v=20$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

Para ver el efecto de las modificaciones en la degradación del PPy, se realizó primero la modificación con MPP (mercaptopropanosulfonato de sodio), sobre la película de PPy electropolimerizada, y luego se tomaron los voltagramas cíclicos como se describió anteriormente para el PPy. Cabe aclarar que la modificación de los films de PPy con MPP presentó un ángulo de contacto ($65,83^\circ$) superior al del PPy ($56,29^\circ$), por lo tanto dicha modificación aumenta la hidrofobicidad del polímero.

En la **Figura 124** se muestran los voltagramas cíclicos para el PPy-MPP. Se observa un pico anódico de oxidación a $0,500$ V y un pico catódico de reducción a $0,600$ V. Se observa un corrimiento anódico con respecto a los picos presentes en el PPy sin modificar. Esto implica que es más difícil formar el catión radical de los polipirroles modificados. Ya que los grupos modificantes presentan diferente configuración electrónica, es razonable atribuir el cambio a efectos estéricos.

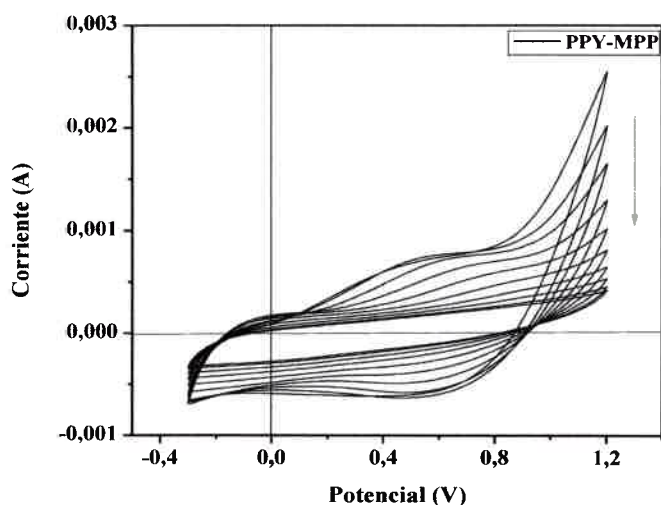


Figura 124. Voltamperometría cíclica de una película de PPY-MPP en PBS pH 7. Ref.: Ag/AgCl
 $v=20$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

Otro nucleófilo que se utilizó para modificar el PPY electropolimerizado fue el 11-mercapto-4-unodecanoico (MUD).

Las películas de PPY modificadas con MUD presentaron un valor de ángulo de contacto de $57,69^\circ$ el cual no difiere del ángulo de contacto que presenta el polímero sin modificar.

El objetivo de utilizar dos tioles con diferentes cadenas y con valores de ángulos de contacto diferentes, es ver la influencia del largo de la cadena y de la mojabilidad de las películas en el proceso de sobre-oxidación del polímero.

En la **Figura 125** se muestran los voltagramas cíclicos para el PPY-MUD, cabe destacar que la voltametría cíclica se realizó en los tres casos en las mismas condiciones. En este caso el PPY-MUD presenta un pico anódico a $0,700$ V, y el pico catódico también a $0,700$ V.

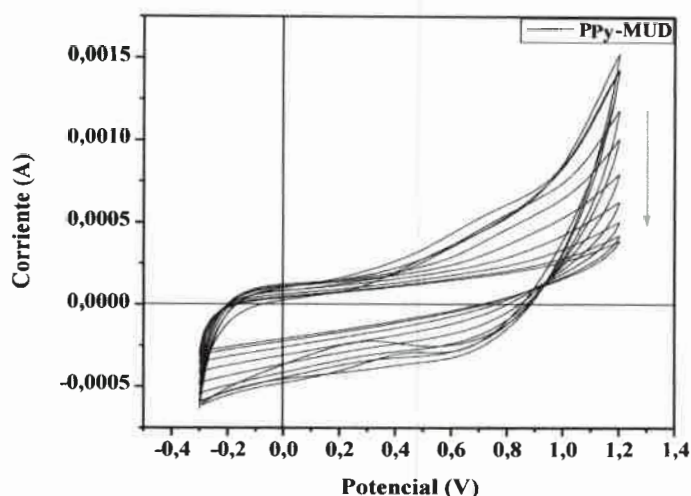


Figura 125. Voltamperometría cíclica de una película de PPy-MUD en PBS pH 7. Ref.: Ag/AgCl $v=20$ mV/s; Trabajo: Ptpc.

A partir de los datos obtenidos en los voltagrama cíclico se graficó la corriente correspondiente al pico anódico, (0,300 V para el PPy, 0,500 V para el PPy-MPP y 0,700 V para el PPy-MUD) en función del número de ciclos. Por otra parte, se realizó el cálculo de la carga anódica, a partir del área de la curva (I-E). Esta es proporcional al número de moles convertidos de la especie. Para ver si ambos gráficos, tanto el de corriente como el de carga anódica versus número de ciclos, presentaban la misma tendencia.

En la **Figura 126** se muestra el gráfico, para la corriente en el pico anódico para el PPy, PPy-MPP y PPy-MUD.

El gráfico del área anódica en función al número de ciclos, no se presenta. Pero se observa que ambos gráficos (corriente y área anódica) presentan tendencias similares, por lo tanto, es una buena aproximación el analizar la corriente de pico anódico en función de los números de ciclos de degradación para ver la velocidad de degradación del polímero.

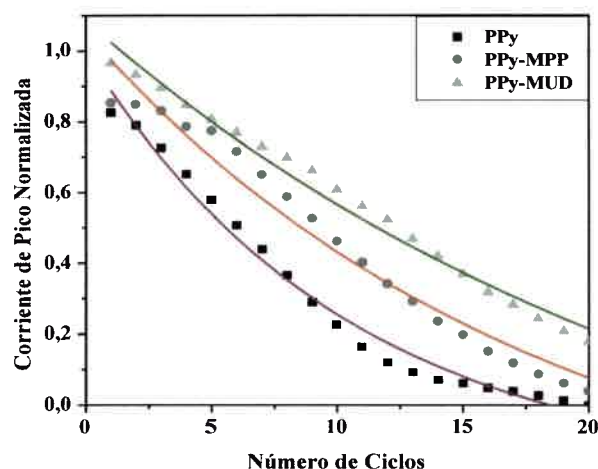


Figura 126. Gráfico de corriente normalizados en función del número de ciclos para PPy, PPy-MPP y PPy-MUD.

Los datos para el PPy sin modificar, el PPy-MPP y PPy-MUD se ajustan a una cinética de primer orden, con una constante cinética (K) de 0,1 para el PPy, la cual es más grande que la constante del PPy-MPP (K: 0,06) y del PPy-MUD (K: 0,04).

Comparando los tres gráficos se puede concluir que el polímero cuando se lo modifica tarda más en degradarse, lo cual correlaciona con los valores de K, para cada película de PPy y PPy modificada. Cuando se analiza la carga en función del número de ciclos, esta muestra la misma tendencia que la corriente de pico anódico (no se muestran dichos datos).

Para el PPy sin modificar, a los 10 (diez) ciclos ya casi no tiene electroactividad y solo se observa el cargado de doble capa. En cambio para los polímeros modificados se observa que la corriente y la carga disminuyen casi linealmente, existiendo carga significativa hasta a los 20 ciclos aproximadamente. Lo que no se ve una diferencia marcada entre ambos polipirroles modificados, con los que solo bastaría que el polímero este modificado, siendo menos relevante el nucleófilo con el cual fue modificado el polímero y la hidrofobicidad de la película de PPy, para retardar la degradación eléctrica.

El resultado es razonable ya que la reacción de degradación involucra la adición nucleofílica de agua al polipirrol a la posición β del anillo pirrólico, en el caso de polipirroles modificados, el sitio de adición está bloqueado por el nucleófilo previamente incorporado a la cadena.

V.9. APLICACIONES TECNOLÓGICAS

V.9.1. TOPOGRAFIA: NANOESTRUCTURACIÓN POR ABLACION LASER DE PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE POLIPIRROL

Los materiales que contienen sistemas de electrones π conjugados como los polímeros conductores presentan propiedades interesantes y sus aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, tal como celdas solares, diodos emisores de luz, memorias electrónicas, etc, se están estudiando intensamente. ^[272] Entre ellos, el polipirrol puede ser modulado reversiblemente por dopado o dedopado con diferentes iones, ofreciendo numerosas potenciales aplicaciones en varios dispositivos como microactuadores, y dispositivos microfluídicos. Además, el PPy puede ser usado en aplicaciones biológicas como electrodos neuronales y como molde para la regeneración tejidos en ingeniería tisular, debido a que el PPy posee conductividad en medio neutro. Un factor importante en estas aplicaciones es el control de la rugosidad de la superficie del polímero. Para aumentar la rugosidad de la superficie del PPy, diferentes técnicas han sido exploradas, tal como la creación de films porosos usando esferas de poliestireno como molde, ^[273] la fabricación de *composites* de nanopartículas y poliláctidos, ^[274] etc. Otra forma de lograr el control de la rugosidad involucra la estructuración micro/nanométrica de la superficie. La fotolitografía convencional es difícil de usar porque implica químicos agresivos que pueden degradar la cadena polimérica. Lo que se intenta en la “no fotolitografía” es evitar los factores degradantes. Por lo tanto, la litografía de impresión, la litografía suave y la litografía por estampado en caliente han sido usadas para estructurar el polipirrol. Sin embargo, estos métodos tienen bajo rendimiento en la generación de patrones.

Gomez y col. ^[275] reportaron la fabricación de microcanales de PPy de 1 y 2 μm de ancho usando litografía por haz de electrones (*e-beam*) y electropolimerización, empleando varios pasos para obtener el patrón deseado.

En este trabajo se describe un método para estructurar polipirrol de una manera simple usando ablación láser con interferencia (DLIP). Esta técnica puede ser utilizada para la fabricación de estructuras micro/nanométricas en la superficie del polímero, en un solo paso, produciendo un patrón regular, con la posibilidad de obtener diversas estructuras regulares (líneas, puntos, etc) en grandes áreas.

Se demostró que la DLIP puede producir arreglos regulares de líneas y puntos de PPy en un solo paso. ^[276] La topografía de los arreglos se estudiaron utilizando interferometría de luz blanca (WLI) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades fisicoquímicas del PPy estructurado se caracterizaron por espectroscopia FTIR y UV-Vis y medición de la conductividad. La mojabilidad de la superficie es evaluada por la medición del ángulo de contacto.

La **Figura 127** muestra las imágenes de WLI de las diferentes estructuras de PPy en Polipropileno, estas se obtienen con DLIP. Las imágenes de la **Figura 127**, sugieren que matrices nanoestructuradas conductoras pueden fabricarse con un solo pulso del láser. La **Figura 127.a**, muestra el arreglo de líneas, con un período de 3,5 μm , y el arreglo de puntos regulares (**Figura 127.b**) con el mismo período, fabricados usando tres configuraciones del haz. Se puede observar que el ancho de las líneas y su período son muy regulares.

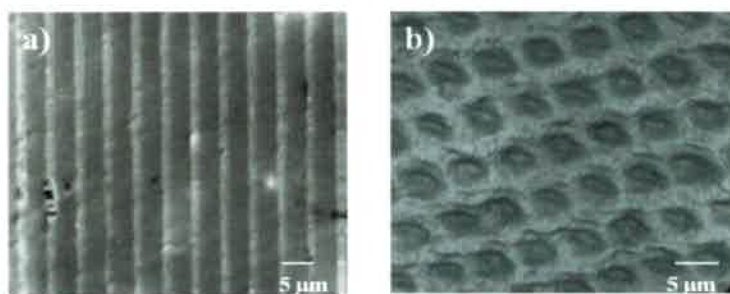


Figura 127. Imágenes de WLI del PPy depositado sobre PP, a) patrón de línea, b) patrón de puntos.

Por otra parte, un punto importante es el rol del polímero no conductor (PP) usado como sustrato durante el proceso de ablación.

En la **Figura 128** se muestran la micrografía SEM del corte transversal de la película de PPy estructurado, y su subyacente sustrato (PP).

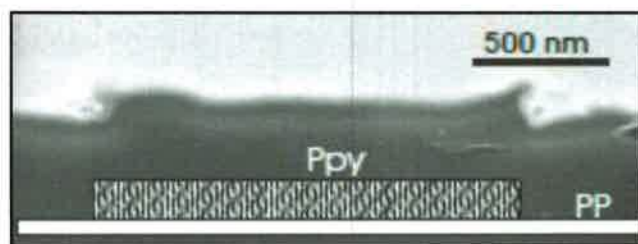


Figura 128. Micrografía SEM, corte transversal del PPy estructurado.

Como se puede observar, solo el film de PPy es removido en la posición de máxima interferencia. Está claro que el PPy es removido pero el polímero subyacente permanece sin cambios. Existen dos razones: i) el PPy absorbe fuertemente a 355 nm, mientras que la absorción del PP a esa longitud de onda es insignificante y ii) el PPy es menos estable térmicamente que el PP.

Si bien es evidente que DLIP es adecuado para producir micro/nanos patrones de PPy en un solo paso, es importante para determinar si el polímero conductor remanente ha sufrido alguna modificación química durante el proceso.

Los espectros IR del PPy y PPy estructurado se muestran en la **Figura 129**. El espectro presenta las bandas características del PPy (**Tabla 4**). Específicamente, las bandas en la región entre $1600-1800\text{ cm}^{-1}$, la cual es debida al estiramiento del C=O en productos oxidados de la degradación de polímeros conductores, están ausentes.

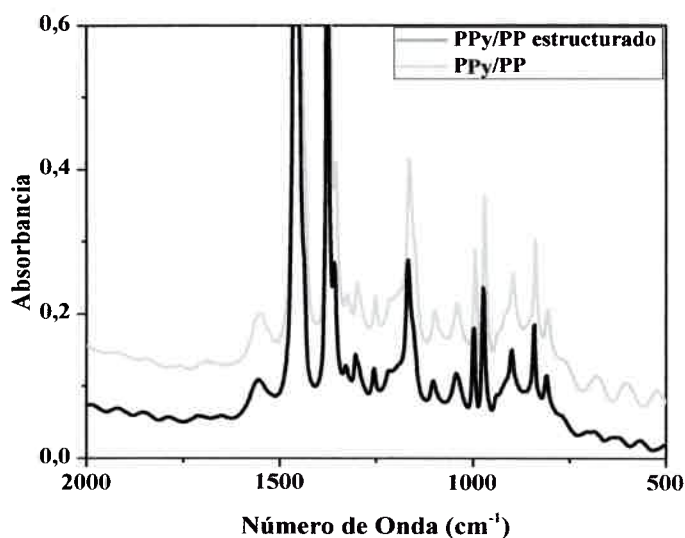


Figura 129. Espectro FTIR de PPy y PPy estructurado sobre PP.

En consecuencia, es posible concluir que no ha habido cambios en la estructura química del polímero restante que ha sido producido durante el proceso de ablación.

Un típico espectro UV-Vis del PPy estructurado (dopado y no dopado) se muestra en la **Figura 130**. Se observan las dos bandas características del PPy, a 430 nm correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$, la cual se desplaza a menores longitudes de onda cuando el polímero no está dopado y por otro lado la banda a 800 nm asignada al polarón.

Dado que el espectro UV-Vis está relacionado con el estado electrónico del polímero, de acuerdo con el espectro del PPy dopado sugiere que la estructura electrónica del PPy no se ve afectada en las regiones no ablacionadas.

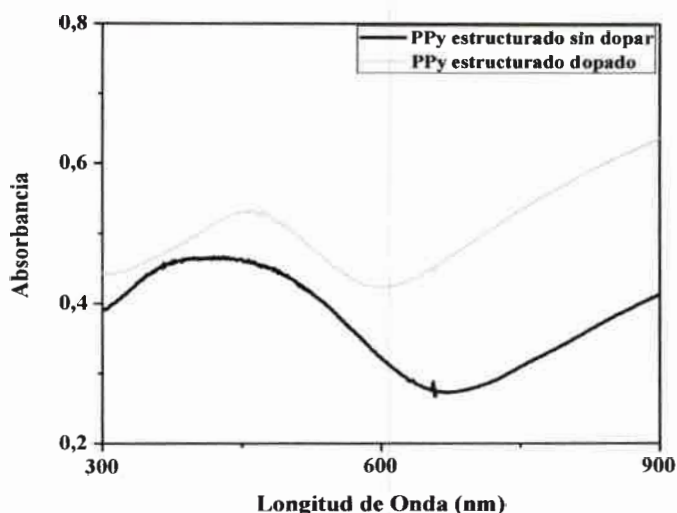


Figura 130. Espectro UV-Vis de PPy estructurado sobre PP dopado y sin dopar.

La conductividad del PPy dopado no estructurado, determinada mediante la medición de la conductividad de una sección conocida de la película, es $13,2 \text{ Scm}^{-1}$. El PPy estructurado tiene una conductividad de $5,7 \text{ Scm}^{-1}$ y el polímero sin dopar, como se describe anteriormente, la conductividad disminuye a $0,13 \text{ Scm}^{-1}$.

Todos estos resultados sugieren que las propiedades físicas y químicas del PPy remanente no son alteradas en las regiones no ablacionadas después de DLIP.

Además sugieren que el PPy estructurado es electroactivo, esto muestra que los arreglos de PPy retienen suficiente conductividad para medir resistencias y consecuentemente la conductividad de los arreglos producidos sobre una matriz no conductora, estos pueden ser usados en sensores basados en el efecto de medios externos en las propiedades electrónicas del polímero.

En la **Figura 131** se muestran las imágenes de las gotas de agua en PPy dopado y estructurado ($0,9 \text{ nm}$ de ancho de línea) y PPy dopado sin estructurar (plana).

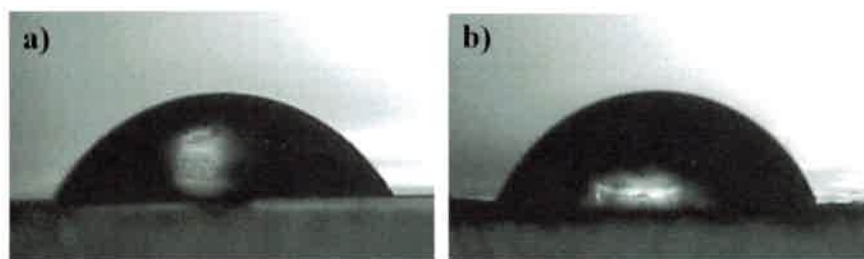


Figura 131. Perfil de gota de 1 μL de agua sobre películas de: a) PPy plano y b) PPy estructurado.

Como se puede observar el ángulo de contacto cambia de 55° para el PPy sin estructurar a 75° en el PPy estructurado. Las capas de PPy son depositadas en un polímero altamente hidrofóbico (PE o PP), la gota de agua solo moja las líneas sobresalientes de PPy. Por lo tanto, el aire es retenido en espacio entre las líneas de PPy, haciendo una superficie estructurada más hidrofóbica que la superficie plana.

V.9.2. CONDUCTIVIDAD: NANOPELÍCULAS CONDUCTORAS PARA SENSORES DE GASES Y NARICES ELECTRÓNICAS

Una de las aplicaciones de los polímeros conductores es la detección de gases, en estos sistemas el gas puede interaccionar mediante reacción química o mediante una adsorción física.^[277]

La reacción química lleva a cambios en el nivel de dopado del polímero, alterando las propiedades físicas tales como resistencia, conductividad o absorción óptica. Los aceptores de electrones como O_2 , O_3 , NO_2 , I_2 son capaces de oxidar parcialmente el polímero, en este proceso el nivel de dopado aumenta. Un ejemplo es la oxidación de polipirrol mediante SO_2 donde los portadores de carga aumentan por ende el polímero pierde resistencia.

Los donores de electrones como H_2S , NH_3 y N_2H_4 reducen al polímero generando un dedopado. Las propiedades como la conductividad disminuye y el polímero tiene más resistencia eléctrica.

Las interacciones físicas entre diferentes vapores de solventes orgánicos (cloroformo, acetona, alcoholes alifáticos, benceno, tolueno, etc.) y distintos polímeros conductores pueden generar un cambio en las propiedades ópticas y estructurales de estos últimos. La resistencia eléctrica de polímeros como la polianilina, el polipirrol en general aumenta debido a la adsorción de vapores orgánicos (acetona, etanol, acetonitrilo, tolueno y hexano), este fenómeno se atribuye tanto a un hinchamiento del polímero que lleva a una mayor separación entre las cadenas poliméricas ^[278, 279] como así también por la modificación de la constante dieléctrica del polímero.

No es posible predecir la interacción de los polímeros conductores con moléculas volátiles, haciendo útil el uso de técnicas de química combinatoria.

El sistema de detección fue descrito en la parte experimental. La prueba de concepto consistió en probar diferentes polipirroles modificados depositados en tela como agentes selectivos (parte activa del sensor) para vapores de solventes orgánicos volátiles. Las modificaciones seleccionadas fueron: PPy-FFOT, PPy-CIA y PPy-MPP, por supuesto también se realizaron las medidas correspondientes para el PPy sin modificar. Los solventes que se probaron fueron Etanol y Acetona.

En la **Figura 132** se muestra el gráfico de la resistencia medida (en porcentaje) en función del tiempo, para una sistema en el cual el agente selectivo está constituido de polipirrol sin modificar y PPy modificado con MPP soportados sobre una tela de poliéster, el vapor orgánico utilizado fue acetona y el sensor fue sometido a una diferencia de potencial de 0,400 V.

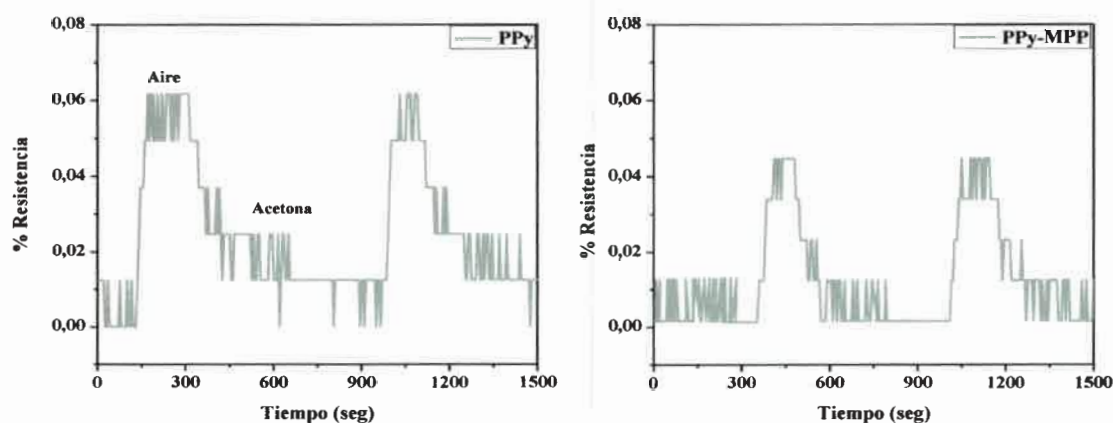


Figura 132. Gráfico de la señal eléctrica para el PPy y PPy-MPP en un sistema acetona aire.

En ambos gráficos se observa que la resistencia disminuye cuando pasamos vapor de acetona por ambas telas con PPy y PPy-MPP. La señal es reproducible a medida que pasa el tiempo, además es una señal reversible y rápida, en 10 segundos ya se ve cómo cambia la resistencia cuando pasa de aire a vapor de acetona. Cabe destacar que los Δ de resistencias (diferencia entre los valores de resistencia: R (aire)- R (acetona)) son diferentes, para el PPy se tiene un Δ de Resistencia: 0,06 contra un Δ : 0,04 en el PPy-MPP.

Cuando se hace pasar vapor de acetona por el PPy-FFOT, no se ven cambios, la señal es como si fuera siempre de aire. En cambio con PPy-CIA se ve una señal pobre, un delta de resistencia muy chico.

Para el sistema Aire-Etanol, en las cuatro telas (PPy, PPy-MPP, PPy-FFOT y PPy-CIA) se observa señal, cuando al sistema se le hace pasar vapor de etanol, siendo estas de diferentes deltas de resistencia.

El objetivo de tener varios materiales (telas) con polímeros modificados, para que haya más diversidad en las respuestas y así mediante algoritmos de clasificación de patrones, se extrae los rasgos característicos o "huella" de cada vapor de solvente y se presenta los resultados.

V.9.3. EFECTOS QUÍMICOS: NANOPELÍCULAS FUNCIONALIZADAS COMO MOLDES DEL CRECIMIENTO CRISTALINO DE BIOMINERALES

La biomineralización se refiere a los procesos por los cuales los organismos forman minerales. El control ejercido por muchos organismos en la formación de minerales es lo que distingue a estos procesos abióticos de la mineralización. Hasta la década del 80 el campo fue conocido como "Calcificación", que refleja el predominio de la forma biológica que contienen minerales de calcio. A medida que se descubrió que más minerales biogénicos contenían otros cationes, el campo se comenzó a conocer como "biomineralización".^[280]

El control sobre la mineralización produce la formación de partículas de tamaño uniforme, con diferentes orientaciones cristalográficas específicas y con propiedades interesantes.^[281]

El término biomineral se refiere no sólo a un mineral producido por los organismos, sino también al hecho de que casi todos estos productos mineralizados son materiales compuestos formados por componentes minerales y orgánicos. Por otra parte, por haberse formado en condiciones controladas, el biomineral a menudo tienen propiedades tales como la forma, tamaño, cristalinidad, y las composiciones isotópicas de elementos son muy diferentes a su contraparte inorgánica formada. El término "biomineral" refleja toda esta complejidad.

Los biomateriales son aquellos materiales no biológicos que permiten el crecimiento de minerales inorgánicos con el destino de interactuar con sistemas biológicos. Estos abarcan una amplia gama de materiales tales como metales, cerámicos y polímeros,^[282] tanto naturales como sintéticos. Por estas características, han recibido una enorme atención en años recientes como materiales de regeneración de huesos, moldes para ingeniería de tejidos y moldes para liberación de drogas.

A partir de mediados de los años 90 se han comenzado a utilizar este tipo de materiales. Permiten el crecimiento de tejidos específicos como es el caso de las células hepáticas, posibilitando la fabricación de hígados artificiales.^[283]

Los biomateriales deben ser, dependiendo de la función que deban cumplir, biocompatibles, biodegradables, osteoconductores, osteoinductores, mecánicamente estables y se deben encontrar disponibles para poder ser utilizados en ingeniería ortopédica.

La biología provee numerosos ejemplos de exquisitas estructuras inorgánicas con propiedades magnéticas, ópticas y mecánicas. Un ejemplo de un material inorgánico biomimético con diversas microestructuras y propiedades únicas es el carbonato de calcio, el cual es el biomineral más abundante debido a su naturaleza biológica. Diferentes métodos pueden ser utilizados para controlar el polimorfismo, la agregación direccional, tamaño y forma del cristal de carbonato de calcio.^[284]

Los minerales de carbonato de calcio son los minerales biogénicos más abundantes, tanto en términos de las cantidades producidas como en su amplia distribución entre los diferentes ordenamientos.

De los ocho polimorfos conocidos de carbonato de calcio, siete son cristalinos y uno es amorfo. Tres de los polimorfos (calcita, aragonita y vaterita) son carbonato de calcio puro.

El carbonato de calcio es uno de los sistemas más estudiados que pueden facilitar la comprensión del control biológico de la mineralización. ^[285]

La mayoría de los estudios de cristalización de CaCO_3 dieron a conocer que el mecanismo de cristalización se ve alterado por interacciones específicas con grupos, tales como (HCO_2^-) , (HPO_3^-) y (HSO_3^-) . ^[286] El resultado de la morfología de los cristales sintéticos comúnmente depende de la velocidad de crecimiento de las diferentes direcciones cristalográficas. Desde el punto de vista termodinámico, la morfología de los cristales obtenidos minimiza la entalpía libre del cristal que es la suma de los productos de la energía superficial y el área de todas las caras expuestas (Regla de Wulff). ^[287]

Para esta prueba de concepto, se realizó el crecimiento de cristales de CaCO_3 sobre sustratos poliméricos de polipirrol y polipirroles modificados con los diferentes nucleófilos y combinatorialmente, de una manera rápida y sencilla mediante el método de difusión gaseosa, el cual consiste en la difusión de CO_2 que entra en contacto con la solución de CaCl_2 para dar lugar al crecimiento de CaCO_3 . Para lograr el crecimiento de los cristales se procedió como se explico en la parte experimental.

Los cristales obtenidos fueron caracterizados mediante microscopia óptica, las imágenes se muestran en la **Figura 133**. Se presentan solo algunas películas de PPy modificadas, en forma representativa. Cabe aclarar que se realizó el crecimiento en todas las superficies modificadas.

Mediante las imágenes de microscopía óptica, se observa como las modificaciones del polipirrol afecta la cristalización de los cristales de CaCO_3 . Altera tanto la cantidad como la morfología de los cristales. En algunos casos estos cristales poseen una sola fase cristalina (PPy y PPy-DOT) y en otros los cristales son policristalinos (PPy-FFOT y PPy-TIO/CIA).

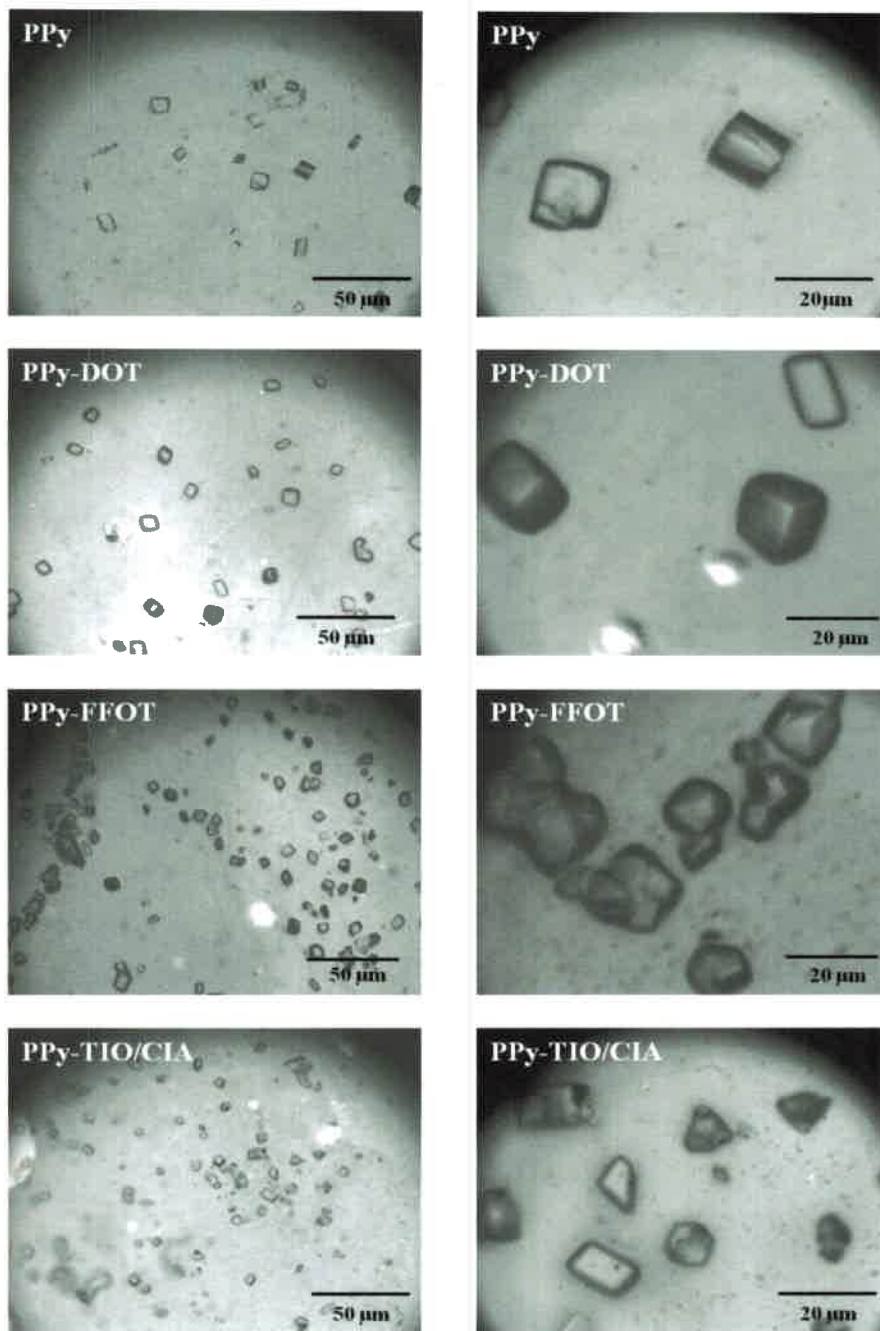


Figura 133. Imágenes obtenidas por microscopía óptica 10x (izq.) y 40x (der.) de los cristales de CaCO_3 creciendo sobre películas de PPy Y PPys modificados.



Por lo tanto, se encontraron muestras que permiten el crecimiento de cristales de carbonato de calcio policristalino, la cual es la forma más presente en la naturaleza, pudiendo concluir que dichas muestras serán posibles candidatos a líderes para la obtención de materiales bioinspirados.



CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES



VI-CONCLUSIONES

VI.1. CONCLUSIONES GENERALES

Se estudió la solubilidad de polipirroles por métodos combinatorios, se observó que se presenta una baja solubilidad en diferentes solventes estudiados.

Se demostró que el polipirrol presenta un equilibrio de protonación/deprotonación que afecta sus propiedades electrónicas (conductividad, espectro Ultravioleta-Visible) y de mojabilidad. Se midió el valor del pKa aparente del polímero.

Se utilizó la reacción de protonación/deprotonación para cambiar a voluntad el contraión de las películas dopadas, permitiendo cambiar la mojabilidad del polímero.

Se optimizó la formación de películas nanométricas de polipirrol y polianilina, sobre películas de polietileno y polipropileno, permitiendo una rápida funcionalización y caracterización de los materiales.

Se desarrolló la funcionalización de polipirrol y polianilina por adición nucleofílica sobre polipirrol oxidado. Se obtuvo evidencia de la modificación por FTIR, XPS, XANES, ángulo de contacto, electroquímica, FTIR *in-situ*, UV-Vis, conductividad y ángulo de contacto.

Se observó que la degradación de polímeros funcionalizados es más lenta que en el polipirrol original, probablemente debido a un bloqueo de los sitios activos de ataque nucleofílico por el agua o ion hidróxido.

Se estudió la modificación combinatoria de películas nanométricas de polipirrol, usando mezclas equimolares de nucleófilos. Además de obtener nanomateriales con propiedades intermedias a las de los nanomateriales modificados clásicamente, se obtuvieron otros materiales con efectos sinérgicos de conductividad y/o ángulo de contacto. Esto es, las propiedades son mayores (conductividad) y/o mayores o menores (ángulo de contacto) a las de los polímeros funcionalizados clásicamente (un solo nucleófilo). De esta manera es posible fabricar nanomateriales con propiedades concordantes (conductividad y/o mojabilidad) no obtenibles por métodos clásicos.

Se demostró que es posible desarrollar aplicaciones tecnológicas de los nanomateriales sintetizados: i) materiales para litografía por ablación láser con



interferencia; ii) materiales conductores para sensores específicos de gases y iii) superficies molde para el crecimiento de biominerales.

VI. 2. CONCLUSIONES PARTICULARES

VI.2.1. SÍNTESIS DE PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE POLIPIRROL

Los métodos de síntesis masiva de los polímeros estudiados: polipirrol, polianilina y poli(N-metilpirrol), mostraron ser muy efectivos, presentando una alta reproducibilidad, generando en todos los casos polímeros conductores con idénticas propiedades fisicoquímicas como se manifestó en los análisis de las medidas espectroscópicas de UV-Vis y FTIR y medidas de conductividad.

La deposición del polímero conductor sobre películas de polietileno y polipropileno se produce en forma homogénea y con una alta adhesividad en toda la superficie, de esta manera fue posible realizar los espectros FTIR y UV-Vis de una forma rápida y eficiente. Este método de caracterización de las películas de polietileno y polipropileno es útil para su aplicación en química combinatoria, el cual permite utilizar dichos soportes para las correspondientes modificaciones de los polímeros conductores y su posterior caracterización. También es posible realizar estudios de solubilidad, conductividad y medidas de ángulo de contacto. Este procedimiento hace posible la optimización de los tiempos de funcionalización y caracterización, y disminuye significativamente la cantidad de reactivos que se emplean durante las diferentes reacciones.

VI.2.2. CONDUCTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE POLIPIRROL Y POLIANILINA

La conductividad de las películas de polipirrol disminuye significativamente cuando el polímero se encuentra en medio básico. Cabe resaltar que en todos los medios el polipirrol presenta electroactividad, contrariamente a lo que ocurre en la polianilina que ya a pH 7 no mostró un valor de conductividad medible.

VI.2.3. SOLUBILIDAD DE POLIPIRROL

Se diseñó un procedimiento de exploración rápida de alta eficiencia (HTS) para probar: i) la solubilidad del PPy depositado en los films de PE o PP y en polvo, en distintos solventes y ii) la capacidad de diferentes surfactantes para solubilizar al PPy en un “*pool*” de solventes, el cual consiste en depositar el PPy sobre películas de PE y PP, sumergidas en una solución del surfactante en el solvente seleccionado.

i) Se observó que el PPy, depositado en los films de PE y PP, como en polvo es insoluble en todos los solventes seleccionados. La insolubilidad del PPy se puede explicar debido a las fuertes interacciones moleculares entre las cadenas de polímero, por la composición de los anillos que forman al mismo, en comparación con las fuerzas de Van der Waals o puente de hidrógeno entre polímeros saturados. Las interacciones iónicas entre regiones dopadas de las cadenas del polímero conductor aumentan aún más las interacciones, haciendo al PPy más insoluble.

ii) Los resultados mostraron que las películas de PPy dopado con DBSA son relativamente poco solubles en solventes de alta polaridad como el m-cresol y la N-metilpirrolidona, y también en solventes débilmente polares como el cloroformo. En todas las otras combinaciones de dopante y solvente seleccionados, las películas mostraron ser insolubles.

VI.2.4. REDUCCIÓN QUÍMICA DEL POLIPIRROL

La estructura del polipirrol reducido o no conductor generalmente es considerada como una estructura bencenoide, y la especie oxidada como una estructura quinoide.

Los datos obtenidos a partir de la reducción con hidracina como con los diferentes agentes reductores que se utilizaron, mostraron que en el espectro UV-Vis el agente reductor hace que el polímero reducido presente variaciones, como la disminución significativa de la concentración del bipolarón y el desplazamiento de las banda correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, con respecto al polímero no reducido, ya que el polímeros reducido tiene una estructura de heterociclos aromáticos (bencenoide) que

muestran la transición electrónica solo desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Los espectros FTIR del polipirrol reducido también mostraron cambios con respecto al polímero sin reducir. Los cambios que ocurren en el espectro FTIR del PPy reducido son consistentes con la transición de una estructura quinoide a una estructura bencenoide o no conductora. Lo que demuestra que el polímero fue reducido químicamente con la utilización de diferentes agentes reductores.

VI.2.5. EVIDENCIAS DEL EQUILIBRIO DE PROTONACIÓN/DEPROTONACIÓN DEL POLIPIRROL

Varios estudios se han dedicado al proceso de protonación/deprotonación del polipirrol y poly(N-metilpirrol), y diferentes explicaciones se han presentado para comprender como es el mecanismo de ambos polímeros en soluciones ácidas o básicas.

Por un lado, se propone que la reacción reversible de la oxidación del PPy con aniones hidróxidos es un simple intercambio de aniones, y no un fenómeno de deprotonación. Este hecho se ha interpretado en base a un simple mecanismo redox de óxido-reducción del polipirrol. De acuerdo a este mecanismo, los cambios de pH no afectarían a las estructuras del estado oxidado o reducido del polímero.

Por otro lado, se propone la existencia del protón ácido cuando el polímero esta dopado, el cual se deprotona en medio básico tanto para el polipirrol como para el poli(N-metilpirrol).

En este trabajo se realizaron diferentes caracterizaciones de las películas de PPy y PNMePy en diferentes medios; espectroscopia Ultravioleta-Visible, infrarroja, FTIR *in-situ* y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X, análisis electroquímico de las películas de PPy electrodepositadas, medidas de conductividad y de ángulo de contacto.

Todas las evidencias experimentales mostraron que, contrariamente al mecanismo usualmente aceptado, el polipirrol muestra un claro equilibrio de protonación/deprotonación que afecta las propiedades electrónicas del polímero. Sin embargo, a diferencia de la polianilina, el polipirrol mantiene una cierta conductividad y suficiente electroactividad en medio neutro o básico.

VI.2.6. MEDIDA DEL VALOR DE pKa DEL POLIPIRROL

Usando la absorbancia obtenida desde la espectroscopia UV-Vis, se pudo determinar el valor del pKa del polipirrol. El pKa se determinó gráficamente, considerando el punto de inflexión del gráfico. El valor de pKa obtenido fue aproximadamente 5,11 +/- 0,06.

Por otra parte, se midió la conductividad de los films de PPy a diferentes pH. En el mismo se observó la misma tendencia que mostraron los espectros UV-Vis de los films de PPy en función del pH. Lo cual corresponde con que la conductividad de los films que disminuye significativamente cuando se encuentra el polímero en medio básico. Este efecto puede explicarse con una pérdida del protón del catión radical pirrónico, que afecta las propiedades electrónicas del polímero.

VI.2.7. MODIFICACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE PELICULAS NANOMÉTRICAS DE PPy POR PROTONACIÓN CON DIFERENTES DOPANTES

La evidencia obtenida de un mecanismo reversible de protonación/deprotonación del PPy sugiere que es posible cambiar el contraíón del polímero dopado usando reacciones ácido/base (como es usualmente realizado en polianilina). De esta manera, las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de la superficie, o sea la mojabilidad de la superficie, pueden ser ajustadas a voluntad.

Las caracterizaciones espectroscópicas de las películas mostraron que el polipirrol deprotonado puede ser dopado efectivamente por protonación con ácidos orgánicos, pudiendo cambiarse el contraíón usado en la síntesis (ej. Cl⁻) por otros.

El cambio de contraíón produce cambios en el ángulo de contacto del polipirrol. El PPy dopado con ácido dodecilsulfónico muestra mayor hidrofobicidad debido a la incorporación de cadenas alquílicas largas en el grupo dopante. Esta manera inédita de alterar las propiedades del polipirrol puede ser de gran utilidad para fabricar superficies de PPy con propiedades de interés.

VI.2.8. POST-MODIFICACION POR ADICION NUCLEOFILICA SOBRE POLIPIRROL OXIDADO

En este trabajo, se desarrollo la reacción de adición nucleofílica al polipirrol, para modificar a dicho polímero con diferentes nucleófilos. Los diferentes nucleófilos atacan en la posición β de los anillos electrofílicos de la cadena del PPy.

Una vez realizadas las modificaciones a través del método tradicional de reflujo, las películas funcionalizadas fueron caracterizadas para verificar la modificación. Para ello se utilizaron diferentes técnicas: espectroscopia UV-Visible, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de las películas soportadas en PE o PP, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier *in-situ*, también se realizó el análisis superficial de las mismas a través de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X y espectroscopia XANES. Se realizaron HTS de conductividad y de solubilidad, microscopia electrónica de barrido y por último se analizó la modificación a través de una propiedad superficial como lo es la mojabilidad a través de la medición del ángulo de contacto de los films funcionalizados.

Las evidencias experimentales mostraron que tanto el polipirrol como la polianilina fueron modificados a través de reacciones de adición nucleofílica similares. Variando el nucleófilo se puede conseguir que diferentes grupos funcionales se encuentren unidos a la cadena polimérica, y así obtener una librería combinatoria de polímeros conductores funcionalizados.

Todos los polipirroles modificados presentaron ángulos de contacto superiores (más hidrofóbicos), con excepción del PPy-BIS (modificación con bisulfito de sodio) al ángulo que presenta el PPy sin modificar.

En el caso de las polianilinas modificadas los resultados fueron similares a los del PPy modificado, los cuales mostraron ángulos de contacto superiores que el que presenta el polímero sin modificar con excepción de la modificación con GTT (modificación con glutatión) en el cual el ángulo disminuyó significativamente. En este caso, ciertos nucleófilos no pueden ser usados porque solubilizan la película.

Tanto para el polipirrol como para la polianilina la disminución de la conductividad causada por los distintos nucleófilos unidos a la cadena polimérica

indican que los grupos sustituyentes a la cadena ejercen efectos inductivos y/o estéricos que disminuyen la conductividad del polímero.

A pesar que la conductividad disminuye con respecto al PPy sin modificar, las películas funcionalizadas siguen mostrando electroactividad.

VI.2.9. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA ASISTIDA POR MICROONDAS

Se estudió el efecto de microondas sobre la reacción de adición nucleofílica a películas de polipirrol depositadas sobre PE y PP, suponiendo que la absorción de microondas por el polímero conductor aumentaría la velocidad de reacción.

Específicamente se eligieron nucleófilos fuertes que reaccionan por métodos clásicos y otros muy débiles que no reaccionan. Las evidencias experimentales mostraron que en todos los casos, que el polímero fue modificado a través de reacciones de adición nucleofílicas asistidas por microondas.

Se obtiene además una reducción en el tiempo de reacción y una disminución en la temperatura de reacción.

VI.2.10. FUNCIONALIZACIÓN COMBINATORIA DE PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE POLIPIRROL

Se desarrolló un método de modificación combinatoria de polímeros conductores que permite generar librerías combinatorias de polímeros funcionalizados utilizando reacciones de adición nucleofílica. Se combinaron diferentes nucleófilos en una sola reacción para modificar la misma película.

La mayoría de las modificaciones combinatoriales presentaron valores de conductividades significativamente mayores a los valores obtenidos para cada modificación individual, con un solo nucleófilo. Lo sorprendente de estos datos obtenido es que cuando se los comparó con un valor promedio de conductividad, suponiendo una contribución parcial de cada nucleófilo, los polímeros modificados por síntesis combinatorial muestran valores de conductividades superiores, y en varios casos

se obtienen valores superiores a la conductividad de los polímeros modificados con cualquier nucleófilo.

En la mayoría de los casos la superficie modificada con dos nucleófilos el ángulo obtenido es mayor o menor que el ángulo de contacto promedio. En otros casos se observa que el valor de ángulo de contacto de la modificación combinatoria es similar al valor de una de las dos modificaciones individuales (un solo nucleófilo).

La modificación combinatoria permite obtener nuevos materiales no obtenibles por síntesis tradicional. Como en otras aplicaciones de la química combinatoria, es posible racionalizar "*a posteriori*" el efecto de los grupos pero el descubrimiento ocurre por un método combinatorio.

La modificación combinatoria permite lograr nuevos materiales con mezcla de propiedades a partir de un método simple y que no son obtenibles por síntesis tradicional.

El método sintético descrito, permita la incorporación no solo de tioles sino también de aminas a la cadena polimérica del polipirrol, el cual es uno de los resultados más relevantes del trabajo presentado, ya que muestra como la química combinatoria se aplica al estudio de nuevos materiales, obteniendo así materiales con propiedades particulares las cuales no se restringen a lo que uno espera.

VI.2.11. EFECTO DE LA FUNCIONALIZACION SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL POLIPIRROL

La degradación electroquímica del polipirrol ha atraído una especial atención, debido a que la mayoría de las aplicaciones de este polímero se encuentra en el área de dispositivos electrónicos, como sensores y baterías. La sobre-oxidación o degradación electroquímica del PPy involucra la adición nucleofílica del agua en la posición β de los anillos pirrólicos, resultando un equilibrio ceto-enólico, el cual se encuentra desplazado a la forma ceto, la cual causa la pérdida de la conjugación y como consecuencia el polímero pierde la electroactividad.

Se demostró que el polímero cuando se lo modifica tarda más en degradarse, lo cual correlaciona con los valores de K (constante cinética) obtenidos para cada película

de PPy y PPy modificado. Para el PPy sin modificar, a los 10 (diez) ciclos ya casi no tiene electroactividad y solo se observa el cargado de doble capa. En cambio para los polímeros modificados se observó que la corriente y la carga disminuyen casi linealmente, existiendo carga significativa hasta a los 20 ciclos aproximadamente.

No se observó una diferencia marcada entre los polipirroles modificados con diferentes nucleófilos, con los que solo bastaría que el polímero este modificado, siendo menos relevante el nucleófilo con el cual fue modificado el polímero y la hidrofobicidad de la película de PPy, para retardar la degradación eléctrica, ya que la reacción de degradación involucra la adición nucleofílica de agua al polipirrol a la posición β del anillo pirrólico, en el caso de polipirroles modificados, el sitio de adición está bloqueado por el nucleófilo previamente incorporado a la cadena.

VI.2.12. APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES

VI.2.12.1. TOPOGRAFIA: NANOESTRUCTURACIÓN POR ABLACIÓN LASER DE PELÍCULAS NANOMÉTRICAS DE POLIPIRROL

En este trabajo se describió un método para estructurar polipirrol de una manera simple usando ablación láser con interferencia (DLIP). Esta técnica puede ser utilizada para la fabricación de estructuras micro/nanométricas en la superficie del polímero, en un solo paso, produciendo un patrón regular, con la posibilidad de obtener diversas estructuras regulares (líneas, puntos, etc) en grandes áreas.

Todos estos resultados sugirieron que las propiedades físicas y químicas del PPy remanente no son alteradas en las regiones no ablacionadas después de DLIP. Además, el PPy estructurado es electroactivo, esto muestra que los arreglos de PPy retienen suficiente conductividad para medir resistencias y consecuentemente la conductividad de los arreglos producidos sobre una matriz no conductora, estos pueden ser usados en sensores basados en el efecto de medios externos en las propiedades electrónicas del polímero.

El ángulo de contacto para el polímero estructurado es mayor al PPy sin estructurar. Las capas de PPy son depositadas en un polímero altamente hidrofóbico (PE

o PP), la gota de agua solo moja las líneas sobresalientes de PPy. Por lo tanto, el aire es retenido en espacio entre las líneas de PPy, haciendo una superficie estructurada más hidrofóbica que la superficie plana.

VI.2.12.2. CONDUCTIVIDAD: NANOPELICULAS CONDUCTORAS PARA SENSORES DE GASES Y NARICES ELECTRÓNICAS

Una de las aplicaciones de los polímeros conductores es la detección de gases, en estos sistemas el gas puede interaccionar mediante reacción química o mediante una adsorción física.

La prueba de concepto consistió en probar diferentes polipirroles modificados depositados en tela como agentes selectivos (parte activa del sensor) para vapores de solventes orgánicos volátiles.

Se observó cambios en la resistencia cuando se pasa vapor de acetona o de etanol por las telas de PPy y PPy modificado. La señal es reproducible a medida que pasa el tiempo, además es una señal reversible y rápida, en 10 segundos ya se observa cómo cambia la resistencia cuando pasa de aire a vapor de acetona.

El objetivo de tener varios materiales (telas) con polímero modificado, para que haya más diversidad en las respuestas y así mediante algoritmos de clasificación de patrones, se extrae los rasgos característicos o “huella” de cada vapor de solvente y se presenta los resultados.

VI.2.12.3. EFECTOS QUÍMICOS: NANOPELÍCULAS FUNCIONALIZADAS COMO MOLDES DEL CRECIMIENTO CRISTALINO DE BIOMINERALES

Los biominerales son materiales inorgánicos que constituyen la base estructural del esqueleto de los seres vivos. El carbonato de calcio (CaCO_3) constituye el esqueleto de diversos organismos marinos y terrestres así como el material de protección de embriones en los organismos ovíparos. Es uno de los sistemas más estudiados que pueden facilitar la comprensión del control biológico de la mineralización. Se conoce

que la presencia de superficies fisicoquímicamente activas permite moldear el crecimiento cristalino del CaCO_3 .

Para esta prueba de concepto, se realizó el crecimiento de cristales de CaCO_3 sobre sustratos poliméricos de polipirrol y polipirroles modificados con diferentes nucleófilos y combinatorialmente. Para ello se usó el método de difusión gaseosa, el cual consiste en la difusión de CO_2 desde el aire, que entra en contacto con la solución de CaCl_2 para dar lugar al crecimiento de CaCO_3 .

Mediante las imágenes de microscopía óptica, se observa como las modificaciones del polipirrol afectaron la cristalización del CaCO_3 . Se observa efecto tanto en la cantidad como la morfología de los cristales. Por lo tanto, se encontraron muestras que permiten el crecimiento de cristales de carbonato de calcio policristalino, la cual es la forma más presente en sistemas biológicos, pudiendo concluir que dichas muestras serán posibles candidatos líderes para la obtención de materiales bioinspirados.





UNAC
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA



VII-BIBLIOGRAFÍA

- [1] William D. Callister, J., *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, I. Ed. New York, (2007).
- [2] Czarnik, S. R., *Combinatorial Chemistry*, Sons, W. a. Ed. New York, (1997).
- [3] Terret, N. K., *Combinatorial Chemistry*, Press, O. U. Ed. Oxford, (1998).
- [4] Czarnik, A. W.; Dewitt, S. H., *A practical Guide to Combinatorial Chemistry*, ACS Ed. Washington, (1997).
- [5] Dias, R. L. A.; Correa, A. G., *Quimica Nova*, (2001) **24**, 236.
- [6] Borman, S. T. U., *Chemical & Engineering News*, (1998) **76**, 8.
- [7] Cawse, J. N., *Accounts of Chemical Research*, (2001) **34**, 213.
- [8] Hewes J. D., Schen M. A., Cuthill B. and Sienkiewicz R., *Paper Developed from Industry Input*, (1998),
- [9] Braeckmans K., Leblans M., Roelant C., Pauwels R. and Demeester J., *Modern Drug Discovery*, (2003) **6**, 28.
- [10] Szostak; W., J., *Chemical Reviews*, (1997) **97**, 347.
- [11] Watkins, K., *Chemical Engineering News* (2001) **79**, 30.
- [12] Heeger, A. J., *Angewandte Chemie - International Edition*, (2001) **40**, 2591.
- [13] MacDiarmid, A. G., *Angewandte Chemie - International Edition*, (2001) **40**, 2581.
- [14] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1977), 578.
- [15] Bredas J. L., *Conjugated Polymers - The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, Dordrecht, (1991).
- [16] Rajeshwar, K. D. a. K., *Handbook of Conducting Polymers*, T. A. Skotheim, R. L. E. a. J. R. R. Ed. Marcel Dekker: New York, (1998); p 531.
- [17] Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1979), 635.
- [18] Diaz, A. F.; Castillo, J. I., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1980), 397.
- [19] Diaz, A. F.; Logan, J. A., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, (1980) **111**, 111.
- [20] Wise D. L., Trantolo D. J., Cooper T. M. and Gresser J. D., *Electrical and Optical Polymer Systems*, Dekker, M. Ed. New York, (1998); Vol. 17.
- [21] Rodriguez J., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa, J. W. a. S. Ed. New York, (1997).
- [22] Lucarelli, F.; Tombelli, S.; Minunni, S.; Marrazza, M.; Mascini, G., *Analytica Chimica Acta*, (2008) **609**, 139.
- [23] Fang, F. F.; Choi, H. J.; Joo, J., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2008) **8**, 1559.
- [24] Seung, I. C.; Sang, B. L., *Accounts of Chemical Research*, (2008) **41**, 699.
- [25] Cui, X.; Lee, V. A.; Raphael, Y.; Wiler, J. A.; Hetke, J. F.; Anderson, D. J.; Martin, D. C., *Journal of Biomedical Materials Research*, (2001) **56**, 261.
- [26] George, P. M.; Lyckman, A. W.; LaVan, D. A.; Hegde, A.; Leung, Y.; Avasare, R.; Testa, C.; Alexander, P. M.; Langer, R.; Sur, M., *Biomaterials*, (2005) **26**, 3511.
- [27] Ahuja, T.; Mir, I. A.; Kumar, D.; Rajesh, *Biomaterials*, (2007) **28**, 791.
- [28] Linhardt, R. J.; Murugesan, S.; Xie, J., *Current Topics in Medicinal Chemistry*, (2008) **8**, 80.
- [29] Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E., *Progress in Polymer Science*, (2007) **32**, 876.
- [30] Acevedo, D. F.; Miras, M. C.; Barbero, C. A., *Journal of Combinatorial Chemistry*, (2005) **7**, 513.
- [31] Acevedo, D. F.; Salavagione, H. J.; Miras, M. C.; Barbero, C. A., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (2005) **16**, 259.
- [32] Beattie, D.; Wong, K. H.; Williams, C.; Poole-Warren, L. A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H., *Biomacromolecules*, (2006) **7**, 1072.
- [33] AK Mishra1, A. G., AK Singh, P Bansal, S Kumar, V Gupta1, BM Goyal1, *Combinatorial chemistry and its application - a review*, (2010).

- [34] Süßmuth, R. D.; G., *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, (1999) **725**, 49.
- [35] Lohmeijer B., *Chemical Communications*, (2004), 2886.
- [36] Maier, W. F.; Kirsten, G.; Orschel, M.; Weiss, P. A.; Holzwarth, A.; Klein, J., *Combinatorial Chemistry of Materials, Polymer and Catalysis*. In *Combinatorial Materials Development*, In ACS Symposium Series. American Chemical Society: (2002).
- [37] Merrifield, R. B., *Journal of the American Chemical Society*, (1963) **85**, 2149.
- [38] Hu, G., *BioProcess International*, (2010) **8**, 22.
- [39] Gordon, K.; Balasubramanian, S., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, (1999) **74**, 835.
- [40] Wünsch, E., *Angewandte Chemie International Edition in English*, (1971) **10**, 786.
- [41] Geysen H. M.; Mueloen R. H.; Barteling S. J., *Proceeding of the National Academy of Sciences USA*, (1984) **81**, 3998.
- [42] Houghten, R. A., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, (1985) **82**, 5131.
- [43] Furka, Á.; Sebestyén, F.; Asgedom, M.; Dibó, G., *Int. J. Peptide Protein Res.*, (1991) **37**, 487.
- [44] Pease, A. C.; Solas, D.; Sullivan, E. J.; Cronin, M. T.; Holmes, C. P.; Fodor, S. P., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, (1994) **91**, 5022.
- [45] Bunin, B. A.; Ellman, J. A., *ChemInform*, (1993) **24**, no.
- [46] Hanak, J. J., *Journal of Materials Science*, (1970) **5**, 964.
- [47] Xiang, X.-D.; Sun, X.; Briceño, G.; Lou, Y.; Wang, K.-A.; Chang, H.; Wallace-Freedman, W. G.; Chen, S.-W.; Schultz, P. G., *Science*, (1995) **268**, 1738.
- [48] Xiang, X. D., *Biotechnology and Bioengineering*, (1999) **61**, 227.
- [49] Brocchini, S.; James, K.; Tangpasuthadol, V.; Kohn, J., *Journal of the American Chemical Society*, (1997) **119**, 4553.
- [50] Huang, S.; Tour, J. M., *The Journal of Organic Chemistry*, (1999) **64**, 8898.
- [51] Lavastre, O.; Illitchev, I.; Jegou, G.; Dixneuf, P. H., *Journal of the American Chemical Society*, (2002) **124**, 5278.
- [52] Acevedo, D. F.; Miras, M. C.; Planes, G. A.; Barbero, C. A., *Síntesis de Polianilinas Modificadas con grupos azoicos*, (2003) P020104980 Argentina
- [53] Jung, G., *Combinatorial Chemistry: Synthesis, Analysis, Screening*, Wiley-VCH: Germany, (2000); Vol. 1.
- [54] Wilson, S. R.; Czarnik, A. W., *Combinatorial Chemistry: Synthesis and Application*, Wiley Ed. New York, (1997).
- [55] Maclean, D.; Baldwin, J. J.; Ivanov, V. T.; Kato, Y.; Shaw, A.; Schneider, P.; Gordon, E. M., *Journal of Combinatorial Chemistry*, (2000) **2**, 562.
- [56] Geysen, H. M.; Rodda, S. J.; Mason, T. J., *Mol. Immunol.*, (1986) **23**, 709.
- [57] Wilson-Lingardo, L.; Davis, P. W.; Ecker, D. J.; Hébert, N.; Acevedo, O.; Sprankle, K.; Brennan, T.; Schwarcz, L.; Freier, S. M.; Wyatt, J. R., *Journal of Medicinal Chemistry*, (1996) **39**, 2720.
- [58] C. Sherrington, D., *Chemical Communications*, (1998), 2275.
- [59] Winter, M., *Combinatorial Peptide and Non-peptide Libraries*, Jung, G. Ed. Weinheim, (1996).
- [60] Nicolaou, K. C.; Hanko, R.; Hartwig, W., *Handbook of combinatorial chemistry: drugs, catalysts, materials*, Wiley-VCH: (2002).
- [61] Furka, Á., *Combinatorial Chemistry: Principles and Techniques*, In Árpád Furka: Budapest, (2007).
- [62] Potyrailo, R. A.; Takeuchi, I., *Measurement Science and Technology*, (2005) **16**, 1.
- [63] *Combinatorial Materials Science*, Narasimhan, B.; Mallapragada, S.; Porter, M. Eds.; Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey., (2007).
- [64] *Combinatorial Materials Synthesis*, Xiang, X.-D.; Takeuchi, I. Eds.; Marcel Dekker: New York, (2003).
- [65] Huang, S.; Tour, J. M., *Am. chem. Soc.*, (1999) **121**, 4908.
- [66] Huang, S.; Tour, J. M., *Journal of Organic Chemistry*, (1999) **64**, 8898.
- [67] Jones II, L.; Schumm, J. S.; Tour, J. M., *Journal of Organic Chemistry*, (1997) **62**, 1388.
- [68] *Polymer Chemistry A Practical Approach*, Fred J. Davis Eds.; Oxford University Press: New York, (2004).
- [69] Dalton R., Steier H., Robinson, Zhang C.; Ren A.; Garner S.; Chen A.; Londergan T.; Irwin L.; Carlson B.; Fifield, L.; Phelan G.; Kincaid C.; Amend J.; Jen A., *Journal of Materials Chemistry*, (1999) **9**, 1905.
- [70] Roncali, J., *Journal of Materials Chemistry*, (1999) **9**, 1875.

- [71] Laforgue, A.; Simon, P.; Sarrazin, C.; Fauvarque, J. F., *Journal Power Sources*, (1999) **80**, 142.
- [72] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R., *Nature*, (1999) **397**, 121.
- [73] Jacobs, M. M. E.; Hackett, E.; Giannelis, E. P., *J. Materials Chemistry*, (2003) **13**,
- [74] Odian, G., *Principles of Polymerization*, Sons J. W. Ed. Hoboken, New Jersey, (2004).
- [75] Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Vo, B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer: New York, (2005).
- [76] Carothers, W. H., *Journal of the American Chemical Society.*, (1929) **51**, 2548.
- [77] Morawetz, H., *The Origins and Growth of a Science*, Wiley-Interscience Ed. New York, (1985).
- [78] Seymour, R. B., *History of Polymer Science and Technology*, Dekker, M. Ed. New York, (1982).
- [79] Staudinger, H., *Organic Chemistry to Macromolecules*, Inc., J. W. a. S. Ed. New York, (1971).
- [80] Kincal, D.; Kumar, A.; Child, A. D.; Reynolds, J. R., *Synthetic Metals*, (1998) **92**, 53.
- [81] Kim, J.-M.; Chang, S.-M.; Lee, H.-W.; Kwon, Y.-S.; Oh, Y.-H., *Synthetic Metals*, (1997) **85**, 1371.
- [82] DeBerry, D. W., *Journal of the Electrochemical Society*, (1985) **132**, 1022.
- [83] Smela, E., *Micromech. Microeng.*, (1999) **9**, 1.
- [84] Jonas, F.; Schrader, L., *Synthetic Metals*, (1991) **41**, 831.
- [85] Novak, P.; Vielstich, W., *Journal of the Electrochemical Society*, (1990) **137**, 1036.
- [86] Burgmayer, P.; Murray, R. W., *Journal of the American Chemical Society*, (1982) **104**, 6139.
- [87] Letheby, H., *Journal of the American Chemical Society*, (1862) **15**, 161.
- [88] Jérôme, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K., *Journal de Physique Lettres*, (1980) **41**, 95.
- [89] Natta, G.; Mazzani, G.; Corradini, P., *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. SO Fis. Mat. Nat. Rend*, (1958) **25**, 3.
- [90] Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., *Physical Review Letters*, (1978) **40**, 1472.
- [91] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1977), 578.
- [92] Epstein, A. J., *Advances in synthetic metals: twenty years of progress in science and technology*, Bernier, P. Ed. Elsevier: Amsterdam, (1999).
- [93] Bredas, J. L.; Street, G. B., *Accounts of Chemical Research*, (1985) **18**, 309.
- [94] Toshiya, N.; Hara, S., *Prog. Polyme. Sci.*, (1995) **20**, 155.
- [95] Chougule, M. A.; Pawar, S. G.; Godse, P. R.; Mulik, R. N.; Sen, S.; Patil, V. B., *Soft Nanoscience Letters*, (2011) **1**, 6.
- [96] de Melo, C. P.; Neto, B. B.; de Lima, E. G.; de Lira, L. F. B.; de Souza, J. E. G., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2005) **109**, 348.
- [97] Pirsá, S.; Alizadeh, N., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2010) **147**, 461.
- [98] Scrosati, B., *Applications of Electroactive Polymers*, Hall, C. a. Ed. London, (1993).
- [99] Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R., *Displays*, (2006) **27**, 2.
- [100] Singh, M.; Kathuroju, P. K.; Jampana, N., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2009) **143**, 430.
- [101] Vidal, J. C.; García, E.; Castillo, J. R., *Analytica Chimica Acta*, (1999) **385**, 213.
- [102] Bredas, J. L.; Themans, B.; Andre, J. M.; Chance, R. R.; Silbey, R., *Synthetic Metals*, (1984) **9**, 265.
- [103] Bredas, J. L.; Yakushi, K.; Scott, J. C.; Street, G. B., *Phys. Rev. B*, (1984) **30**, 1023.
- [104] Diaz, A. F.; Crowley, J.; Bargon, J.; Gardini, G. P.; Torrance, J. B., *J. Electroanal. Chem*, (1981) **121**, 355.
- [105] Reynolds, J. R.; A., T.; Skotheim; R., J., *Handbook of Conducting Polymers - Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, CRC Press, T. a. F. G. Ed. Boca Raton (2007).
- [106] Heinze, J., Electronically conducting polymers Electrochemistry IV, In Steckhan, E. Ed. Springer Berlin / Heidelberg: (1990); Vol. 152, pp 1.
- [107] *Handbook of Conducting Polymers - Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, Skotheim, T. A. Ed. CRC Press, Taylor and Francis Group: Intex, Tucson, Arizona., (2006).
- [108] Geetha, S.; Rao, C. R. K.; Vijayan, M.; Trivedi, D. C., *Analytica Chimica Acta*, (2006) **568**, 119.
- [109] Pyo, M.; Reynolds, J. R., *Synthetic Metals*, (1995) **71**, 2233.

- [110] *Handbook of Conducting Polymers*, Kotheim, T. A. Ed. Marcel Dekker: New York, (1986); Vol. 1, p 81.
- [111] Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. M., *The Journal of Physical Chemistry*, (1991) **95**, 10158.
- [112] Chao, T. H.; March, J., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, (1988) **26**, 743.
- [113] Machida, S.; Miyata, S.; Techagumpuch, A., *Synthetic Metals*, (1989) **31**, 311.
- [114] Rapi, S.; Bocchi, V.; Gardini, G. P., *Synthetic Metals*, (1988) **24**, 217.
- [115] Steven; Armes, *Synthetic Metals*, (1987) **20**, 365.
- [116] Lee, J. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y., *ChemInform*, (1996) **27**, no.
- [117] Roncali, J.; Garreau, R.; Yassar, A.; Marque, P.; Garnier, F.; Lemaire, M., *The Journal of Physical Chemistry*, (1987) **91**, 6706.
- [118] Sánchez, M. P. a. P., *Química Electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones.*, 2000, S. Ed. (2000); pp 137.
- [119] Braun D., *Synthetic Metals*, (1992) **51**, 373.
- [120] Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G., *Chemical Society Reviews*, (2000) **29**, 283.
- [121] Lyons, M. E. G., *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, Rice, P. a. S. A. Ed. Wiley and Sons: New York, (1997); Vol. 94.
- [122] Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Khor, S. H.; Tan, K. L., *Polymer Degradation and Stability*, (1990) **27**, 107.
- [123] Pyo, M.; Reynolds, J. R.; Warren, L. F.; Marcy, H. O., *Synthetic Metals*, (1994) **68**, 71.
- [124] Ray, A.; Asturias, G. E.; Kershner, D. L.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synthetic Metals*, (1989) **29**, 141.
- [125] Khor, S. H.; Neoh, K. G.; Kang, E. T., *Journal of Applied Polymer Science*, (1990) **40**, 2015.
- [126] Pouget, J. P.; Józefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G., *Macromolecules*, (1991) **24**, 779.
- [127] Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M.; Macdiarmid, A. G.; Akhtar, M.; Kiss, Z.; Epstein, A. J., *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, (1988) **160**, 151.
- [128] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synthetic Metals*, (1994) **65**, 103.
- [129] Green, A. G.; Woodhead, A. E., *Journal of the Chemical Society, Transactions*, (1990) **101**, 1117.
- [130] Nakajima, T.; Harada, M.; Osawa, R.; Kawagoe, T.; Furkawa, Y.; Harada, I., *Macromolecules*, (1989) **22**, 2644.
- [131] Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagire, G.; Kamisako, K., *J. Electroanal. Chem.*, (1984) **161**, 399.
- [132] Tang, J.; Jing, X.; Wang, B.; Wang, F., *Synthetic Metals*, (1988) **24**, 231.
- [133] Kaplan, S.; Conwell, E. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110**, 7687.
- [134] Stafstrom, S.; Sjogren, B.; Wennerstrom, O.; Hjertberg, T., *Synthetic Metals*, (1986) **16**, 31.
- [135] Shacklette, L. W.; Baugman, R. H.; Wolf, J. F.; Echaradt, H., *Synthetic Metals*, (1988) **25**, 121.
- [136] Stafstrom, S.; Bredas, J. L., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, (1989) **188**, 393.
- [137] Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L., *Surface Interface Analysis.*, (1992) **19**, 33.
- [138] Cao, Y., *Synthetic Metals*, (1990) **35**, 319.
- [139] Millard, M.; Hollahan, R.; Bells, A. T., *Synthesis of Organics Polymers Films in Plasma*, Willey Ed. New york, (1974).
- [140] Shen, M., *Plasma Chemistry of Polymers*, Dekker, M. Ed. New York, (1976).
- [141] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J., (1993).
- [142] Samuelson, L. A.; Anagnostopouls, A.; Alva, K. S.; Kumar, J.; Tripathy, S. K., *Macromolecules*, (1998) **31**, 4376.
- [143] Zhang, X.; Sadighi, J. P.; Mackewitz, T. W.; Buchawals, S. L., *Journal of the American Chemical Society*, (2000) **122(31)**, 7606.
- [144] Gebert, P. H.; batich, C. D.; Tanner, D. B.; Herr, S. L., *Synthetic Metals*, (1989) **29**, 371.
- [145] Tushima, N.; Yan, H.; Gotoh, H.; Ishiwatari, M., *Chemistry Letters*, (1994), 2229.
- [146] Hand, R. L.; Nelson, R. F., *Electrochemical. Society*, (1978) **125**, 1059.
- [147] MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C., *Synthetic Metals*, (1989) **13**, 293.
- [148] Genies, E. M.; Tsintavis, C.; Syed, A. A., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (1985) **121**, 181.
- [149] Fu, Y.; Elsenbaumer, L., *Chemistry of Materials*, (1994) **6**, 671.

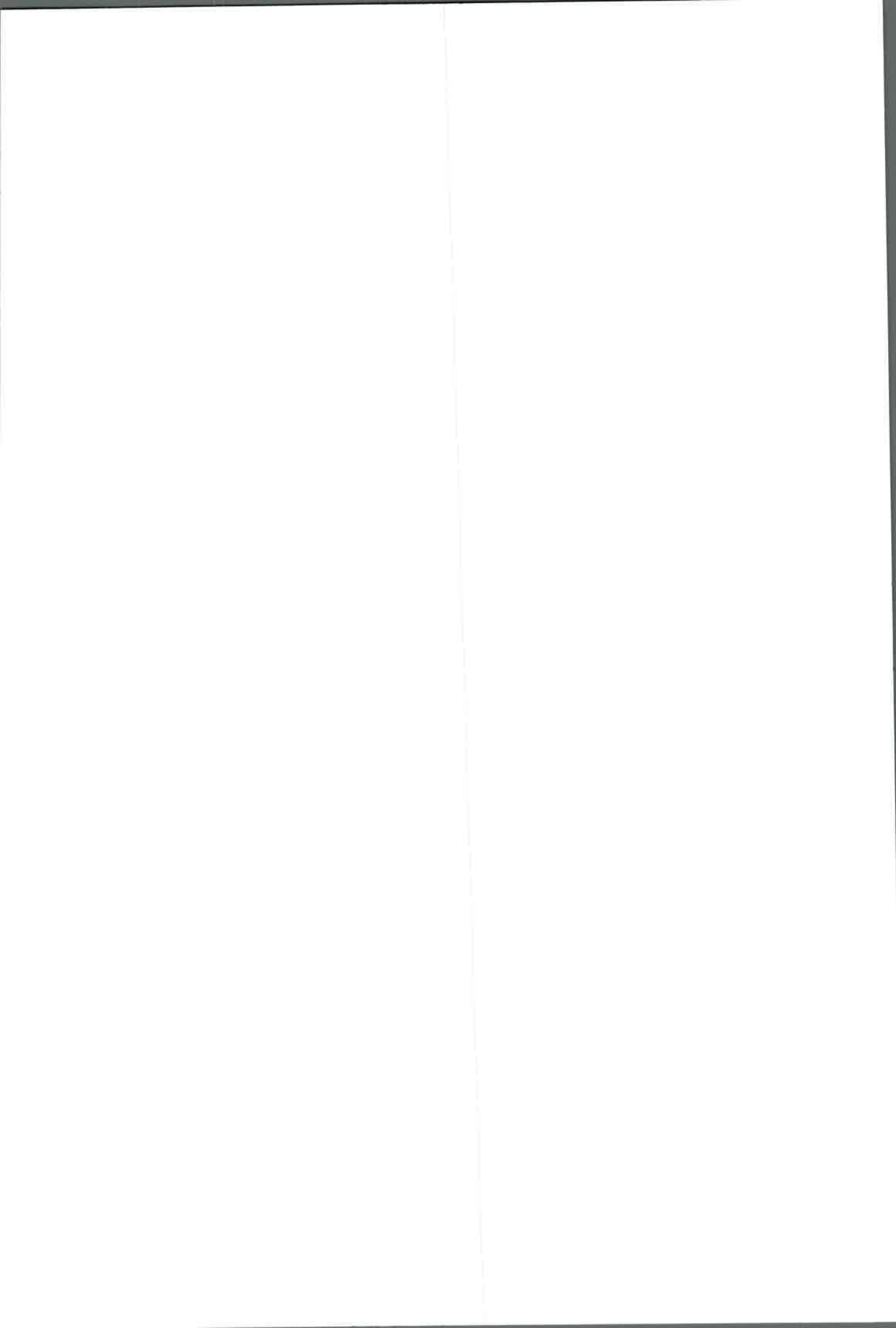
- [150] Doblhofer, K.; Rajeshwar, K., *Electrochemistry of Conducting Polymers, Handbook of Conducting Polymers*, Inc, M. D. Ed. New York, (1998).
- [151] Chinn, D.; Janata, J., *Thin Solid Films*, (1994) **252**, 145.
- [152] Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. B.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G., *Journal of the American Chemical Society*, (1991) **113**, 2665.
- [153] Gomez-Romero, P., *Advanced Materials*, (2001) **13**, 163.
- [154] Bay, L.; Mogensen, N.; Skaarup, S.; Sommer-Larsen, P.; Jørgensen, M.; West, K., *Macromolecules*, (2002) **35**, 9345.
- [155] Weidlich, C.; Mangold, K. M.; Jüttner, K., *Electrochimica Acta*, (2005) **50**, 1547.
- [156] Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M., *Introduction to organic Chemistry*, MacMillan Ed. Ontario, (1992).
- [157] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P., *Organic Chemistry*, Press., O. U. Ed. New York, (2001).
- [158] Barbero, C.; Morales, G. M.; Grumelli, D.; Planes, G.; Salavagione, H.; Marengo, C. R.; Miras, M. C., *Synthetic Metals*, (1999) **101**, 694.
- [159] Grumelli, D. E.; Forzani, E.; Morales, G.; Miras, M. C.; Barbero, C. A.; Calvo, E. J., *Langmuir*, (2004) **20**, 2349.
- [160] Han, C.-C.; Jeng, R.-C., *Chemical Communications*, (1997), 553.
- [161] Han, C.-C.; Lu, C.-H.; Hong, S.-P.; Yang, K.-F., *Macromolecules*, (2003) **36**, 7908.
- [162] Han, C.-C.; Hong, S.-P.; Yang, K.-F.; Bai, M.-Y.; Lu, C.-H.; Huang, C.-S., *Macromolecules*, (2000) **34**, 587.
- [163] Han, C. C.; Hseish, W. D.; Yeh, J. Y.; Hong, S. P., *Chem Mater*, (2003) **11** (21), 480.
- [164] Salavagione, H.; Morales, G. M.; Miras, M. C.; Barbero, C., *Acta Polymerica*, (1999) **50**, 40.
- [165] Brown, E. R., *In The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Sons, W. a. Ed. New York, (1988).
- [166] C. Barbero, D. A., H. Salavagione and M. C. Miras, *Jornadas SAM/CONAMET/Simposio materia*, (2003), 12.
- [167] Barbero, C. A.; Miras, M. C.; Morales, M. C.; Salavagione, H. J.; Grumelli, D. E., Proceso para la síntesis de polianilinas modificadas por adición nucleofílica, (1999).
- [168] Yue, J.; Epstein, A. J., *Journal of the American Chemical Society*, (1990) **112**, 2800.
- [169] Moskva K. A., *Russian Chemical reviews*, (1991) **60**, 72.
- [170] Liu, G.; Freund, M. S., *Chemistry of Materials*, (1996) **8**, 1164.
- [171] Planes, G. A.; Morales, G. M.; Miras, M. C.; Barbero, C., *Synthetic Metals*, (1998) **97**, 223.
- [172] Long, J. S.; Cheng, R.; Liu, F.; Dong, S.; Zhang, X.; Shen, J., *Colloids surf. A*, (2000) **169**, 209.
- [173] Furniss, B. S.; Hanford, A. J.; Smith, A. R.; Tatchell, P. W. G., *Vogel's Textobook of Practical Organic Chemistry*, Technical, L. S. a. Ed. Prentice Hall: London, (1989).
- [174] Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K., *International J. Electrochemical Science*, (2008) **3**, 1196
- [175] Reed, E.; Marshall, J.; Hahn, R., *In: Proceedings of the 16th Components Symposium CARTS Europe*, (2002), 60.
- [176] Fu, Q.; Gao, B.; Dou, H.; Hao, L.; Lu, X.; Sun, K.; Jiang, J.; Zhang, X., *Synthetic Metals*, (2011) **161**, 373.
- [177] P. K., CAPACITORS | Electrochemical Polymer Capacitors, In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Editor-in-Chief: Jürgen, G. Ed. Elsevier: Amsterdam, (2009); pp 679.
- [178] Satoh, M.; Ishikawa, H.; Amano, K.; Hasegawa, E.; Yoshino, K., *Synthetic Metals*, (1995) **71**, 2259.
- [179] Ni, W.; Wang, D.; Huang, Z.; Zhao, J.; Cui, G., *Materials Chemistry and Physics*, (2010) **124**, 1151.
- [180] Woo, S.-W.; Dokko, K.; Nakano, H.; Kanamura, K., *Journal of Power Sources*, (2009) **190**, 596.
- [181] Aydın, M.; Esat, B.; Kılıç, Ç.; Köse, M. E.; Ata, A.; Yılmaz, F., *European Polymer Journal*, (2011) **47**, 2283.
- [182] AlSalhi, M. S.; Alam, J.; Dass, L. A.; Raja, M., *International Journal of Molecular Sciences*, (2011) **12**, 2036.
- [183] Xia, J.; Chen, L.; Yanagida, S., *Journal of Materials Chemistry*, (2011) **21**, 4644.
- [184] Feng Xiao-Ming,., *Acta Chim. Sinica*, (2011) **69**, 653.
- [185] Nylabder, C.; Armgrath, M.; Lundstrom, I., *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka*, (1983), 203.
- [186] Bai, H.; Shi, G., *Sensors*, (2007) **7**, 267.
- [187] Malinauskas, A.; Kuzmarskytė, J.; Meškys, R.; Ramanavičius, A., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2004) **100**, 387.

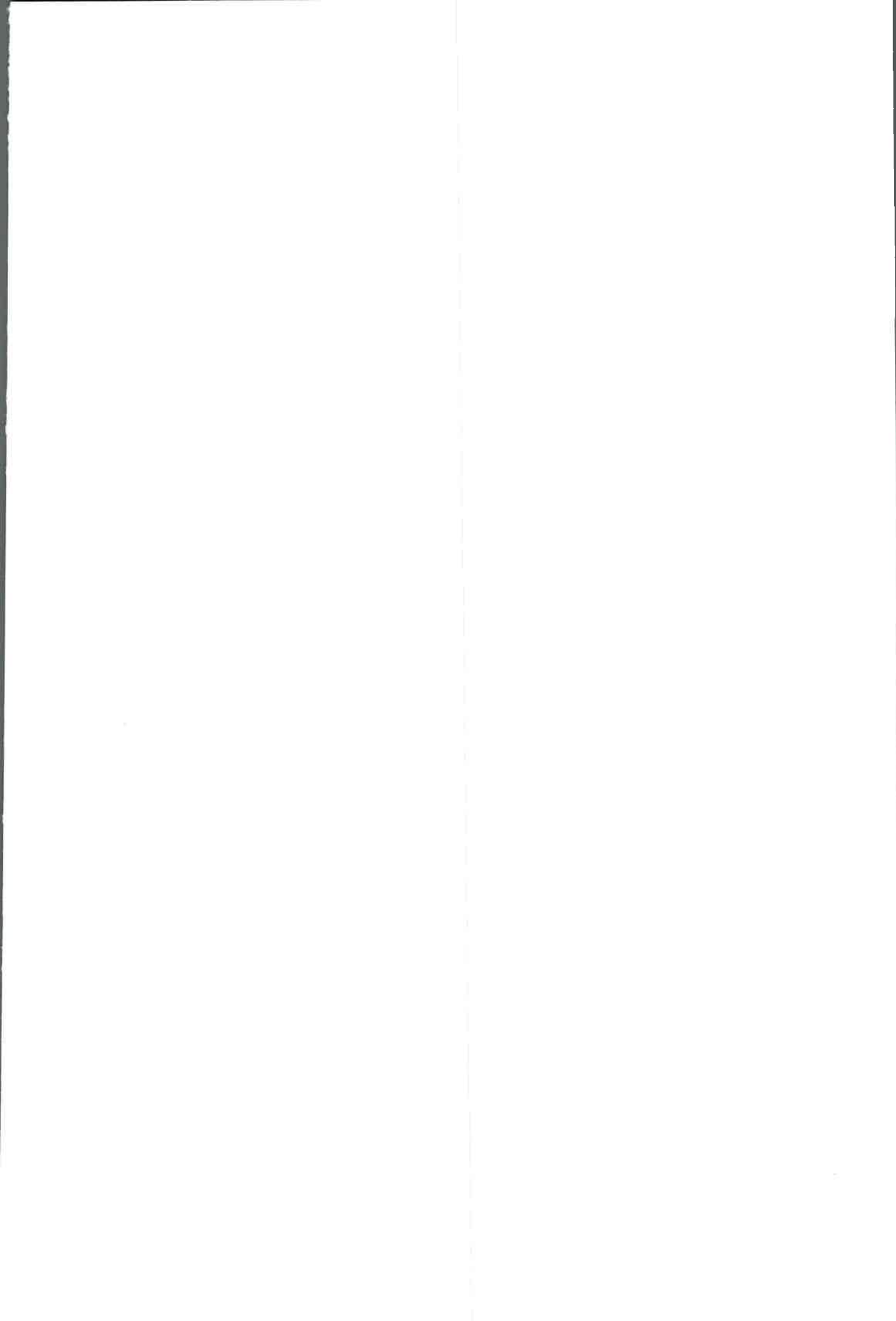
- [188] Ramanaviciene, A.; Schuhmann, W.; Ramanavicius, A., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (2006) **48**, 159.
- [189] Booth, M. A.; Harbison, S.; Travas-Sejdic, J., *Biosensors and Bioelectronics*, (2011) **28**, 362.
- [190] Yousef Elahi, M.; Bathaie, S. Z.; Kazemi, S. H.; Mousavi, M. F., *Analytical Biochemistry*, (2011) **411**, 176.
- [191] Malinauskas, A.; Malinauskiene, J.; Ramanavičius, A., *Nanotechnology*, (2005) **16**, R51.
- [192] Al-Mashat, L.; Tran, H. D.; Wlodarski, W.; Kaner, R. B.; Kalantar-zadeh, K., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2008) **134**, 826.
- [193] Fang, Q.; Ghetwynd, D. G.; Gardner, J. W., *Sensors and Actuators A: Physical*, (2002) **99**, 74.
- [194] Joshi, A.; Gangal, S. A.; Gupta, S. K., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2011) **156**, 938.
- [195] Chitte, H. K.; Bhat, N. V.; Gore, A. V.; Shind, G. N., *Materials Sciences and Applications*, (2011) **2**, 1491.
- [196] Fang, Q.; Chetwynd, D. G.; Covington, J. A.; Toh, C. S.; Gardner, J. W., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2002) **84**, 66.
- [197] Oaki, Y.; Kijima, M.; Imai, H., *Journal of the American Chemical Society*, (2011) **133**, 8594.
- [198] Mihardja, S. S.; Sievers, R. E.; Lee, R. J., *Biomaterials*, (2008) **29**, 4205.
- [199] Koltoff, L.; Sandell, E.; Meeham, G., *Análisis Químico Cuantitativo*, Wigar S. R. L.: Buenos Aires, (1972); p 538.
- [200] Schmidt, V. M.; Barbero, C.; Kötzt, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1993) **352**, 301.
- [201] Arias, J. I.; Jure, C.; Wiff, J. P.; Fernández, M. S.; Fuenzalida, V.; Arias, J. L., *Mat. Res. Soc. Proc.*, (2002) **711**, 243.
- [202] Fernández, M. S.; Passalacqua, K.; Arias, J. I.; Arias, J. L., *J. Struct. Biol.*, (2004),
- [203] Neira-Carrillo, A.; Fernández, M. S.; Retuert, J.; Arias, J. L., *Mat. Res. Soc. Proc.*, (2003) **EXS-1**, 321.
- [204] Yong Chae, J.; Bharat, B., *Nanotechnology*, (2006) **17**, 4970.
- [205] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>, In.
- [206] Ruangchuay, L.; Schwank, J.; Sirivat, A., *Applied Surface Science*, (2002) **199**, 128.
- [207] Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Zabinsky, S. I., *Catalysis Today*, (1998) **39**, 263.
- [208] www.winxas.de, In.
- [209] Mutyala, S.; Fairbridge, C.; Paré, J. R. J.; Bélanger, J. M. R.; Ng, S.; Hawkins, R., *Fuel Processing Technology*, (2010) **91**, 127.
- [210] Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J., *Tetrahedron*, (2001) **57**, 9225.
- [211] Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1992), 674.
- [212] Lasagni, A. F.; Acevedo, D. F.; Barbero, C. A.; Mücklich, F., *Advanced Engineering Materials*, (2007) **9**, 99.
- [213] Lasagni, A. F.; Acevedo, D. F.; Barbero, C. A.; Mücklich, F., *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, (2008) **91**, 369.
- [214] Lippert, T., *Advanced Polymer Science*, (2004) **168** 5.
- [215] Stejskal, J.; Gilbert, R. G., *Pure and Applied Chemistry*, (2002) **74**, 857.
- [216] Arjomandi, J.; Shah, A. A.; Bilal, S.; Holze, H. V. H. R., *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2011) **78** (1), 1.
- [217] Blinova, N. V.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokeš, J.; Omastová, M., *European Polymer Journal*, (2007) **43**, 2331.
- [218] Davidson, R. G.; Turner, T. G., *Synthetic Metals*, (1995) **72**, 121.
- [219] Jones, R. A., *Pyrroles: The synthesis and the physical and chemical aspects of the pyrrole ring*, Wiley: Norwich, U. K., (1990).
- [220] Rajagopalan, R.; Iroh, J. O., *Applied Surface Science*, (2003) **218**, 58.
- [221] Song, H.-K.; Palmore, G. T. R., *The Journal of Physical Chemistry B*, (2005) **109**, 19278.
- [222] Boyer, M. I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S., *The Journal of Physical Chemistry B*, (1998) **102**, 7382.
- [223] Hatchett, D. W.; Josowicz, M.; Janata, J., *The Journal of Physical Chemistry B*, (1999) **103**, 10992.
- [224] Morales, G. M.; Llusá, M.; Miras, M. C.; Barbero, C., *Polymer*, (1997) **38**, 5247.
- [225] Acevedo, D. F.; Miras, M. C.; Barbero, C. A., *Journal Combinatorial Chemical*, (2005) **7**, 513.
- [226] Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B., *Physical Review B*, (1984) **30**, 1023.
- [227] Masters, J. G.; Sun, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synthetic Metals*, (1991) **41**, 715.

- [228] Monkman, A. P.; Bloor, D.; Stevens, G. C.; Stevens, J. C. H., *Journal of Physics D: Applied Physics*, (1987) **20**, 1337.
- [229] Johanson, U.; Marandi, M.; Tamm, T.; Tamm, J., *Electrochimica Acta*, (2005) **50**, 1523.
- [230] Levi, M. D.; Lopez, C.; Vieil, E.; Vorotyntsev, M. A., *Electrochimica Acta*, (1997) **42**, 757.
- [231] Schmidt, V.; Barbero, C.; Kötz, R., *J. Electroanal. Chem.*, (1993) **352**,
- [232] Zhou, M.; Heinze, J., *J. Phys. Chem. B*, (1999) **103**, 8443.
- [233] Fan, L.-Z.; Maier, J., *Electrochemistry Communications*, (2006) **8**, 937.
- [234] Park, J. H.; Ko, J. M.; Park, O. O.; Kim, D.-W., *Journal of Power Sources*, (2002) **105**, 20.
- [235] Park, S. M.; Lee, H. J., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, (2005) **26**, 697.
- [236] Lee, J. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y., *Synthetic Metals*, (1995) **74**, 103.
- [237] Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M., *Electrochimica Acta*, (2007) **52**, 6141.
- [238] Tian, B.; Zerbi, G., *The Journal of Chemical Physics*, (1990) **92**, 3886.
- [239] Tian, B.; Zerbi, G.; Schenk, R.; Mullen, K., *The Journal of Chemical Physics*, (1991) **95**, 3191.
- [240] Kim, D. Y.; Lee, J. Y.; Moon, D. K.; Kim, C. Y., *Synthetic Metals*, (1995) **69**, 471.
- [241] Larraz, E.; Redondo, M. I.; González-Tejera, M. J.; Raso, M. A.; Tortajada, J.; Sánchez de la Blanca, E.; García, M. V., *Synthetic Metals*, (2001) **122**, 413.
- [242] Michalska, A.; Maksymiuk, K., *Electroanalysis*, (1998) **10**, 177.
- [243] Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; D'Aprano, G., *Synthetic Metals*, (1996) **80**, 35.
- [244] Ouyang, J.; Li, Y., *Polymer*, (1996) **28**, 742.
- [245] Qian, R.; Pei, Q.; Li, Y., *Synthetic Metals*, (1993) **61**, 275.
- [246] Yongfang, L.; Renyuan, Q., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1993) **362**, 267.
- [247] Stanley, P., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, (1983) **150**, 495.
- [248] Gale, R. J., *Spectroelectrochemistry: theory and practice*, Plenum Press: (1988).
- [249] Eaves, J. G.; Munro, H. S.; Parker, D., *Polymer communications Guildford*, (1987) **28**, 38.
- [250] Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Ong, Y. K.; Tan, K. L.; Tan, B. T. G., *Synthetic Metals*, (1990) **39**, 69.
- [251] Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Ong, Y. K.; Tan, K. L.; Tan, B. T. G., *Macromolecules*, (1991) **24**, 2822.
- [252] Benseddik, E.; Lefrant, S.; Makhlouki, M.; Bernede, J. C.; Pron, A., *Synthetic Metals*, (1995) **72**, 237.
- [253] Beamson, G.; Briggs, D., *High Resolution XPS of Organic Polymers*, Wiley Ed. New York, (1992).
- [254] Kumar, S. N.; Bouyssoux, G.; Gaillard, F., *Surface and Interface Analysis*, (1990) **15**, 531.
- [255] Nath, A.; Kanungo, M.; Contractor, A. Q., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2003) **557**, 119.
- [256] Sánchez de la Blanca, E.; Redondo, M. I.; García, M. V.; Raso, M. A.; Tortajada, J.; González-Tejera, M. J., *Synthetic Metals*, (2003) **139**, 145.
- [257] Redondo, M. I.; Blanca, E. S. d. I.; García, M. V.; Raso, M. A.; J. Tortajada, M. J. G.-T., *Synthetic Metals*, (2001) **122**, 431.
- [258] Wong, F.; Cheung, R., CHEM 335: Physical Biochemistry Lab pKa of a dye: UV-VIS Spectroscopy, In CHEM 335: Physical Biochemistry Lab pKa of a dye: UV-VIS Spectroscopy
- [259] Carré, A.; Mittal, K. L., *Superhydrophobic Surfaces*, BRILL ACADEMIC PUB: (2009).
- [260] Benoiton, N. L., *Chemistry of Peptide Synthesis*, Press, C. Ed. Boca Raton, (2005).
- [261] Wagner, C. D.; Muilenberg, G. E., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division: (1979).
- [262] Nolting, D.; Aziz, E. F.; Ottosson, N.; Faubel, M.; Hertel, I. V.; Winter, B., *Journal of the American Chemical Society*, (2007) **129**, 14068.
- [263] Vairavamurthy, A., *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (1998) **54**, 2009.
- [264] Zhang, X.; Zhang, J.; Song, W.; Liu, Z., *The Journal of Physical Chemistry B*, (2005) **110**, 1158.
- [265] Zotti, G.; Comisso, N.; D'Aprano, G.; Leclerc, M., *Advanced Materials*, (1992) **4**, 749.
- [266] Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1981) **129**, 115.
- [267] Novak, P.; Rasch, B.; Vielstich, W., *Journal of the Electrochemical Society*, (1991) **138**, 3300.
- [268] Beck, F.; Barsch, U.; Michaelis, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1993) **351**, 169.
- [269] Neoh, K. G.; Lau, K. K. S.; Wong, V. V. T.; Kang, E. T.; Tan, K. L., *Chemistry of Materials*, (1996) **8**, 167.

- [270] Ansari, R., *E-Journal of Chemical*, (2006) **3**, 186.
- [271] Witkowski, A.; Brajter-Toth, A., *Analytical Chemistry*, (1992) **64**, 635.
- [272] Guiseppi-Elie, A.; Wallace, G.; Matsue, T., *Handbook of Conducting Polymer*, Skotheim, T. A.; Reynolds, J. Eds.; CRC: New York, (2007).
- [273] Yang, J.; Martin, D. C., *Sensors and Actuators A: Physical*, (2004) **113**, 204.
- [274] Shi, G.; Rouabhia, M.; Wang, Z.; Dao, L. H.; Zhang, Z., *Biomaterials*, (2004) **25**, 2477.
- [275] Gomez, N.; Lee, J. Y.; Nickels, J. D.; Schmidt, C. E., *Advanced Functional Materials*, (2007) **17**, 1645.
- [276] Acevedo, D. F.; Frontera, E.; Broglia, M. F.; Mücklich, F.; Miras, M. C.; Barbero, C. A., *Advanced Engineering Materials*, (2011) **13**, 405.
- [277] Rahman, M.; Kumar, P.; Park, D.-S.; Shim, Y.-B., *Sensors*, (2008) **8**, 118.
- [278] Li, B.; Santhanam, S.; Schultz, L.; Jeffries-El, M.; Iovu, M. C.; Sauvé, G.; Cooper, J.; Zhang, R.; Revelli, J. C.; Kusne, A. G.; Snyder, J. L.; Kowalewski, T.; Weiss, L. E.; McCullough, R. D.; Fedder, G. K.; Lambeth, D. N., *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2007) **123**, 651.
- [279] Reemts, J.; Parisi, J.; Schlettwein, D., *Thin Solid Films*, (2004) **466**, 320.
- [280] Mann, S., *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press: (2001).
- [281] Sigel, A.; Sigel, H.; Sigel, R. K. O., *Metal Ions in Life Sciences, Biomineralization: From Nature to Application*, John Wiley & Sons: (2008).
- [282] Nomura, E.; Hosoda, A.; Takagaki, M.; Mori, H.; Miyake, Y.; Shibakami, M.; Taniguchi, H., *Langmuir*, (2010) **26**, 10266.
- [283] Sivaraman, A.; Leach, J. K.; Townsend, S.; Iida, T.; Hogan, B. J.; Stolz, D. B.; Fry, R.; Samson, L. D.; Tannenbaum, S. R.; Griffith, L. G., *Curr Drug Metab*, (2005) **6**, 569.
- [284] Gao, Y.-X.; Yu, S.-H.; Cong, H.; Jiang, J.; Xu, A.-W.; Dong, W. F.; Cölfen, H., *The Journal of Physical Chemistry B*, (2006) **110**, 6432.
- [285] Zhou, G.-T.; Yao, Q.-Z.; Fu, S.-Q.; Guan, Y.-B., *European Journal of Mineralogy*, (2010) **22**, 259.
- [286] Grassmann, O.; Löbmann, P., *Biomaterials*, (2004) **25**, 277.
- [287] Wulff, G., *Kristallogr.*, (1901) **34**, 449.







U.N.R.C.
Biblioteca Central



71258

71258