



*Universidad de Buenos Aires*

## **UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

# **RELACION ENTRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO Y FOTOFISICO DE POLIMEROS DE ARILAMINAS**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires  
en el área Química Inorgánica, Analítica y Química Física

**Paula Soledad Antonel**

Director de Tesis: Dr. Fernando V. Molina

Director Asistente: Dra. Estela M. Andrade

Lugar de Trabajo: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física –  
INQUIMAE

Buenos Aires, 2008

**A Ariel**

**A mis padres**

## **Agradecimientos**

A la Universidad de Buenos Aires, por la formación recibida en todos estos años.

A mis directores, Fernando y Estela, por ser mis padres científicos, por su entera disposición, y por enseñarme y guiarme con tanto entusiasmo. También por sus consejos de todo tipo y por el cariño que me demuestran día a día.

A Gabriel Gordillo, por ser mi consejero de estudios.

A mis compañeros de laboratorio: Silvia, por su amistad, por los momentos compartidos dentro y fuera de la facultad, y por escucharme y ayudarme mientras escribí la tesis. Leo, por siempre estar dispuesto a dar una mano y por su amistad. A los dos, por ser mis hermanitos científicos y por hacer tan amenas las jornadas laborales. También a Walter y Dayana por el compañerismo y el buen clima de trabajo.

A Enrique San Román, por todas las discusiones acerca de la fotofísica de los sistemas estudiados en esta tesis.

Al grupo de Fotoquímica, por permitirme utilizar el fluorímetro a lo largo de toda la tesis.

A Mario Tagliazucchi, por ayudarme con la preparación de los electrodos de película de oro.

A Federico Williams, por las medidas de XPS de los copolímeros.

Al grupo de Fernando Battaglini, por prestarme material de laboratorio.

A mis amigos de la facultad: Pablo, por todo lo vivido y compartido desde que empezamos la carrera. Euge, por todas nuestras charlas y por compartir conmigo el almuerzo todos los días. Doris, por sus consejos y su buena onda, y muy especialmente por enseñarme a usar el simulador de RMN. Lore, por ser tan atenta y por la gran ayuda en docencia este cuatrimestre. Diego y el Pana, por todas las charlas y demás momentos compartidos dentro y fuera de la facultad.

A Maru, por estar y preocuparse, y seguir así a pesar de la distancia.

A Martín, por compartir docencia, materias cursadas, por las charlas y la buena onda. A Yanina, por los eneros trabajados en el laboratorio. A Victoria, Analía y Virginia, por todo lo compartido por los pasillos del departamento.

A todos los miembros del INQUIMAE – DQIAQF, por la buena predisposición.

A mis amigos de siempre, por estar en todo momento, por preocuparse por mí e interesarse por mi trabajo de investigación.

A mi familia, por apoyarme y acompañarme en cada momento de mi vida, y por todo el cariño que me dan.

A mis padres, Rosa y Carlos, por confiar siempre en mí, por los valores que me inculcaron desde chica, por ayudarme y quererme tanto, y por apoyarme en cada decisión que tomé a lo largo de mi vida.

A Ariel, por su amor y apoyo incondicional, por crecer al lado mío y acompañarme en todo momento. También por entenderme y adaptarse a mis tiempos, y por ser mi sostén todos los días.

A Dios, por ser mi luz y mi guía a lo largo de toda mi vida.

Al CONICET, por otorgarme la beca para realizar el doctorado.

Al DQIAQF, por el cargo docente.

A ANPCyT, UBA y CONICET por los subsidios con los cuales se financió este trabajo de Tesis.



# Relación entre el comportamiento electroquímico y fotofísico de polímeros de Aril Aminas

## Resumen

En este trabajo se investigaron las propiedades fotofísicas de polímeros de anilina (PANI) y *o*-anisidina (POAN), como así también de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina. La fotofísica de dichos polímeros se estudió en relación con su electroquímica. Se caracterizaron también utilizando técnicas espectroscópicas como UV-Visible, IR y en algunos casos XPS y  $^1\text{H}$  RMN. Para *films* de PANI y POAN sintetizados por voltametría, se estudió la fluorescencia como función del potencial y del espesor, a partir de la emisión corregida por un modelo desarrollado aquí. El rendimiento cuántico relativo es máximo para el estado leucoesmeraldina y decae a medida que el polímero es oxidado hasta esmeraldina. El comportamiento es interpretado en términos de tres estados de oxidación, cada uno con diferentes características de absorción y emisión. Además, los resultados resultan consistentes con la presencia de dominios cuasicristalinos en la forma esmeraldina. En el caso del espesor para *films* sobre platino, se encontró un comportamiento complejo que es satisfactoriamente interpretado en base a la interacción de dipolos con superficies reflectivas. Para copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina se encontró que a altas proporciones de *m*-cloroanilina en la copolimerización se adiciona cloro a la cadena y se estabilizan estructuras del tipo semiquinona, que muestran características distintivas en los espectros UV-Visible. Para *films* de dichos copolímeros sintetizados por vía electroquímica, se encontró que a medida que aumenta la proporción de cloroanilina, disminuye la atenuación de fluorescencia por el aumento del potencial. Se aplicó el Modelo Terminal de copolimerización, junto con simulaciones de Monte Carlo. Se encontró que se necesita al menos un 5% de bloques de tres-cuatro anilinas juntas para que la atenuación de fluorescencia por el aumento del potencial comience a observarse. Por otra parte, al introducir una pequeña proporción de cloroanilina, se produce un cambio importante de la atenuación, que se atribuye a la dificultad de formación de dominios cuasicristalinos.

*Palabras clave:* polímeros conductores, conmutación redox, fotoluminiscencia, desactivación de fluorescencia, copolímeros.

# Photophysical behavior as a function of the electrochemical properties of Aryl Amine polymers

## Abstract

In this Ph. D. thesis, the photophysical properties of poly(aniline) (PANI) and poly(*o*-anisidine) (POAN), as well as copolymers of aniline and *m*-chloroaniline were investigated. The photophysical behavior was studied as a function of the electrochemical properties. The polymers were also characterized by other spectroscopic techniques, like UV-Vis spectra, FTIR, and XPS and  $^1\text{H}$  NMR in some cases. The fluorescence of PANI and POAN films, prepared electrochemically by cyclic voltammetry, was studied as a function of electrode potential and film thickness. The fluorescence emission spectra were corrected using a model developed here. The quantum yield relative to the reduced state is maximum for the leucoemeraldine state and decays when the polymer is oxidized to the emeraldine state. This behavior is interpreted in terms of three oxidation states, each having different absorption and emission behavior. In the emeraldine form, the presence of conductive, quasi-crystalline domains explains these results. In the case of films on platinum, the thickness dependence of the fluorescent emission intensity shows a complex behavior, which is interpreted as due to the interaction between the emitting dipoles and the reflective surface. For aniline-co-*m*-chloroaniline, the results show the incorporation of additional Cl substituents in the polymer backbone when *m*-chloroaniline is present at high mole fraction in the polymerization medium. Moreover, the Cl substituents stabilize spinless semiquinone structures in the polymer chain, which show distinctive behavior in the UV-Vis spectra. The magnitude of the fluorescence attenuation at the anodic potential limit of the copolymer films decreases with the increase in the *m*-chloroaniline fraction. The Terminal Copolymerization Model was applied, employing Monte Carlo simulations. It was found that at least a 5 % of blocks of 3-4 anilines together are necessary to observe the fluorescence attenuation due to potential increase. Moreover, the introduction of *m*-chloroaniline in a little proportion causes an important change in the fluorescence attenuation, because the formation of quasi-crystalline domains becomes difficult.

*Key words:* conducting polymers, redox switching, photoluminescence, fluorescence quenching, copolymers.

**Este trabajo de Tesis ha dado lugar hasta el presente a las siguientes publicaciones:**

- P. S. Antonel, E. M. Andrade, F. V. Molina: “Potential and film thickness dependence of the photoluminescence of aryl amine polymers”, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3687-3692.
- P. Soledad Antonel, Fernando V. Molina, Estela M. Andrade: “Fluorescence of polyaniline films on platinum surfaces. Influence of redox state and conductive domains”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599 (2007) 52-58.
- P. Soledad Antonel, Estela M. Andrade, Fernando V. Molina: “Copolymerization of aniline and m-chloroaniline. Chlorine addition and structure of the resulting material”, enviado.

# Indice

## Capítulo I. Introducción

<b>I.1 Polímeros conjugados – Polímeros conductores</b> .....	3
I.1.1 Historia y aspectos generales.....	3
I.1.2 Dopado de los polímeros conjugados.....	5
<b>I.2 Polianilina (PANI)</b> .....	7
I.2.1 Estados de oxidación de PANI.....	7
I.2.2 Dopado y Electroquímica de PANI.....	10
I.2.3 Síntesis de PANI.....	14
I.2.4 Propiedades ópticas de PANI.....	15
I.2.4.1 <i>Características principales de los espectros de absorción</i> .....	15
I.2.4.2 <i>Fotoluminiscencia</i> .....	16
I.2.4.3 <i>Otras propiedades ópticas</i> .....	19
<b>I.3 Copolímeros</b> .....	20
I.3.1 Teoría de la copolimerización de cadenas de radicales libres.....	21
I.3.1.1 <i>Introducción</i> .....	21
I.3.1.2 <i>Modelos de copolimerización - Modelo Terminal</i> .....	21
I.3.1.3 <i>Determinación de las relaciones de reactividad</i> .....	25
<b>I.4 Aplicaciones</b> .....	25
<b>I.5 Contenido de la Tesis</b> .....	27

## Capítulo II. Parte Experimental

<b>II.1 Breve reseña de las experiencias realizadas en la Tesis</b> .....	31
<b>II.2 Síntesis</b> .....	31
II.2.1 Síntesis Química de Polianilina y Poli- <i>o</i> -anisidina.....	32
II.2.1.1 <i>Polianilina - Esmeraldina sal</i> .....	32
II.2.1.2 <i>Polianilina - Esmeraldina base</i> .....	33
II.2.1.3 <i>Poli-<i>o</i>-anisidina – Esmeraldina sal</i> .....	33

II.2.1.4 <i>Poli-o-anisidina – Esmeraldina base</i> .....	34
II.2.2 Síntesis electroquímica de PANI – Voltametría Cíclica.....	34
II.2.3 Síntesis electroquímica de POAN – Voltametría Cíclica.....	37
II.2.4 Síntesis química de copolímeros de anilina y <i>m</i> -cloroanilina.....	37
II.2.4.1 <i>Copolímeros en la forma sal</i> .....	37
II.2.4.2 <i>Copolímeros en la forma base</i> .....	39
II.2.5 Síntesis electroquímica de copolímeros de anilina y <i>m</i> -cloroanilina.....	39
<b>II.3 Fluorescencia de Polímeros de Arilaminas</b> .....	40
<b>II.4 Absorbancia de polímeros de arilaminas</b> .....	42
<b>II.5 Cronoamperometría de films de PANI</b> .....	42
<b>II.6 Microanálisis de copolímeros de anilina y <i>m</i>-cloroanilina</b> .....	43
<b>II.7 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS) de los copolímeros de anilina y <i>m</i>-cloroanilina</b> .....	43
<b>II.8 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) de los copolímeros de anilina y <i>m</i>-cloroanilina</b> .....	44
<b>II.9 Resonancia magnética nuclear de <math>^1\text{H}</math> (<math>^1\text{H}</math>-RMN) de los copolímeros de anilina y <i>m</i>-cloroanilina</b> .....	44

### Capítulo III. Estudios preliminares de la fotoluminiscencia de polianilina (PANI) y poli-*o*-anisidina (POAN) en solución y en *films* sobre platino.

<b>III.1 Detalles experimentales</b> .....	47
III.1.1 Medidas en solución.....	47
III.1.2 Medidas sobre platino.....	48
<b>III.2 Resultados</b> .....	48
III.2.1 PANI en solución de NMP.....	48
III.2.1.1 <i>Espectros de emisión de fluorescencia</i> .....	48
III.2.1.2 <i>Rendimiento cuántico de fluorescencia en solución de NMP</i> .....	50
III.2.2 POAN en solución de NMP.....	52
III.2.2.1 <i>Espectros de fluorescencia de POAN</i> .....	52
III.2.3 PANI en forma de film sobre platino.....	53
III.2.3.1 <i>Espectros de fluorescencia de las formas base, LE y EM</i> .....	53

III.2.3.2 <i>Espectros de fluorescencia de las formas sal en función del potencial aplicado</i> .....	54
III.2.4 POAN en forma de film sobre platino.....	56
III.2.4.1 <i>Espectros de fluorescencia de POAN conductora y no conductora</i> .....	57
III.2.5 Dependencia de la Intensidad de Fluorescencia con el potencial.....	58
III.2.6 Dependencia de la intensidad de fluorescencia con la carga (espesor) del film.....	61
<b>III.3 Conclusiones del capítulo</b> .....	62

## Capítulo IV. Fluorescencia de *films* de polianilina sobre superficies metálicas. Dependencia con el potencial.

<b>IV.1 Detalles experimentales</b> .....	67
IV.1.1 Síntesis de <i>films</i> de PANI sobre platino y oro.....	67
IV.1.2 Espectroscopía de Fluorescencia de <i>films</i> de PANI.....	67
IV.1.3 Espectroscopía de Absorción UV-Visible de <i>films</i> de PANI.....	68
IV.1.4 Reflectancia del electrodo de platino.....	69
IV.1.5 Cronoamperometría de <i>films</i> de PANI.....	69
<b>IV.2 Modelo de corrección de fluorescencia de <i>films</i> soportados sobre metales</b> .....	70
<b>IV.3 Resultados</b> .....	72
IV.3.1 Síntesis por voltametría cíclica de <i>films</i> de PANI.....	72
IV.3.2 Espectroscopía de absorción UV-Visible de <i>films</i> de PANI.....	74
IV.3.2.1 <i>Dependencia con el potencial aplicado</i> .....	74
IV.3.2.2 <i>Dependencia con la carga (espesor) del film de PANI</i> .....	75
IV.3.3 Espectro de Reflectancia del electrodo de platino.....	79
IV.3.4 Espectroscopía de fluorescencia de <i>films</i> de PANI.....	80
IV.3.4.1 <i>Dependencia de la emisión de fluorescencia con el potencial aplicado</i> .....	80
IV.3.4.2 <i>Chequeo de otros mecanismos de desactivación – Cambio en la longitud de onda de excitación</i> .....	81

IV.3.5 Rendimiento cuántico relativo en función del potencial aplicado.....	83
IV.3.6 Cronoamperometría de <i>films</i> de PANI.....	84
IV.3.7 Deducción de los espectros de absorbancia de las tres formas LE, PE y EM.....	90
IV.3.8 Interpretación del decaimiento de la fluorescencia con el aumento del potencial aplicado.....	92
<b>IV.4 Conclusiones del Capítulo.....</b>	<b>97</b>

## **Capítulo V. Estudio de la fluorescencia de *films* de polianilina sobre platino y sobre FTO. Dependencia con el espesor del film.**

<b>V.1 Detalles experimentales.....</b>	<b>101</b>
V.1.1 Fluorescencia durante la polimerización de anilina.....	101
V.1.2 Fluorescencia de <i>films</i> de PANI de distinto espesor.....	104
<b>V.2 Corrección de los espectros de emisión de fluorescencia de PANI soportada sobre FTO.....</b>	<b>105</b>
<b>V.3 Determinación de los rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia de <i>films</i> soportados sobre platino.....</b>	<b>108</b>
<b>V.4 Resultados.....</b>	<b>109</b>
V.4.1 Fluorescencia en función del espesor de <i>films</i> de PANI durante la polimerización de anilina sobre platino y sobre FTO.....	109
V.4.2 Fluorescencia en función de la carga de <i>films</i> independientes de PANI sobre platino.....	112
V.4.3 Rendimientos cuánticos de <i>films</i> de PANI sobre Pt.....	114
V.4.4 Análisis de la emisión de fluorescencia en función del espesor para <i>films</i> de PANI sobre platino (superficie reflectiva) a $\lambda_e$ fija.....	118
<b>V.5 Conclusiones del Capítulo.....</b>	<b>127</b>

## Capítulo VI. Copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina. Relación entre composición y propiedades espectroscópicas.

<b>VI.1 Introducción.....</b>	<b>131</b>
<b>VI.2 Detalles experimentales.....</b>	<b>133</b>
<b>VI.3 Resultados.....</b>	<b>134</b>
VI.3.1 Observaciones durante la copolimerización química.....	134
VI.3.2 Composición de los copolímeros de anilina y <i>m</i> -cloroanilina.....	135
VI.3.2.1 <i>Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS)</i> .....	135
VI.3.2.2 <i>Microanálisis</i> .....	139
VI.3.3 Estructura de los copolímeros de anilina y <i>m</i> -cloroanilina.....	143
VI.3.3.1 <i>Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)</i> .....	143
VI.3.3.2 <i>Resonancia magnética nuclear de 1 H (1H-RMN)</i> .....	150
VI.3.4 Espectroscopías de absorbancia y fluorescencia UV-Visible.....	153
VI.3.4.1 <i>Espectroscopía de absorción UV-Visible</i> .....	153
VI.3.4.2 <i>Espectroscopía de emisión de fluorescencia</i> .....	162
<b>VI.4 Discusión general.....</b>	<b>168</b>
<b>VI.5 Conclusiones del Capítulo.....</b>	<b>172</b>

## Capítulo VII. Propiedades ópticas de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en forma de film. Estudio de la cinética de copolimerización.

<b>VII.1 Detalles experimentales.....</b>	<b>175</b>
<b>VII.2 Resultados.....</b>	<b>176</b>
VII.2.1 Emisión de fluorescencia a distintos potenciales aplicados.....	176
VII.2.2 Absorbancia a distintos potenciales aplicados.....	182
VII.2.3 Descomposición espectral - Métodos quimiométricos - Regresión bilineal.....	184
VII.2.4 Uso del modelo terminal para el análisis de los resultados obtenidos.....	187
VII.2.5 Atenuación de la emisión de fluorescencia en función de la fracción de cloroanilina en el copolímero.....	190
VII.2.6 Estudio de la copolimerización de anilina y <i>m</i> -cloroanilina por el	



método de simulación de Monte Carlo.....	193
VII.2.6.1 <i>Introducción</i> .....	193
VII.2.6.2 <i>Suposiciones de la simulación</i> .....	194
VII.2.6.3 <i>Procedimiento de la simulación</i> .....	194
VII.2.6.4 <i>Resultados de la simulación</i> .....	198
VII.2.7 Relación entre la atenuación de fluorescencia para cada copolímero y los resultados a partir de las simulaciones de Monte Carlo.....	202
<b>VII.3 Conclusiones del Capítulo</b> .....	207
 <b>Capítulo VIII. Conclusiones generales</b> .....	211
 <b>Referencias</b> .....	215

## Listado de acrónimos y símbolos más usados

PANI: Polianilina.

POAN: Poli-*o*-anisidina.

PmClANI: Poli-*m*-cloroanilina.

LE: Leucoesmeraldina.

PE: Protoesmeraldina.

EM: Esmeraldina.

PG: Pernigranilina.

LB: Leucoesmeraldina Base.

EB: Esmeraldina Base.

PB: Pernigranilina Base.

LS: Leucoesmeraldina Sal.

ES: Esmeraldina Sal.

ERH: Electrodo Reversible de Hidrógeno.

EEH: Escala del Electrodo de Hidrógeno.

NMP: N-metil-pirrolidinona.

FTO: óxido de estaño dopado con fluor.

$A$  : área del electrodo de trabajo ocupada por el film.

$d$  : distancia del dipolo a la superficie reflectiva.

$E$  : potencial aplicado respecto al electrodo reversible de hidrógeno.

$E_1^{\circ}$  : potencial formal del primer cambio redox del polímero (de LE a PE).

$E_2^{\circ}$  : valor medio de la distribución de potenciales formales del segundo cambio redox.

$f_{m-cloroanilina}$  : fracción molar de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización.

$f_{anilina}$  : fracción molar de anilina en la solución de copolimerización.

$F_{Cl}$  : número medio de átomos de cloro por anillo aromático.

$F_{anilina}$  : fracción molar de anilina en el copolímero.

$F_{cloroanilina}$  : fracción molar de cloroanilina en el copolímero.

$f_0$  : reflectancia del platino a la longitud de onda de excitación.

$f_e$  : reflectancia del platino a la longitud de onda de emisión.

$I_a$  : intensidad de luz absorbida.

$I_f$  : intensidad de fluorescencia.

$I_{f,r}$  : intensidad de fluorescencia relativa.  
 $I_m$  : intensidad de fluorescencia medida en el detector.  
 $I_{m,c}$  : intensidad de fluorescencia corregida para *films*.  
 $L$  : espesor del film polimérico.  
 $q_{tot}$  : carga total (de 1,00 a 0,05 V) voltamétrica de reducción.  
 $q$  : carga voltamétrica de reducción de 0,60 a 0,05 V.  
 $Q_{tot}$  : carga total (de 1,00 a 0,05 V) voltamétrica de reducción por unidad de área.  
 $Q$  : carga voltamétrica de reducción de 0,60 a 0,05 V por unidad de área.  
 $Q_m$  : carga necesaria para oxidar completamente al polímero de LE a EM.  
 del polímero (de PE a EM).  
 $q_a$  : emisión relativa o rendimiento cuántico aparente.  
 $v$  : velocidad de barrido en voltametría cíclica.  
 $x_{LE}$  : fracción del polímero en el estado leucoesmeraldina.  
 $x_{PE}$  : fracción del polímero en el estado protoesmeraldina.  
 $x_{EM}$  : fracción del polímero en el estado esmeraldina.  
 $y_F$  : fracción de excitones lejanos.  
 $\alpha_0$  : coeficiente de extinción de polianilina film a la longitud de onda de excitación.  
 $\alpha_e$  : coeficiente de extinción de polianilina film a la longitud de onda de emisión.  
 $\phi$  : rendimiento cuántico de fluorescencia absoluto.  
 $\phi_r$  : rendimiento cuántico de fluorescencia relativo.  
 $\phi_{lim}$  : rendimiento cuántico de fluorescencia límite a  $E = 0,6$  V.  
 $\lambda_{max}$  : longitud de onda del máximo de emisión.  
 $\lambda_0$  : longitud de onda de excitación.  
 $\lambda_e$  : longitud de onda de emisión.  
 $\theta_0$  : ángulo de incidencia para las medidas de fluorescencia de *films*.  
 $\theta_e$  : ángulo de emisión para las medidas de fluorescencia de *films*.

# Capítulo I

## Introducción

# Capítulo I

## Introducción

Los polímeros con sistema  $\pi$  extendido, o bien polímeros conjugados, son conocidos desde hace muchos años, pero a pesar de ello no recibieron una atención significativa en investigación hasta mediados de los años setenta. Justamente, en 1977 Heeger, MacDiarmid y Shirakawa mostraron que el poliacetileno, el más simple de los sistemas policonjugados, puede hacerse conductor a través de la reacción con vapores de bromo o yodo [Shirakawa, 1977]. Estudios espectroscópicos demostraron que dicha reacción es de naturaleza redox y consiste en la transformación de las cadenas poliméricas neutras en policarbocationes, con inserción simultánea de aniones  $\text{BrO}_3^-$  o  $\text{I}_3^-$  entre las cadenas para neutralizar la carga positiva impuesta en el polímero por dopado [Lefrant, 1979]. Este proceso que transforma al polímero de un aislante o semiconductor en conductor se denomina “dopado”.

Como resultado, en el año 2000, Heeger, MacDiarmid y Shirakawa – los fundadores de la “ciencia de los polímeros conjugados” – fueron galardonados con el Premio Nobel en Química [Shirakawa, 2001; MacDiarmid, 2001; Heeger, 2001].

### I. 1 Polímeros conjugados – Polímeros conductores

#### I.1.1 *Historia y aspectos generales*

Un polímero orgánico que posee las propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas de un metal, manteniendo las propiedades mecánicas, procesabilidad, etc. asociadas a un polímero convencional es conocido como un polímero conductor intrínseco. Sus propiedades son propias de la forma “dopada” del polímero [MacDiarmid, 2001].

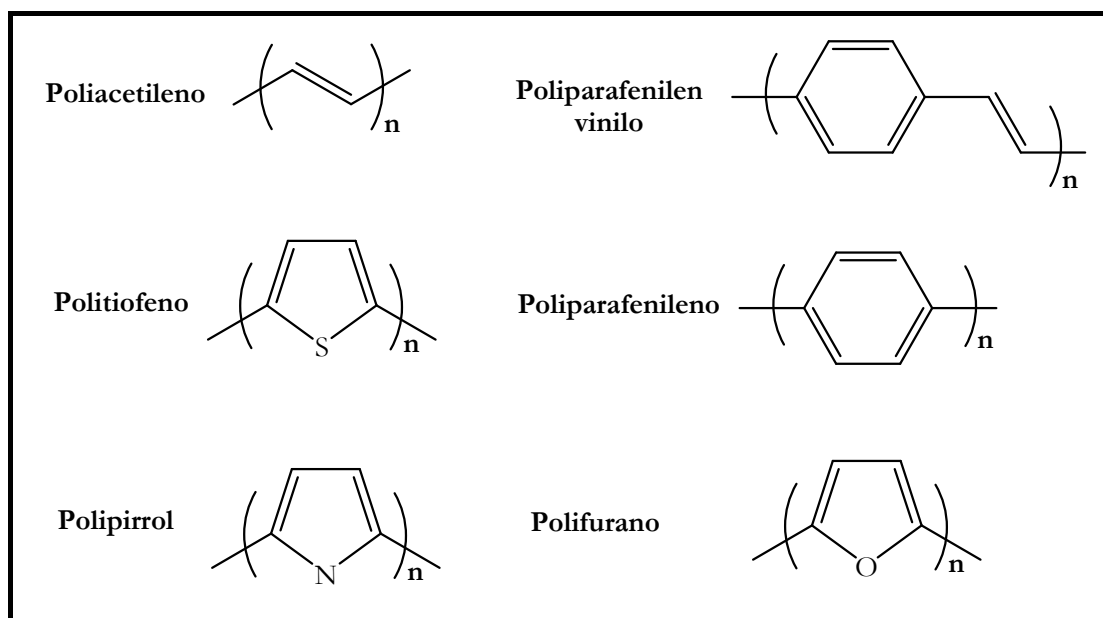
Los polímeros orgánicos conjugados son tanto aislantes como semiconductores eléctricos. Aquellos cuya conductividad eléctrica puede verse aumentada por varios órdenes de magnitud con respecto al régimen de semiconductores son conocidos como polímeros conductores o electrónicos. Se trata justamente de la más reciente generación de polímeros, según puede leerse en la conferencia Nobel de Heeger [Heeger, 2001].

El poliacetileno es el polímero conjugado más simple y por esta razón puede ser considerado el prototipo de otros sistemas conjugados. Además, históricamente el descubrimiento del dopado de poliacetileno dio lugar a la explosión en la investigación y desarrollo de otros polímeros electroactivos.

En el poliacetileno cada átomo de carbono está unido por enlace  $\sigma$  a dos átomos de carbono vecinos y a un átomo de hidrógeno, con un solo electrón  $\pi$  sobre cada carbono. Los enlaces C–C en el poliacetileno no son equivalentes. Ellos son, en forma alternada, un poco más largos y un poco más cortos debido a la distorsión de Peierls [Peierls, 1964]. Entonces, la unidad repetitiva posee dos átomos de carbono  $(-\text{CH}=\text{CH})_n$ . La no equivalencia de enlaces tiene un importante efecto en las propiedades electrónicas del poliacetileno, dado que crea una diferencia de energía (*gap*) entre el HOMO (banda  $\pi$  totalmente ocupada – banda de valencia) y el LUMO (banda  $\pi^*$  vacía – banda de conducción). Entonces, en esta aproximación simple, el poliacetileno puede ser tratado como un semiconductor intrínseco, con un salto de banda, *band gap*, de 1,5 eV [Heeger, 1986]. La estructura de enlaces alternados de poliacetileno es característica de los polímeros conjugados, por lo tanto al no haber bandas parcialmente llenas los polímeros conjugados son típicamente semiconductores.

A partir del descubrimiento inicial del poliacetileno en 1977, muchos polímeros conjugados tipo polienos y sistemas aromáticos fueron sintetizados y caracterizados, y los más extensamente estudiados se presentan en la Figura I.1. Los sistemas  $\pi$ -conjugados en todos los polímeros de esta figura están formados por el solapamiento de orbitales  $p_z$  del carbono. Pero existe otra familia de polímeros conjugados donde los orbitales  $p_z$  del nitrógeno también contribuyen a la conjugación. Entre los principales

representantes de este tipo de compuestos macromoleculares se encuentran la polianilina y sus derivados, así como también poliazometinos y otros.



**Figura I.1:** Ejemplos de polímeros conjugados sin sustitución representativos.

Es conveniente discutir a la polianilina en forma separada de otros polímeros conjugados, ya que muestra una química distintivamente diferente. Esto está asociado a la presencia de centros básicos (nitrógenos amínicos e imínicos) en su esqueleto conjugado. En la sección I.2 se describirá en detalle a este polímero.

### I.1.2 Dopado de los polímeros conjugados

Previo al descubrimiento del dopado de polianilina (PANI) por medio de ácidos próticos, durante el cual el número de electrones asociado a la cadena polimérica se mantiene constante [MacDiarmid, 1989], el dopado de todos los polímeros conductores ha sido acompañado por una reacción del tipo redox. Esto involucra la adición parcial (reducción) o remoción (oxidación) de electrones hacia o desde el sistema  $\pi$  [MacDiarmid y Heeger, 1979; Skotheim, 1998; Kanatzidis 1990].

El concepto de dopado es el tema que distingue a los polímeros conductores de todos los otros tipos de polímeros [Chiang, 1977, 1978]. Durante dicho proceso, tanto un aislante como un semiconductor con baja conductividad  $\kappa$  ( $10^{-10}$  a  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>), es convertido en un polímero en el régimen de conducción metálica ( $\kappa \cong 1\text{-}10^4$  S cm<sup>-1</sup>). Esto da lugar a cambios dramáticos en las propiedades electrónicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y estructurales del polímero. El proceso de dopado es reversible, y se puede reobtener el polímero original con poca o nula degradación del esqueleto del polímero. Ambos procesos, los cuales involucran contraiones que estabilizan el estado dopado, pueden ser llevados a cabo tanto química como electroquímicamente [Kanatziadis, 1990].

Junto con el dopado, el potencial electroquímico (nivel de Fermi) es movido hacia una región donde hay una alta densidad de estados electrónicos. Como ya se comentó, la neutralidad de cargas se mantiene introduciendo contraiones, por lo tanto, los polímeros metálicos son sales. La conductividad eléctrica resulta de la existencia de portadores de carga (a través del dopado) y de la habilidad de esos portadores de carga de moverse a lo largo del sistema de enlaces  $\pi$ .

A continuación se presentan los tipos de dopado más empleados a la actualidad:

**Dopado redox:** experimentado por todos los polímeros conductores. Durante este proceso cambia el número de electrones, y puede ser llevado a cabo tanto química como electroquímicamente. El dopado químico es difícil de controlar, pero el dopado electroquímico permite obtener niveles de dopado intermedios, a partir del control del potencial aplicado. Existen dos tipos [Heeger, 2001; MacDiarmid, 2001]:

- i. Dopado p: oxidación parcial del esqueleto  $\pi$
- ii. Dopado n: reducción parcial del esqueleto  $\pi$

**Dopado no redox:** durante este proceso no cambia el número de electrones, pero ocurre un reacomodamiento de los niveles de energía. La forma esmeraldina base de PANI fue el primer ejemplo de dopado de un polímero orgánico a un régimen



altamente conductor por un proceso de este tipo (explicación detallada en la Sección I.2 Polianilina). Se basa en tratar a dicha forma con ácidos próticos acuosos, obteniéndose así la forma sal. Está acompañado por un incremento en nueve a diez órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica (hasta  $0,3 \text{ S cm}^{-1}$ ).

**Dopado sin iones dopantes**, entre los que se encuentran [Heeger, 2001; MacDiarmid, 2001]:

- i. Fotodopado
- ii. Dopado por inyección de carga

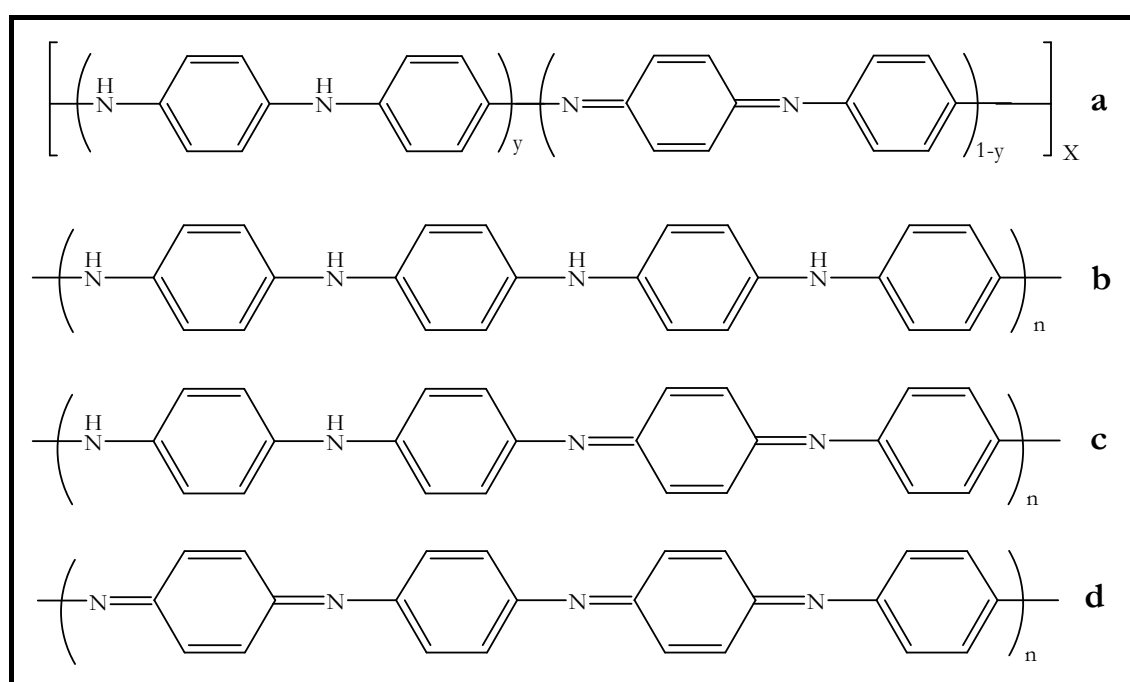
## I.2 Polianilina (PANI)

### I.2.1 *Estados de oxidación de PANI*

A pesar de las ventajas de procesamiento que poseen los polímeros conjugados con respecto a los metales, hasta los finales de 1990 no se conocían ejemplos de polímeros metálicos estables que pudieran ser procesados en su forma metálica (requerimiento importante para su uso en productos industriales).

Este problema fue en primer lugar resuelto con la polianilina. La PANI ha sido investigada extensamente por cien años y atrajo el interés como un material conductor debido a varias razones, entre las que se encuentran el fácil método de síntesis, estabilidad y bajo costo sintético. Se trata de un polímero de estado de oxidación mixto, compuesto de unidades bencenoideas reducidas y unidades quinoideas oxidadas, como puede observarse en la Figura I.2a. El estado de oxidación promedio está dado por  $1 - y$ . Puede existir en varios estados de oxidación, desde la forma completamente reducida leucoesmeraldina base (LB, Figura I.2b), donde  $1 - y = 0$ , hasta la forma completamente oxidada pernigranilina base (PB, Figura I.2d), donde  $1 - y = 1$ . El primer caso consiste en anillos bencénicos unidos entre sí por nitrógenos de tipo amínicos, mientras que el segundo consiste en una secuencia alternada de anillos bencénicos y quinónicos (en relación 1:1), separados por nitrógenos del tipo imínicos.

La forma parcialmente oxidada ( $1 - y = 0,5$ ) es conocida como esmeraldina base (EB, Figura I.2c), y se trata de un semiconductor compuesto por una secuencia alternada de unidades bencenoideas y quinoideas, siendo la relación 3:1, respectivamente. Además presenta igual proporción de nitrógenos de tipo amínicos e imínicos. Cada conversión (leucoesmeraldina a esmeraldina; esmeraldina a pernigranilina) involucra reacciones de dos electrones [Genies, 1985; Huang, 1986; Horanyi, 1988; Miras, 1994; Andrade, 1996; Inzelt, 2000].



**Figura I.2:** (a) Esquema general de PANI; (b) leucoesmeraldina base (LB) ; (c) esmeraldina base (EB) ; (d) pernigranilina base (PB).

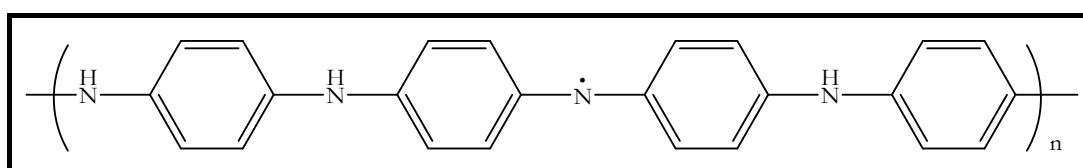
Las formas de PANI presentadas en la Figura I.2 difieren en su reactividad en condiciones ambiente. La forma más reducida, leucoesmeraldina base, es muy reactiva y puede ser oxidada aún con cantidades mínimas de oxígeno. Por el contrario, la forma semioxidada, esmeraldina base, es estable al aire y puede ser conservada en condiciones ambiente, sin que ocurra algún cambio químico. Es por ello que resulta más práctico sintetizar al polímero en su estado esmeraldina (EM) y después reducirlo a leucoesmeraldina (LE) u oxidarlo a pernigranilina (PG), en caso de que sea necesario.

La forma EB es difícil de disolver. Esto es debido a los enlaces de hidrógeno intermoleculares formados entre los grupos amino, que actúan como donores, y los grupos imino, que actúan como aceptores [Angelopoulos, 1996; Zheng, 1997]. Entonces, la forma EB puede disolverse solamente en solventes que sean capaces de reemplazar los enlaces de hidrógeno cadena-cadena por enlaces de hidrógeno cadena-solvente. Entre los solventes típicos en los cuales puede disolverse EB se encuentran N-metil-2-pirrolidinona (NMP), tetrametilurea (TMU), N,N-dimetilacetamida (DMAc) o hexametilfosforamida (HMPA). Todos estos solventes son aceptores de enlaces hidrógeno e interactúan con los hidrógenos amínicos.

La conversión entre leucoesmeraldina y esmeraldina (conocida como conmutación redox) es la más importante, dado que el estado pernigranilina resulta inestable en solución acuosa. Dicha conversión involucra un estado intermedio, conocido usualmente como catión radical o estado polarón, el cual presenta electrones desapareados en mediciones de espectroscopia EPR [Glarum, 1987; Patil, 2002; Petr, 2005], y es considerado como un estado transitorio. De todos modos, en uno de los primeros estudios de la química de PANI [Green, 1912] lo describen como un estado de oxidación estable y definido llamado protoesmeraldina (PE) [Huang, 1986; Odín, 1992; Neudeck, 1999; Inzelt, 2000].

Más recientemente, el mismo modelo fue aplicado con éxito al explicar el comportamiento electroquimiomecánico de *films* gruesos de PANI [Lizarraga, 2005], considerando la presencia de una distribución de potenciales redox formales para la oxidación de PE a EM [Posadas, 2001(a); Posadas 2001(b); Posadas, 2004].

En la Figura I.3 se presenta, en forma esquemática, la estructura propuesta de la protoesmeraldina base:



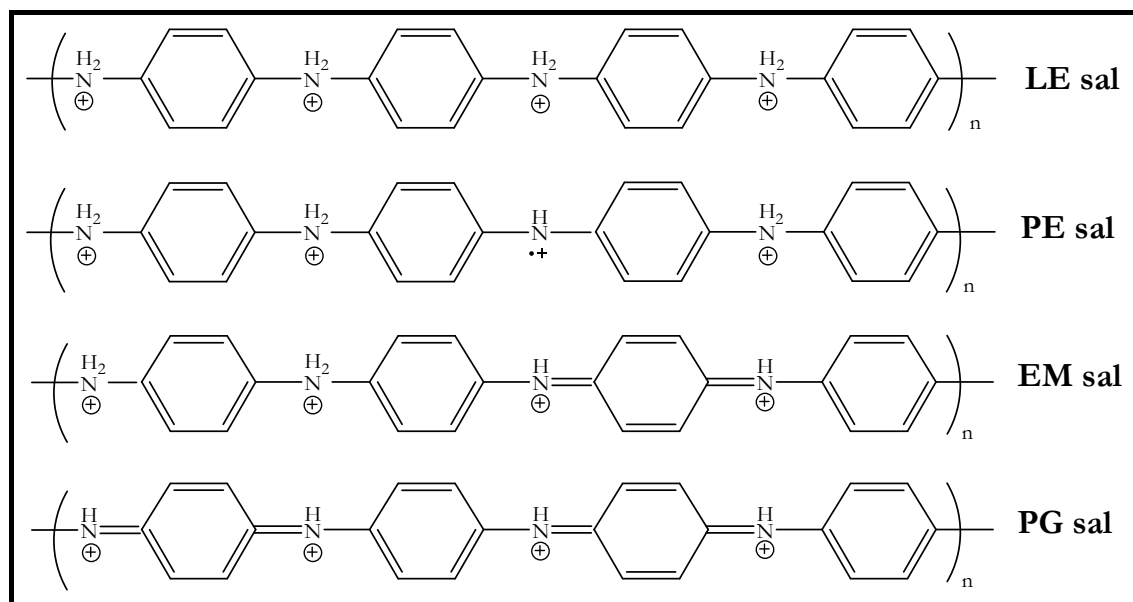
**Figura I.3:** Esquema de la forma protoesmeraldina (PE) base de PANI.

## 1.2.2 Dopado y Electroquímica de PANI

Como fue mostrado por Alan MacDiarmid y colaboradores a mediados de la década de 1980 [Salaneck, 1986] la polianilina puede convertirse a su estado conductor (conocido como esmeraldina sal, ES) a través de dos rutas independientes: oxidación (química o electroquímica) de la forma leucoesmeraldina sal (LS), o protonación de la forma EB a través de un dopado del tipo ácido-base. Dado que en ambas rutas ocurre la inserción de aniones para compensar la carga positiva generada durante el dopado, la polianilina en su estado conductor es una sal. A partir del proceso de dopado la conductividad eléctrica aumenta en 9 a 10 órdenes de magnitud.

En la Figura I.4 se presentan, en forma esquemática, las formas dopadas (sales) de las distintas formas redox de PANI.

De todas las estructuras presentadas en la Figura I.4, la única forma de PANI que tiene propiedades conductoras es ES, debido a la deslocalización electrónica que puede tener lugar.



**Figura I.4:** Esquema de las formas dopadas (sales) de PANI. LE (leucoesmeraldina); PE (protoesmeraldina); EM (esmeraldina); PG (pernigranilina).

Las estructuras de la figura se muestran totalmente protonadas; sin embargo, según el pH del medio en que se encuentre puede producirse protonación parcial en distintos grados. La forma ES resulta conductora si al menos los nitrógenos imínicos están protonados.

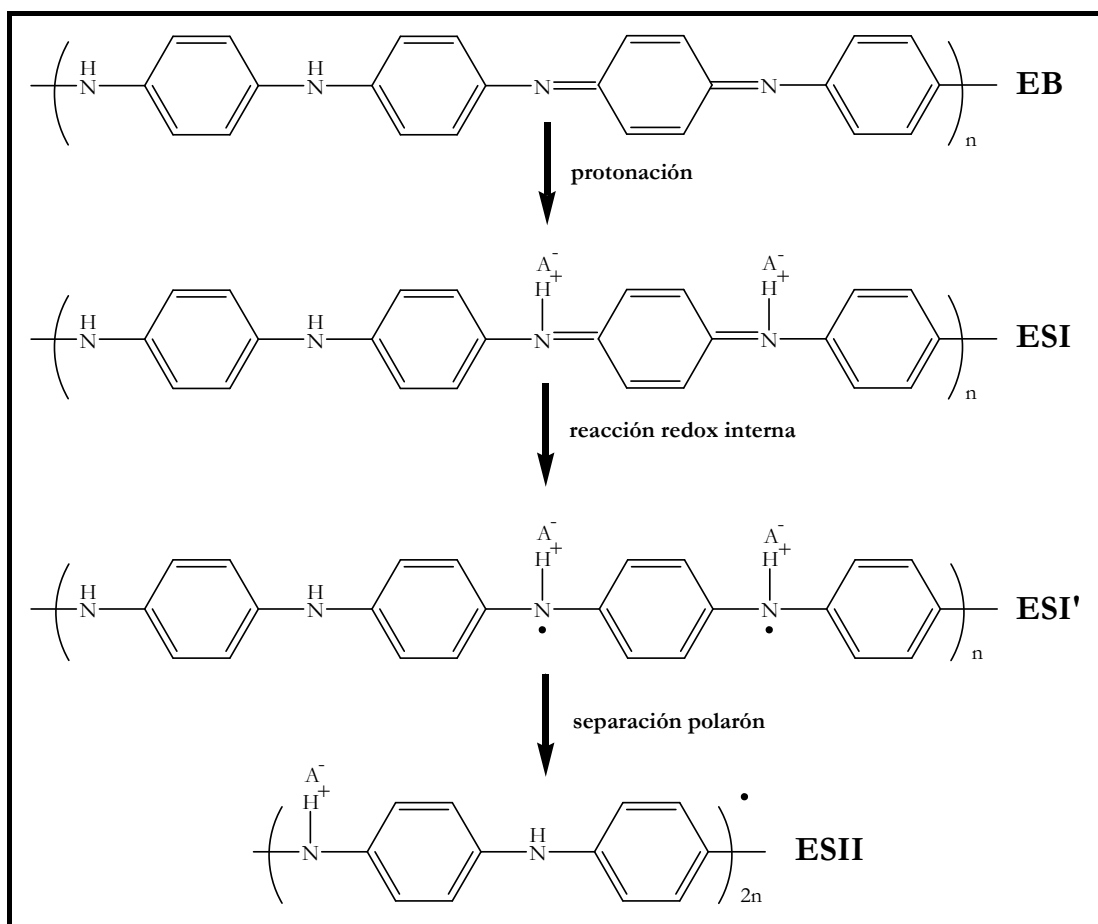
El pasaje de LS a ES se produce a un potencial de 0,4 V respecto del electrodo reversible de hidrógeno (ERH). Como ya se comentó, para esta reacción se ha propuesto un mecanismo en dos etapas siendo el estado intermedio la forma PE.

El pasaje de ES a PG se produce a un potencial de 0,9 V respecto del ERH. Pero la forma PG sufre reacciones de hidrólisis, y por lo tanto, el *film* polimérico de PANI se degrada cuando se encuentra en dicho estado [Yang, 1992; Stilwell, 1988(b)]. El producto de degradación por hidrólisis de la forma PG es *p*-benzoquinona.

Cuando se aplica un barrido de potencial a *films* de PANI se observan dos picos voltamétricos a 0,4 y 0,9 V respecto del ERH, debidos a las reacciones recién comentadas. La presencia de picos voltamétricos intermedios a los potenciales mencionados es indicio de la existencia de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas [Yang, 1992; Genies, 1985].

En un artículo especial [Heeger, 2001], Heeger ha analizado el mecanismo de dopado de la forma EB de PANI por protonación, originalmente propuesto por MacDiarmid y colaboradores [Stafström, 1987], de acuerdo al esquema que se presenta en la Figura I.5. Los nombres de cada forma de ES fueron asignados por Scuseria y colaboradores, en un trabajo reciente acerca del dopado de PANI por química ácido base, por cálculos de funcionales de densidad con condiciones periódicas de contorno [Varela Álvarez, 2005]. En base al esquema presentado en la Figura I.5, la forma EB (semiconductora) pasa a la forma esmeraldina sal ESII por protonación a través de un mecanismo que involucra un cambio estructural con un spin desapareado, una carga positiva y su contraión ( $A^-$ ) por unidad repetitiva, pero sin cambio en el número de electrones.

De esta manera, ESII representa un material metálico, con una banda parcialmente llena (exactamente en la mitad).

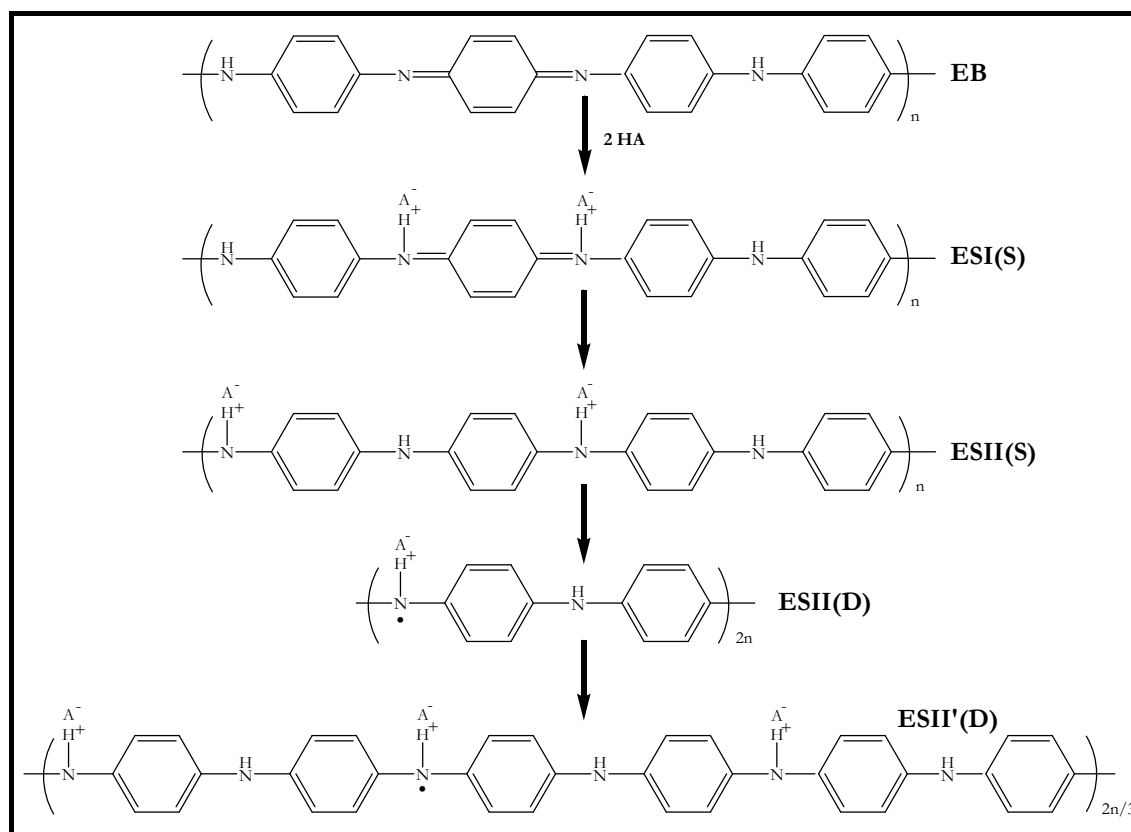


**Figura I.5:** Mecanismo de protonación propuesto originalmente por MacDiarmid y colaboradores [Stafström, 1987].

Analizando más en detalle el mecanismo de protonación propuesto, la protonación de la forma EB da lugar a una estructura cargada sin spin ESI (bipolarón), la cual sufre un acomodamiento a una estructura cargada y radicalaria de capa abierta ESI' (polarones), que finalmente se rompe en dos unidades ESII (polaron).

A partir del trabajo computacional en una dimensión de Scuseria y colaboradores [Varela Álvarez, 2005] resulta que la estructura bipolarónica ESI tiene menor energía que las estructuras polarónicas ESI' y ESII. Entonces, ESI debería ser la responsable del comportamiento metálico observado cuando la forma EB es dopada por protonación. Además encontraron que las estructuras de bandas obtenidas por métodos computacionales para ESI están en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos a partir de los espectros de absorción.

Más recientemente Varela-Álvarez y colaboradores [Varela-Álvarez, 2008] analizaron el mecanismo de dopado de PANI por ácidos, en base a un estudio *ab initio* sobre un modelo en dos dimensiones, que tiene en cuenta las interacciones laterales. En base a esto, propusieron una modificación al mecanismo de dopado presentado en la Figura I.5, que se presenta en la Figura I.6:



**Figura I.6:** Mecanismo de protonación de PANI alternativo propuesto por Varela-Álvarez y colaboradores [Varela-Álvarez, 2008]. S = singlete, D = doblete.

Dicho mecanismo permite la racionalización del equilibrio observado experimentalmente entre la estructura polarónica y bipolarónica en la forma esmeraldina sal. Las nuevas estructuras propuestas, con respecto al trabajo anterior [Varela-Álvarez, 2005], corresponden a ESII(S) (bipolarón) y ESII'(D) (polarón). Esta última estructura (tricación radical) se forma a partir del acoplamiento de tres ESII(D), y resulta ser más estable que ESI(S) [Varela-Álvarez, 2008]. Además los autores concluyeron que la gran estabilidad de ESII'(D) hace posible la formación de las islas metálicas separadas por regiones desordenadas, en el modelo de Joo y colaboradores

[Joo, 1998], también planteado por otros autores [Lux, 1993; Wu, 2005; Krinichnyi, 2005]. Dicho modelo propone que en el estado conductor (esmeraldina dopada con ácido), los *films* de PANI están compuestos por dominios conductores pequeños, cuasicristalinos y altamente interactuantes, separados entre sí por regiones de baja conductividad (desordenados). También ha sido propuesto [Prigodin, 2002] que la conducción en las regiones desordenadas es alcanzada a través de tuneo resonante entre los dominios conductores.

La forma ES también puede ser obtenida por oxidación química (dopado p) de la forma leucoesmeraldina, proceso que involucra la oxidación del sistema  $\sigma/\pi$ , o por oxidación electroquímica.

### 1.2.3 Síntesis de PANI

La forma esmeraldina base puede ser obtenida vía una polimerización oxidativa de anilina [MacDiarmid, 1987], conocida como polimerización química. En la versión más simple, es llevada a cabo en una solución acuosa de anilina en medio ácido, utilizando un agente oxidante apropiado, usualmente persulfatos o percloratos [MacDiarmid, 1984], pero también  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $\text{KClO}_3$  y otros [Pron, 1988]. La reacción de polimerización en estas condiciones da lugar a la forma esmeraldina en su estado protonado, conocida como esmeraldina sal (ES). ES puede ser convertida fácilmente en su forma base neutra (EB) por tratamiento con solución acuosa de amoníaco.

La polimerización oxidativa clásica de anilina recién descrita requiere condiciones de reacción severas. Por esta razón, en los últimos años se han desarrollado modificaciones significativas del procedimiento clásico.

Una de las alternativas de síntesis consiste en la polimerización electroquímica oxidativa de anilina. La primera polimerización electroquímica de anilina fue reportada en los primeros años de la década de 1960 [Mohlner, 1962]. Puede ser llevada a cabo tanto por medio de la aplicación de una corriente constante [Kobayashi, 1984; Stilwell, 1988 b;



*Watanabe, 1987*], o de un potencial constante [*Li, 1988*] o por un barrido de potencial (polimerización por voltametría cíclica).

Por medio de la voltametría cíclica [*Bard, 2001*], el film es depositado capa por capa a través de sucesivos barridos del potencial. Este método es recomendado por varios autores, ya que da lugar a cadenas más regulares y ordenadas [*Genies, 1985; Genies 1987*]. La síntesis electroquímica de PANI es usualmente llevada a cabo en electrolitos acuosos, en medios ácidos de HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es decir, en un medio de reacción similar al utilizado en la polimerización química [*Yang, 1992*].

### 1.2.4 *Propiedades ópticas de PANI*

#### 1.2.4.1 *Características principales de los espectros de absorción*

La forma EB difiere espectroscópicamente de otros polímeros conjugados. Aquellos sistemas donde la conjugación es debida al solapamiento de orbitales p<sub>z</sub> de los átomos de carbonos hibridizados sp<sup>2</sup> exhiben una única banda de absorción en la región visible del espectro, debida a una transición electrónica del tipo  $\pi$ - $\pi^*$ . Sin embargo, la forma EB en solución de NMP exhibe dos bandas en el espectro de absorción: la primera a aproximadamente 320 nm es usualmente asignada a una transición del tipo  $\pi$ - $\pi^*$  [*Conwell, 1988; Honz, 1969*], dada por las unidades bencenoideas, mientras que la segunda banda a aproximadamente 630 nm es atribuida a una transición del tipo excitónica (n- $\pi^*$ ) entre el orbital HOMO, deslocalizado, y el orbital LUMO, localizado en la porción quinona-diimina del polímero [*de Oliveira, 2000(a); Libert, 1997; Furudawa, 1988*]. Entonces, esta última banda está inherentemente asociada a la presencia de anillos quinoideos en las unidades oxidadas de EB. Además, la banda excitónica desaparece cuando la forma EB se reduce a LB y reaparece con la reoxidación de LB a EB [*Pron, 2002; de Albuquerque, 2004*].

MacDiarmid y Epstein [*MacDiarmid, 1989*] mostraron que en solución de NMP, y en el rango de  $(1 - y) = 0$  hasta  $(1 - y) = 0,5$  sólo dos cromóforos están presentes,

característicos de las especies con  $(1 - y) = 0$  (leucoesmeraldina) y  $(1 - y) = 0,5$  (esmeraldina). Además, dedujeron que todos los estados de oxidación intermedios consisten, a nivel molecular, en mezclas de esos cromóforos característicos de los dos estados de oxidación. También en estudios en el estado sólido se ha encontrado lo mismo, en el rango de  $(1 - y) = 0$  hasta  $(1 - y) = 0,5$ . En conclusión, varios autores mostraron que dentro de ese rango todos los estados de oxidación intermedios consisten, a nivel molecular, en mezclas de los cromóforos con  $(1 - y) = 0$  y  $(1 - y) = 0,5$  [Lu, 1986; Sun, 1990].

Stilwell y Park [Stilwell, 1989] realizaron un estudio completo de las propiedades espectroscópicas (UV-Visible) de PANI sal (dopada), sintetizada por voltametría cíclica. Ellos observaron que, comenzando a -0,1 V vs Ag/AgCl y aumentando el potencial en el sentido anódico, es decir, desde leucoesmeraldina (aislante) hacia esmeraldina (conductora), el pico a 328-330 nm disminuye, mientras que el de 440-450 nm aumenta en intensidad. Al igual que en los estudios espectroscópicos de las formas base [Shimano, 2001], asignaron el pico a 330 nm a una transición del tipo  $\pi-\pi^*$  (que involucra a las unidades bencenoideas). El pico a 440-450 nm fue asignado al catión radical (polarón) producido en la matriz de PANI. La asignación del pico a 440 nm a especies radicalarias es consistente con el comportamiento de PANI en medidas de ESR [Glarum, 1986; Glarum, 1987]. Continuando con el aumento del potencial en el sentido anódico, observaron una disminución en la banda a 440 nm y un aumento en una banda nueva a aproximadamente 600 nm. Esta última ha sido asignada a la oxidación de una fracción de los radicales a las formas quinoideas (dicación, bipolarón).

#### I.2.4.2 Fotoluminiscencia

Los polímeros de arilaminas muestran, dentro de sus propiedades ópticas, fotoluminiscencia en su estado reducido, la cual es desactivada cuando el polímero es oxidado. Ha sido demostrado que la forma leucoesmeraldina posee fotoluminiscencia en la región visible del espectro, con un máximo de banda a aproximadamente 400 nm. Esta propiedad ha sido utilizada para demostrar que *films* de LE son capaces de emitir

luz bajo la aplicación de un campo eléctrico, es decir, poseen electroluminiscencia [Chen, 1996]. Aún cuando el rendimiento cuántico es pequeño, el estudio de estas propiedades puede dar información acerca de la estructura electrónica de estos materiales. A la actualidad, hay muy pocos estudios acerca de la fotoluminiscencia de PANI y materiales similares, aún cuando la espectroscopia de fluorescencia es una herramienta poderosa para la caracterización de polímeros conductores con propiedades de emisión.

Son y colaboradores [Son, 1989] estudiaron la desactivación de la fluorescencia de PANI durante la oxidación y desarrollaron un modelo simple capaz de describir la dependencia de la intensidad de luminiscencia de polímeros conductores orgánicos con la concentración de portadores de carga (desactivadores o *quenchers*). En dicho modelo se asume que el polímero está compuesto por  $N$  residuos equivalentes, siendo cada uno un centro redox y luminiscente a la vez, y que el portador de carga (polarón) tiene un tamaño efectivo  $n_e$ , dado por su movilidad (o movilidad de los centros luminiscentes excitados). Luego,  $f$  es la fracción de los  $N$  sitios que están ocupados por portadores de carga y  $n_c$  es el número de sitios ocupados por un portador de carga. A partir de dicho modelo obtuvieron un buen ajuste de los datos experimentales, por lo que concluyeron que los portadores de carga (*quenchers*) son los responsables de dicha desactivación de la fluorescencia, a través del solapamiento entre los centros de desactivación.

Thorne y colaboradores [Thorne, 1992] estudiaron la fluorescencia resuelta en el tiempo de la forma reducida de PANI, y explicaron las curvas de decaimiento temporal como debidas a la difusión en una dimensión de trampas localizadas al azar, postuladas como segmentos cortos de la forma oxidada (esmeraldina) de PANI.

Ram y colaboradores [Ram, 1997(b)] aplicaron la microscopía de fluorescencia al estudio del envejecimiento de *films* de PANI en atmósfera ambiente, y explicaron el decaimiento observado en términos de un fenómeno difusional.

Más recientemente, MacDiarmid y colaboradores [Shimano, 2001] estudiaron la fotoluminiscencia de PANI base en solución y en forma de film (preparado por

depósito de PANI sintetizada químicamente), y la relacionaron con la disminución en la conductividad en PANI dopada. Obtuvieron que la forma leucoesmeraldina base en solución de NMP exhibe un espectro de fotoluminiscencia con  $\lambda_{\text{max}} = 409 \text{ nm}$ , cuando se excita con  $\lambda_0 = 300 \text{ nm}$ . Esta longitud de onda de excitación se elige ya que cae dentro del rango de la banda de absorción  $\pi\text{-}\pi^*$  de las unidades bencenoideas (centrada en  $328 \text{ nm}$ ). Estos resultados son similares a los previamente publicados, los cuales reportan un espectro de fotoluminiscencia para PANI (en su forma leucoesmeraldina base) en solución de NMP con  $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ , cuando se excita con  $\lambda_0 = 340 \text{ nm}$ . Al igual que en el trabajo de Thorne y colaboradores [Thorne, 1992] se dedujo que las unidades bencenoideas de PANI muestran fluorescencia, mientras que las unidades quinoideas no presentan fluorescencia observable. Además se postuló que puede ocurrir una migración de energía intracadenas, permitiendo a las unidades quinoideas actuar como trampas de excitación y, de esta manera, desactivar la fotoluminiscencia. Entonces, se concluyó que la fotoluminiscencia de PANI es causada por los grupos benceno/amino (reducidos) y es desactivada cuando dicho grupo está adyacente a un grupo quinona/imina (oxidado).

Además, Shimano y MacDiarmid [Shimano, 2001] mostraron que cuando PANI en su forma base reducida (leucoesmeraldina) es oxidada con un oxidante fuerte ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), la intensidad de fotoluminiscencia disminuye hasta una señal no detectable. Es decir, a medida que PANI es oxidada las unidades bencenoideas reducidas son convertidas a unidades quinoideas oxidadas. La disminución en la fotoluminiscencia puede ser atribuida a una disminución en la concentración de unidades bencenoideas (fotoluminiscentes) y/o a la introducción de unidades de desactivación, como fue previamente reportado [Thorne, 1992]. Dado que una disminución en la concentración de unidades bencenoideas dará lugar a una disminución de la fotoluminiscencia, la formación de unidades quinoideas desactiva la fotoluminiscencia en alguna extensión. Entonces, según Thorne [Thorne, 1992] y Shimano [Shimano, 2001] son necesarias dos unidades bencenoideas no adyacentes a una unidad quinoidea para observar fotoluminiscencia.

### I.2.4.3 Otras propiedades ópticas

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ha sido utilizada para estudiar cualitativamente las diferentes formas de PANI [Fukuda, 1995]. En literatura se asocian los diferentes picos que se encuentran en el espectro de FTIR con las estructuras presentes en las cadenas poliméricas de PANI.

Mediciones de espectros IR, junto con la asignación de picos correspondiente, se han llevado a cabo en PANI y polímeros similares [Tang, 1988; Andrade, 1996; Kang, 1998; Cao, 1986; Sariciftci, 1990; Baddour-Hadjean, 1996]. En la zona de 2500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas asociadas a los grupos NH (estiramientos) y CH aromáticos (estiramientos) [Baddour-Hadjean, 1996; Andrade, 1996]. Asimismo, se observa una banda ensanchada entre 3000 y 3300  $\text{cm}^{-1}$ , indicativa de puente hidrógeno [Colthup, 1964]. En la región de 1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , se observan dos bandas debidas a estiramientos de los enlaces C=C aromáticos, y estiramiento C=N (solapada con la banda a aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Es decir, la banda a aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a los anillos del tipo quinoideos, mientras que la banda a aproximadamente 1500  $\text{cm}^{-1}$  a los de tipo bencenoideos [Andrade, 1996]. En la región de 1000 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  se observan los estiramientos C-N y deformaciones del enlace C-H. Por último, en la región de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  se observan las deformaciones fuera del plano del enlace C-H [Bellamy, 1968].

Otras técnicas espectroscópicas se han empleado para estudiar los estados redox de PANI. Por ejemplo, la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN) [Kaplan, 1988] y  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido [Hjertberg, 1985; Devreux, 1985; Menardo, 1988] han sido utilizadas para determinar, cualitativamente, la presencia de unidades imínicas/amínicas o quinoideas/bencenoideas en PANI. También se ha utilizado la espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN para monitorear la velocidad de consumo de monómero durante la homopolimerización [Mav, 2001], con el objetivo de estudiar la cinética de polimerización.

Por otra parte, la Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS) ha sido utilizada con fines cuantitativos, para PANI [Tan, 1989; Kang, 1989; Kang, 1990] y Polipirrol

(PPY) [Tan, 1991]. En el caso de PANI se demostró que las proporciones de nitrógenos imínicos, amínicos y cargados positivamente (correspondientes a un estado de oxidación particular de PANI) pueden ser determinados cuantitativamente y sin ambigüedad a partir de la deconvolución del espectro de N1s. Además esta técnica ha mostrado ser muy útil para el estudio de las estructuras electrónicas y químicas de polímeros electroactivos, como así también para las interacciones de transferencia de carga [Salaneck, 1994].

### I.3 Copolímeros

A pesar de que PANI puede ser sintetizada fácilmente, presenta dificultades en aplicaciones prácticas dada su baja procesabilidad. Esto es debido, entre otras razones, al limitado número de solventes disponibles para su solubilización. Con el objetivo de superar esta limitación, se han investigado polímeros derivados de PANI, como poli-*o*-metilanilina [Khan, 2007; Mallick, 2006; Andrade, 1996; Lakshmia, 2007] y poli-*o*-anisidina [Ahmed, 2008; Patil, 2008; Valentini, 2004; Viva, 2002], y otros [Mu, 2008; Ayad, 2007; Özyılmaz, 2006; Buga, 2006].

Otra forma de mejorar la solubilidad y procesabilidad del material polimérico es a través de la preparación de copolímeros adecuados [Borkar, 2001; Fahlman, 1998; Savitha, 2005; Sharma, 2001]. Las propiedades eléctricas del copolímero resultan intermedias entre las de sus componentes por separado y pueden ser finamente modificadas variando la composición del copolímero y el arreglo de los componentes en la cadena polimérica.

En todos los casos, el comonómero empleado presenta anillos aromáticos sustituidos. La sustitución afecta la estructura electrónica: en forma directa, de acuerdo a la naturaleza del sustituyente, es decir, ya sea donador o aceptor de electrones; en forma indirecta, por impedimento estérico que puede inducir una torción en los anillos [Fahlman, 1995]. Este último efecto resulta de particular importancia, dado que la torción en los anillos afecta el salto de banda óptico y los anchos de banda, es decir, las longitudes de onda de absorción y luminiscencia.

A la actualidad existen relativamente pocos estudios acerca de la síntesis y caracterización completa de copolímeros. De acuerdo a las posibles mejoras en la procesabilidad, lo cual está íntimamente relacionado con las aplicaciones prácticas de estos materiales, resulta ampliamente interesante este campo de investigación.

### ***1.3.1 Teoría de la copolimerización de cadenas de radicales libres***

#### *1.3.1.1 Introducción*

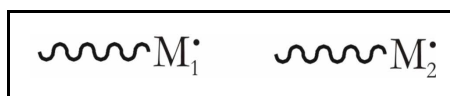
Los copolímeros estadísticos resultan a partir de un proceso simple donde la incorporación de comonómeros sigue alguna ley estadística que es debida solamente a factores cinéticos. La manera en la cual las unidades repetitivas de comonómeros son incorporadas al esqueleto del polímero es determinada por las reactividades de los monómeros y radicales involucrados en la reacción y también por las concentraciones relativas de los dos monómeros en la solución de copolimerización.

La composición del copolímero es usualmente diferente a la composición de la solución de partida. Esto es así debido a que los monómeros tienen tendencias diferentes de incorporarse en el copolímero, lo cual significa que cada tipo de comonómero reacciona a diferentes velocidades con las especies radicales libres presentes. Además, las reactividades relativas de los monómeros en una copolimerización son también diferentes a sus reactividades en la homopolimerización.

#### *1.3.1.2 Modelos de copolimerización — Modelo Terminal*

Está basado en la suposición de que la reactividad química de una cadena polimérica que se propaga es independiente del tamaño o composición de la cadena, y solo está influenciada por el grupo terminal activo [*Alfrey, 1944; Mayo 1944*]. Se trata de un modelo relativamente simple para aplicar y provee un punto de partida para evaluar la copolimerización. El uso de dos monómeros,  $M_1$  y  $M_2$ , durante la copolimerización da

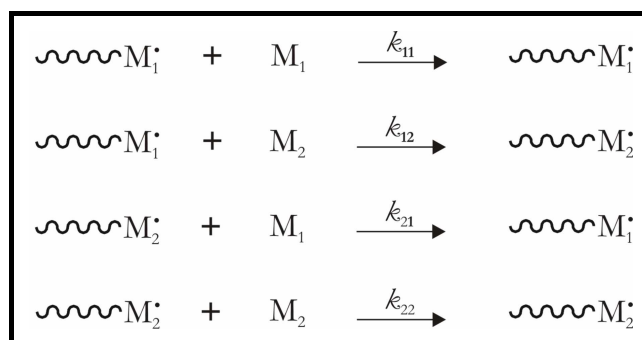
lugar a dos tipos de especies propagantes, las cuales pueden ser visualizadas en la Figura I.7:



**Figura I.7:** Esquema de las especies que se propagan durante la copolimerización de  $M_1$  y  $M_2$ .

La primer estructura de la Figura I.7 corresponde a una cadena propagante que termina con un monómero  $M_1$  y la segunda es también una cadena propagante, que termina en  $M_2$ . Cabe mencionar que dichas estructuras son coherentes en el caso de copolimerizaciones iniciadas por radicales, tal cual es el caso del sistema estudiado en esta tesis. Las líneas curvas representan a la cadena y  $M^\bullet$  representa al radical en la terminación de la cadena.

La suposición de que la reactividad de dichas especies propagantes solo depende de la unidad monomérica al final de dicha cadena da lugar a lo que se conoce como *modelo terminal*. Si esto es correcto, solo cuatro reacciones de propagación son posibles para un sistema de dos monómeros. La cadena propagante que termina en  $M_1^\bullet$  puede incorporar tanto un monómero  $M_1$  como  $M_2$ . Luego, la cadena propagante que termina en  $M_2^\bullet$  puede incorporar un monómero  $M_2$  o  $M_1$ . Entonces, estas ecuaciones, junto con las constantes de velocidad involucradas, pueden ser escritas de la siguiente forma (Figura I.8):



**Figura I.8:** Reacciones involucradas en el modelo terminal de copolimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , junto con las constantes de velocidad correspondientes.



En este esquema,  $k_{11}$  es la constante de velocidad para la adición de un monómero  $M_1$  a una cadena que se propaga terminada en  $M_1$ ,  $k_{12}$  es la constante de velocidad para la adición de  $M_2$  a una cadena que se propaga terminada en  $M_1$ , y así sucesivamente.

Como puede observarse en la Figura I.7, en la primer y tercer reacción se consume el monómero  $M_1$ , mientras que en la segunda y cuarta reacción se consume el monómero  $M_2$ .

Las constantes de velocidad pueden ser expresadas en términos de las relaciones de reactividad de monómeros,  $r_1$  y  $r_2$ , donde  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  y  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ .

Los diferentes tipos de comportamientos de copolimerización pueden ser descriptos en base a los valores de las relaciones de reactividad de monómeros. La “copolimerización al azar” resulta cuando  $r_1 = r_2 = 1$ , debido a la igual reactividad de los monómeros frente a ambos tipos de especies propagantes. En este caso, la composición del copolímero reflejará directamente la composición en la solución de monómeros utilizada para la copolimerización. Cuando  $r_1 r_2 = 1$ , las dos especies propagantes incorporan preferentemente a uno de los monómeros, lo cual es descripto como “copolimerización ideal”. En el caso en que  $r_1$  y  $r_2$  sean mucho mayores que uno, se tiene una tendencia a formar bloques de ambos monómeros, resultando en una “copolimerización en bloque”. Y por último, cuando  $r_1 = r_2 = 0$  se denomina “copolimerización alternante”.

El mecanismo de la mayoría de las copolimerizaciones típicas cae dentro de los extremos de “copolimerización ideal” y “copolimerización alternante”. Para copolimerizaciones donde el producto  $r_1 r_2$  adquiere un valor entre 0 y 1, la composición del copolímero puede ser controlada por la variación en la composición de monómeros de la solución utilizada para la copolimerización.

El modelo terminal también provee un significado valioso al aproximar las composiciones del copolímero, las cuales son dependientes de varios factores como la relación de concentraciones de monómeros en la solución de partida y las reactividades de los comonómeros de acuerdo al modelo. La ecuación de Mayo-Lewis [Mayo, 1944],

la cual es derivada a partir del modelo terminal utilizando la suposición de estado estacionario para las especies radicalarias, puede ser utilizada para describir la composición instantánea del copolímero:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (\text{I.1})$$

En dicha ecuación,  $r_1$  y  $r_2$  son las relaciones de reactividad de monómeros ya comentadas más arriba, mientras que  $[M_1]$  y  $[M_2]$  describen las concentraciones iniciales presentes en la solución utilizada para la copolimerización. Las fracciones molares instantáneas de las dos unidades repetitivas en el copolímero se definen como  $m_1$  y  $m_2$ .

Entonces, la relación de las concentraciones de ambos monómeros en el copolímero,  $m_1/m_2$ , está relacionada con la concentración de los monómeros en la solución de partida,  $[M_1]$  y  $[M_2]$  y con las relaciones de reactividad de los monómeros,  $r_1$  y  $r_2$ .

La ecuación de la composición del copolímero también puede ser expresada en fracciones molares en lugar de concentraciones, lo cual hace que la ecuación sea más útil para estudios experimentales. Para que la ecuación quede expresada en esos términos,  $F_1$  y  $F_2$  son las fracciones molares de  $M_1$  y  $M_2$  en el copolímero, y  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones molares de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  en la solución.

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (\text{I.2})$$

y

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (\text{I.3})$$

Combinando las ecuaciones (I.1), (I.2) y (I.3) se obtiene:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{I.4})$$

La ecuación (I.4), entonces, da la fracción molar del monómero  $M_1$  introducido en el copolímero [Mirabella, 1977].

### I.3.1.3 Determinación de las relaciones de reactividad

Un método que resulta ampliamente estudiado en literatura corresponde al modelo de ajuste no lineal [Alfrey, 1952], el cual utiliza la ecuación (I.4). Esta ecuación está basada en la suposición de que las concentraciones de monómeros no cambian mucho a lo largo de la reacción y que el peso molecular del polímero resultante es relativamente alto. Para determinar las relaciones de reactividad a partir de datos experimentales se debe graficar  $F_1$  (fracción molar del comonómero  $M_1$  en el copolímero) versus  $[M_1]$  (concentración del comonómero  $M_1$  en la solución utilizada para la copolimerización), para todo el rango de concentraciones de comonómeros. Luego, se ajustan dichos puntos experimentales utilizando la ecuación (I.4), dejando como parámetros de ajuste justamente a  $r_1$  y  $r_2$ .

## I.4 Aplicaciones

Los polímeros conductores en general muestran propiedades ópticas interesantes (como fluorescencia, electrocromismo, etc), dando lugar a un gran número de aplicaciones. Las mismas incluyen campos como actuadores [Vozzi, 2006; Baker, 2008], dispositivos electrocrómicos y fotovoltaicos [Yang, 2006; Kim, 2006; Mortimer, 1997], baterías secundarias [Canobre, 2006], celdas de combustible [Gharibi, 2006], supercapacitores [Gupta, 2006; Girija, 2006], sensores iónicos [Lindfors, 2006], sensores químicos [Yang, 1998], biosensores [Bracircnzo, 2008; Yin, 2006; Prabhakar, 2008], ingeniería de tejidos [Huang, 2008], electrocatálisis [Hu, 2006], nanomateriales [van den Berg, 2007; Gloukhovski, 2008], fotocátalisis [Zhang, 2008] y protección contra la corrosión [Chaudhari, 2008] entre muchas otras [Pickup, 1999; Baughman, 1990; Chandrasekhar, 1999].

En el trabajo de Yang y Swager [Yang, 1998], desarrollaron y caracterizaron un sensor químico de compuestos con grupos nitro, en particular trinitrotuleno (TNT) y dinitrotolueno (DNT). Dichos sensores se fabricaron a partir de *films* poliméricos porosos derivados del pentipticeno. Encontraron que la atenuación de la fluorescencia de los *films* poliméricos debida a la exposición a los diferentes analitos depende de varios factores, como ser interacciones polímero-analito, presión de vapor del analito, velocidad de difusión de los analitos en los *films* poliméricos, etc. Además observaron que la dependencia de la desactivación de la fluorescencia con el espesor del film polimérico provee un criterio adicional para la diferenciación de compuestos nitro-aromáticos de otras especies, por ejemplo quinonas. En conclusión, dedujeron que la rápida respuesta de fluorescencia (desactivación) a compuestos con grupos nitro califica a estos materiales como prometedores sensores químicos de TNT.

En el trabajo de Zhang y colaboradores [Zhang, 2008] sintetizaron compositos de  $\text{TiO}_2$  y PANI, a partir de la modificación (quimisorción) de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico con una monocapa de PANI dispersa. La irradiación con luz visible da lugar a una transición  $\pi$ - $\pi^*$  en PANI, donde los electrones excitados pasan a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y luego son transferidos a un aceptor de electrones adsorbido. Esto último da lugar a la generación de radicales oxigenados que son capaces de degradar contaminantes. Además encontraron que la capacidad fotocatalítica resulta dos veces mayor en comparación con  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico (sin el agregado de PANI). Es decir, ocurre un efecto sinérgico entre PANI y  $\text{TiO}_2$ , el cual promueve la eficiencia de migración de portadores fotogenerados sobre la interfase de PANI y  $\text{TiO}_2$ . De esta manera ocurre una oxidación de los contaminantes adsorbidos en forma directa. En conclusión, estos materiales resultan prometedores desde el punto de vista fotocatalítico, dada su alta eficiencia y su aplicabilidad para la purificación ambiental.

## I.5 Contenido de la Tesis

- En el Capítulo II se describe la Parte Experimental, la cual incluye las síntesis de polímeros y copolímeros (química y electroquímica), como así también los aspectos generales de las diversas técnicas utilizadas (Fluorescencia UV-Visible, Absorbancia UV-Visible, Cronoamperometría, Microanálisis, Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ ).
- En el Capítulo III se presentan los Estudios Preliminares acerca de la Fotoluminiscencia de Polianilina y Poli-*o*-anisidina en solución y en forma de film. En este último caso se relacionan las medidas de fluorescencia con el potencial aplicado y el espesor del film polimérico.
- En el Capítulo IV se presenta un modelo de corrección para las medidas de fluorescencia de *films* soportados sobre electrodos metálicos, desarrollado especialmente en esta tesis. Además, se estudia la dependencia del rendimiento cuántico relativo con el potencial aplicado y se explica el comportamiento observado en base a la cantidad de especies emisoras y a la estructura del film.
- En el Capítulo V se estudia la emisión de fluorescencia en función de la carga (espesor) del film polimérico. Asimismo se interpreta el comportamiento observado en base a la interacción de dipolos emisores cerca de superficies reflectivas, según la descripción de Chance y colaboradores [*Chance, 1978*].
- En el Capítulo VI se presenta la caracterización (por diversas técnicas) de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, sintetizados por vía química en diferentes proporciones. Las propiedades, especialmente absorción y fotoluminiscencia, se discuten en términos de la composición y estructura del material polimérico.
- En el Capítulo VII se presentan las propiedades ópticas (absorbancia y fluorescencia UV-Visible) de *films* de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina sintetizados por vía

electroquímica, como función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Se estudia la distribución de unidades monoméricas a través del Modelo Terminal y simulaciones de Monte Carlo, y en base a dichos resultados se analiza el alcance de la desactivación por unidades quinoideas.

➤ Por último, en el Capítulo VIII se enumeran las conclusiones generales del trabajo de tesis.

# **Capítulo II**

## **Parte Experimental**

## Capítulo II

### Parte experimental

#### II.1 Breve reseña de las experiencias realizadas en la Tesis

Las síntesis de polianilina (PANI), poli-*o*-anisidina (POAN), poli-*m*-cloroanilina (PmCLANI) y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina (polianilina-co-*m*-cloroanilina) fueron llevadas a cabo tanto por vía química, como electroquímica (voltametría cíclica y técnica galvanostática).

Los *films* de PANI obtenidos por voltametría cíclica fueron caracterizados a través de espectroscopía de absorbancia UV-Visible y se estudió su emisión de fluorescencia, a distintos potenciales de electrodo aplicados (Capítulo IV) y para distintos espesores (Capítulo V). Asimismo, fueron caracterizados a través de cronoamperometría (Capítulo IV). Los *films* de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, sintetizados a través de la técnica galvanostática, fueron caracterizados ópticamente a partir de los espectros de absorbancia UV-Visible y emisión de fluorescencia en función del potencial aplicado (Capítulo VII).

En el caso de los homo y copolímeros obtenidos por vía química, se efectuaron mediciones de absorbancia UV-Visible y de emisión de fluorescencia, de soluciones en N-metilpirrolidinona (NMP) en sus formas base, tanto oxidadas como reducidas, luego del agregado de un agente reductor. Además, en el caso de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina se realizaron caracterizaciones por Microanálisis, Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS), Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN).

#### II.2 Síntesis

En todas las síntesis químicas y electroquímicas se utilizaron reactivos de grado AR. La anilina y la *o*-anisidina fueron destiladas bajo presión reducida y condiciones reductoras



(a través del agregado de polvo de Zn) poco tiempo antes de ser utilizadas, mientras que la *m*-cloroanilina fue utilizada sin destilación previa, dado que es más estable en condiciones ambiente y no sufre procesos de oxidación/degradación apreciables. Además, se utilizó en todos los casos agua de alta pureza de un sistema Milli Q.

## II.2.1 Síntesis Química de Polianilina y Poli-*o*-anisidina

### II.2.1.1 Polianilina - Esmeraldina sal

La polianilina (PANI) fue sintetizada químicamente siguiendo el procedimiento habitual, conocido ampliamente en literatura [MacDiarmid, 1990]. Se utilizó como agente oxidante una solución de persulfato de amonio, de concentración 0,08 M. Para su preparación se pesaron 1,820 g del mismo y se disolvieron en agua destilada hasta alcanzar un volumen final de 100 mL, medidos en un matraz aforado. Una vez preparada dicha solución, se la colocó en un baño de hielo y sal, y se la enfrió hasta una temperatura de 0°C, medida a través de un termómetro digital. Por otro lado, se prepararon 100 mL de solución de anilina 0,1 M en HCl 1 M. Para ello se tomaron 0,9 mL de anilina comercial y 8,3 mL de HCl (c), se traspasaron a un matraz aforado de 100 mL y se llevó a volumen con agua destilada. Esta solución fue traspasada luego a un erlenmeyer de 250 mL y enfriada en baño de hielo y sal hasta una temperatura de 0°C, también controlada a través de un termómetro digital. De esta manera, la relación oxidante : anilina resultó ser 0,8 : 1. Una vez preparadas y enfriadas ambas soluciones, se procedió al agregado lento de la solución de persulfato de amonio al erlenmeyer con la solución de anilina, manteniendo una agitación constante durante todo el agregado. Además de garantizar una agitación constante es sumamente importante mantener la temperatura en 0°C, para evitar la formación excesiva de especies radicalarias, que favorecen la formación de oligómeros de cadenas cortas y muy ramificadas, en lugar del polímero de interés. La mezcla de reacción fue mantenida en estas condiciones por un lapso de dos horas. Transcurrido este período se obtuvo un precipitado verde oscuro, característico de la polianilina en su estado esmeraldina sal. Se procedió al filtrado al vacío de dicho precipitado, utilizando una bomba de agua. Se emplearon filtros de

diámetro de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ , soportados sobre un crisol filtrante. El precipitado fue lavado primero con solución de HCl 1 M, para eliminar del sólido los reactivos sin reaccionar, como así también los oligómeros que se formaron durante la reacción, y que resultan solubles en dicho medio. La presencia de dichos oligómeros se evidencia por una coloración anaranjada de la solución de lavado. Luego se procedió al lavado con agua destilada, hasta que el pH de las aguas de lavado fue cercano al neutro. Por último se colocó el sólido en una estufa de vacío, a una temperatura de 40°C, y se lo dejó por un lapso de 24 horas. Transcurrido ese período se retiró de la estufa y se lo guardó en un frasco acaramelado para su posterior utilización.

### II.2.1.2 *Polianilina - Esmeraldina base*

Para obtener la forma base, el sólido correspondiente a polianilina en estado esmeraldina sal fue suspendido en 200 mL de solución de amoníaco 1M. Se prepararon 500 mL de dicha solución, tomando 37,4 mL de amoníaco concentrado (13,38 M) y llevando a volumen con agua destilada, en un matraz aforado de 500 mL. Luego de 48 horas a temperatura ambiente, se filtró el precipitado al vacío, y se lo lavó con sucesivas porciones de agua destilada, hasta que el pH de las aguas de lavado fue cercano al neutro. El sólido, de color azul intenso, se secó de la misma manera que se ha descripto para el caso de la esmeraldina sal, y por último se lo guardó en un frasco acaramelado para su posterior caracterización.

### II.2.1.3 *Poli-o-anisidina – Esmeraldina sal*

Para llevar a cabo la síntesis de poli-*o*-anisidina (POAN) se tuvo en cuenta el protocolo informado en literatura [Mattoso, 1994; MacDiarmid, 1990], donde la relación oxidante : *o*-anisidina resultó ser 0,23 : 1. Se tomaron 6,74 mL (0,0548 mol) de *o*-anisidina y se agregaron a 75 mL de una solución de HCl 1 M, contenida en un erlenmeyer de 250 mL. La solución resultante fue sumergida en un baño de hielo y sal, hasta una temperatura de 0°C. Por otro lado, se pesaron 2,875 g (0,0126 mol) de persulfato de

amonio, los cuales se disolvieron en 50 mL de agua destilada. La solución resultante también fue enfriada hasta 0°C en un baño de hielo y sal. En ambos casos la temperatura fue medida con termómetro digital. Una vez enfriadas ambas soluciones, se procedió al agregado de la solución de persulfato de amonio a la solución de *o*-anisidina, de manera lenta, con agitación constante, y controlando que la temperatura no sobrepase los 0°C durante todo el agregado. La polimerización se completó luego de dos horas. Una vez transcurrido este período de tiempo, se filtró el precipitado (de la misma manera que ha sido descrito hasta el momento) y se lo lavó con acetona. Se utilizaron aproximadamente 1600 mL de acetona, hasta evidenciar la ausencia de oligómeros en la solución de lavado (ausencia de color anaranjado). Luego se llevó el sólido a la estufa de vacío, y se lo dejó por 24 horas a temperatura ambiente. Por último, se guardó el sólido en frasco acaramelado y se lo reservó para su posterior uso.

#### II.2.1.4 *Poli-o-anisidina – Esmeraldina base*

Se tomó el sólido correspondiente a POAN en su forma sal y se lo suspendió en 500 mL de solución de amoníaco 0,1 M, preparados a partir de 3,7 mL de amoníaco concentrado y llevando a 500 mL con agua destilada, en un matraz aforado de 500 mL. Se mantuvo durante 48 horas a temperatura ambiente; luego se filtró y se lavó con agua destilada, hasta que el pH de las aguas de lavado fue cercano al neutro. Por último se llevó a estufa de vacío, y se secó el precipitado de la misma manera que se hizo con la forma sal. Finalmente, se guardó el sólido en un frasco acaramelado y se lo reservó para su futura caracterización.

### II.2.2 *Síntesis electroquímica de PANI – Voltametría Cíclica*

A través de este tipo de síntesis se obtienen *films* de PANI de distinto espesor, depositados sobre un electrodo de trabajo. Dichos *films* fueron sintetizados a través de la técnica voltametría cíclica, la cual es ampliamente empleada en el área de los polímeros conductores, ya que da lugar a *films* con adhesión superior, no rugosos y con

interesantes propiedades ópticas [Stilwell, 1988]. La solución utilizada para la polimerización fue de anilina 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. Para ello se prepararon, cada vez, 250 mL de esta solución, a partir de 2,3 mL de anilina ( $\delta = 1,022$  g/mL) y 13,9 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, llevando a volumen con agua MilliQ. Como solución libre de monómeros se utilizó una de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. Asimismo fue necesaria una rigurosa limpieza tanto del material de vidrio utilizado como de la celda de polimerización. Para ello se empleó una solución de permanganato de potasio en medio alcalino, con posterior eliminación del mismo utilizando una solución de agua oxigenada 10% levemente acidulada y por último sucesivos lavados con agua MilliQ.

Al comienzo de esta tesis se utilizó un potenciostato PAR 273, y más adelante también se incorporó un potenciostato Teq-03, ambos bajo control computacional. La electropolimerización fue llevada a cabo, como se comentó, a través de la técnica voltametría cíclica, de 0,05 V a 1,00 V vs. el electrodo normal de hidrógeno, a una velocidad de barrido,  $v$ , de 0,025 V s<sup>-1</sup>. Tanto la electropolimerización como los experimentos de fluorescencia y absorbancia fueron realizados en una celda especialmente construida, que permite llevar a cabo procesos electroquímicos en simultáneo con medidas de fluorescencia o absorbancia (ver Figura II.1). Dicha celda será descrita en detalle cuando se presente la parte experimental de las medidas de fluorescencia. El electrodo de trabajo utilizado fue variable, dependiendo del tipo de determinación que se deseaba efectuar sobre el film. En el caso de las medidas de fluorescencia se utilizó tanto una lámina de platino como un electrodo rectangular de cuarzo con depósito de FTO (óxido de estaño dopado con fluor) en una de sus caras. Este último permite llevar a cabo tanto medidas de fluorescencia como de absorbancia de los *films* sintetizados en simultáneo con medidas electroquímicas, dada su alta conductividad eléctrica [Elangovan, 2005; Abd-Lefdil, 2007] y transparencia óptica [Abd-Lefdil, 2007; Rakehsani, 1998]. Los *films* de SnO<sub>2</sub> : F presentan, además, buena adhesión y alta resistencia a la degradación mecánica y química.

El electrodo de platino fue pulido con alúmina de sucesivamente menor tamaño de partícula hasta 0,05  $\mu$ m, lavado en un baño ultrasónico y enjuagado con agua ultrapura.

Antes de cada experimento fue sumergido en una mezcla sulfonítrica y enjuagado varias veces.

Para algunas medidas de absorbancia se utilizó como electrodo de trabajo uno semitransparente de oro, construido por evaporación de dicho metal sobre ventanas rectangulares de cuarzo, y para otras FTO. Por último, para el caso de las medidas de cronoamperometría, los *films* de PANI fueron sintetizados sobre el electrodo laminar de platino utilizado para las medidas de emisión de fluorescencia. Independientemente del electrodo de trabajo utilizado, se colocó un electrodo auxiliar de platino en un compartimiento separado por un vidrio poroso y el electrodo de referencia fue uno reversible de hidrógeno (ERH), también en la misma solución. Los potenciales fueron convertidos y se presentan en la escala del electrodo normal de hidrógeno (EEH).

La polimerización fue monitoreada a través de la carga total voltamétrica de reducción,  $q_{tot}$ , en el rango completo de potencial, y fue detenida a distintos valores de  $q_{tot}$ , para obtener *films* de distinto espesor. Luego de la polimerización, el electrodo de trabajo fue extraído de la celda y cuidadosamente enjuagado con agua de alta pureza. La celda fue llenada con ácido sulfúrico 1 M, y se llevaron a cabo voltametrías cíclicas entre 0,05 y 0,60 V, a  $0,025 \text{ V s}^{-1}$  para estabilizar el film formado, hecho que se evidencia por constancia en dos voltametrías sucesivas. La carga voltamétrica de reducción (desde EM a LE),  $q$ , en esas condiciones normalizada por el área del electrodo de trabajo ocupada por el film de PANI,  $A$ , fue registrada como una medida del espesor del film; aunque el espesor podría ser estimado a partir de  $Q = q/A$  utilizando medidas elipsométricas [Cruz, 1997], la relación entre ellos es dependiente de las condiciones de polimerización, entonces en esta tesis se reportará la carga por unidad de área,  $Q$ .

El protocolo arriba detallado se empleó en los estudios preliminares de las propiedades ópticas de PANI y POAN (Capítulo III), en el estudio de la emisión de fluorescencia de *films* de PANI en función del potencial aplicado (Capítulo IV) y en el estudio de la emisión de fluorescencia en función de la carga de *films* sintetizados de forma independiente (Capítulo V, sección 4.2). En el caso del estudio de la emisión de fluorescencia durante la polimerización de anilina (Capítulo V, sección 4.1), el

protocolo de síntesis y obtención de la carga voltamétrica de reducción fue levemente alterado, y se explicará en detalle en el capítulo correspondiente.

### II.2.3 *Síntesis electroquímica de POAN – Voltametría Cíclica*

La electrosíntesis de *o*-anisidina fue llevada a cabo por voltametría cíclica, de la misma forma que se electrosintetizó PANI (ver II.2.2). En este caso, se eligieron dos concentraciones diferentes de *o*-anisidina en la solución de polimerización. La primera, 0,1 M (también en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M), preparada a partir de 2,8 mL de *o*-anisidina ( $\delta = 1,092$  g/mL) y 13,9 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, llevando a 250 mL con agua MilliQ. La segunda solución empleada correspondió a una 30 mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, preparada a partir de 0,85 mL de *o*-anisidina y 13,9 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, llevando a 250 mL con agua MilliQ.

Los *films* de POAN sintetizados a partir de ambas soluciones de monómeros fueron caracterizados por espectroscopía de fluorescencia (Capítulo III).

### II.2.4 *Síntesis química de copolímeros de anilina y m-cloroanilina*

#### II.2.4.1 *Copolímeros en la forma sal*

La síntesis de los homopolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, como así también de los copolímeros, fue llevada a cabo a través del procedimiento habitual de oxidación con persulfato en medio ácido fuerte, siguiendo un nuevo protocolo informado recientemente [W<sup>aware</sup>, 2005].

Para ello se prepararon soluciones de ambos monómeros en distintas proporciones, pero de concentración total de monómeros 0,4 M, para obtener copolímeros de distinta composición. Se prepararon 250 mL de las distintas soluciones (concentración total de monómeros 0,4 M), todas en HCl 1 M.

Las proporciones elegidas se presentan en la Tabla II.1.

**Tabla II.1:** *Proporciones de anilina y m-cloroanilina de cada una de las soluciones preparadas para la copolimerización por vía química.*

Nº Solución	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>anilina</b>	1	100	10	5	1	1	1	0
<b>m-cloroanilina</b>	0	1	1	1	1	5	10	1

Como se comentó, se utilizó como agente oxidante una solución de persulfato de amonio. La concentración empleada fue 0,4 M, también en HCl 1 M, por lo que la relación monómeros : oxidante resultó ser 1 : 1.

Los pasos involucrados en la síntesis de los copolímeros comienza con la preparación de todas las soluciones. Todas estas debieron ser previamente enfriadas en baño de hielo y sal, hasta que su temperatura se encontró en el rango de 0-4°C. Las soluciones de monómeros fueron trasvasadas a erlenmeyers de 500 mL, y mantenidas en baño de hielo y sal. La solución de persulfato de amonio fue agregada a cada una de ellas, bajo agitación constante y estricto control de la temperatura, la cual debe permanecer en el rango de 0-4°C durante toda la polimerización. En el caso de las soluciones con alta proporción de anilina, al cabo de siete horas fue posible observar el precipitado característico color verde oscuro, producto de la copolimerización. En cambio, para aquellas soluciones donde la proporción de anilina era baja (y por lo tanto, la proporción de m-cloroanilina alta), fue necesario dejar un día entero la mezcla de reacción hasta observar una cantidad apreciable de copolímero, en este caso de color naranja/amarronado. Esta importante diferencia en el tiempo de reacción puede explicarse en base a la estructura de la m-cloroanilina con los sustituyentes Cl<sup>-</sup> en posición meta, que desactiva al anillo y la hace menos reactiva [Waware, 2005; Li, 2005; Athamale, 1997]. Una vez obtenidos cada uno de los copolímeros se procedió al filtrado al vacío, utilizando una bomba de agua, crisol filtrante y filtros de diámetro de poro de 0,2 µm. Se lavaron los precipitados con un pequeño volumen de HCl 1 M, para eliminar los reactivos sin reaccionar y los oligómeros de bajo peso molecular que se forman durante este tipo de polimerizaciones. Luego, los sólidos se lavaron con agua

destilada hasta que el pH de la solución de lavado resultó cercano al neutro. Por último se llevaron a estufa de vacío para su secado, a 40°C durante 24 horas.

### II.2.4.2 Copolímeros en la forma base

Se tomaron los copolímeros en la forma sal, y se los suspendió en una solución de amoníaco 1 M. Se mantuvieron en estas condiciones durante 24 horas, para luego filtrarlos al vacío y lavarlos con agua destilada, hasta que el pH de las aguas de lavado fue cercano al neutro. Por último se los llevó a la estufa de vacío para su secado, procediendo de la misma forma que para los copolímeros en la forma sal. Los sólidos secos así obtenidos fueron guardados para su posterior caracterización por análisis elemental y XPS, con el objetivo de conocer la composición de cada uno de los copolímeros sintetizados. Asimismo se realizaron medidas de espectroscopía IR y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN) para realizar una caracterización estructural de los mismos. Por último, se realizaron las mediciones espectroscópicas de fluorescencia y absorbancia UV-Visible.

### II.2.5 Síntesis electroquímica de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina

Para la síntesis electroquímica de estos copolímeros se eligió la técnica galvanostática [Athawale, 1997], ya que debido a la baja reactividad de la *m*-cloroanilina no fue posible sintetizarlos utilizando la técnica voltametría cíclica, como así tampoco la técnica potencioestática.

Se partió de soluciones de ambos monómeros en distintas proporciones (concentración final de monómeros = 0,1 M) en HCl 2 M. En todos estos casos, el electrodo de trabajo utilizado fue FTO (óxido de estaño dopado con fluor. Como electrodo de referencia se utilizó uno estándar de  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , y el contraelectrodo (electrodo auxiliar) fue una lámina de platino. Se utilizó un potenciostato Teq-03 bajo control computacional.



Las proporciones de monómeros utilizadas para la electropolimerización se presentan en la Tabla II.2.

***Tabla II.2:*** *Proporciones de anilina y m-cloroanilina de cada una de las soluciones preparadas para la copolimerización por vía electroquímica..*

Nº Solución	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>anilina</b>	1	1	1	1	5	10	50	100	1000	10000
<b>m-cloroanilina</b>	50	10	5	1	1	1	1	1	1	1

Asimismo se sintetizaron los homopolímeros, también por vía galvanostática y bajo las mismas condiciones que los copolímeros. Las condiciones de la electrosíntesis galvanostática fueron las siguientes:

- 1) 10 minutos a 3 mA.
- 2) Lavado del electrodo de trabajo con agua ultrapura, para eliminar restos de copolímero que no haya quedado adherido al electrodo.
- 3) 10 minutos a 3 mA.
- 4) Repetición del paso 2.

Así fueron sintetizados todos los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, de tal manera de obtener *films* de espesores similares, independientemente de la proporción de monómeros en cada uno de ellos.

Una vez obtenidos los *films* se procedió a su caracterización a través de medidas ópticas de absorbancia y fluorescencia UV-Visible, experiencias que serán detalladas en las secciones siguientes de este capítulo.

### II.3 Fluorescencia de Polímeros de Arilaminas

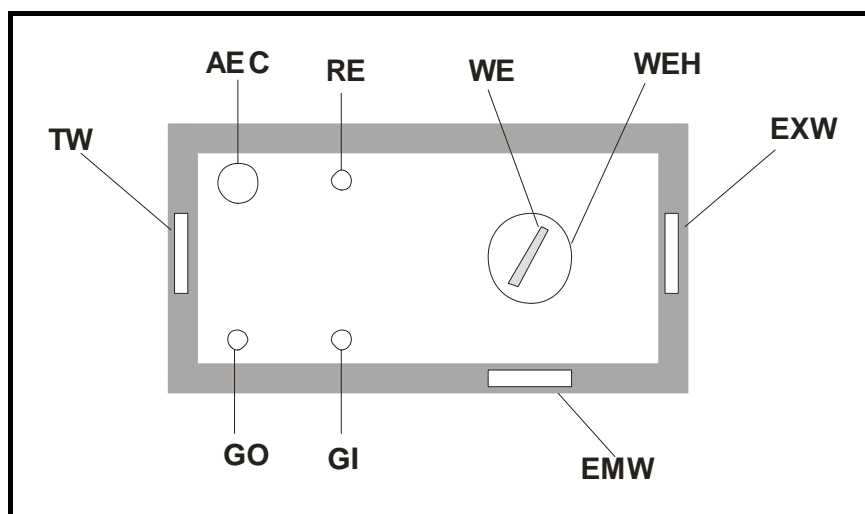
En esta sección se describirán los aspectos generales de las mediciones de la intensidad de fluorescencia de polímeros de arilaminas. Cuando se presenten los resultados obtenidos se detallarán las condiciones particulares para cada sistema estudiado.

Todas las medidas fluorimétricas fueron realizadas utilizando un espectrofluorómetro estacionario PTI Quantamaster, ubicado en el Depto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física – FCEN – UBA.

Las longitudes de onda de excitación,  $\lambda_0$ , y emisión,  $\lambda_e$ , fueron ajustadas en cada caso, dependiendo del tipo de sistema estudiado. Es por ello que esos detalles se enunciarán cuando se presenten cada uno de los resultados.

Para las medidas en solución se utilizó una cubeta de fluorescencia (cuatro caras ópticas), mientras que para las medidas de *films* se utilizó una celda especialmente diseñada para esta tesis, que permite llevar a cabo medidas ópticas en simultáneo con medidas electroquímicas.

En la Figura II.1 se presenta un esquema en vista superior de dicha celda:



**Figura II.1:** Esquema en vista superior de la celda utilizada para medidas electroquímicas y ópticas.

En esta figura, WE corresponde al electrodo de trabajo, que como ya se comentó puede ser platino o FTO; WEH corresponde al soporte del electrodo de trabajo, el cual permite que el mismo sea rotado para cambiar su orientación con respecto al haz de excitación; AEC es el compartimiento para el contraelectrodo o electrodo auxiliar; RE corresponde al electrodo de referencia; EXW es la ventana de cuarzo para el haz de

excitación; EMW la ventana para el haz de emisión y TW la ventana para el haz transmitido (en el caso de querer efectuar medidas de absorbancia).

En el caso de las medidas de *films* poliméricos, el ángulo de incidencia fue fijado en 30° para evitar la reflexión directa del haz de excitación en el fotomultiplicador.

### II.4 Absorbancia de polímeros de arilaminas

Para las medidas de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro arreglo de diodos Hewlett-Packard 8453, con control computacional.

Para las experiencias en solución se utilizó una cubeta de absorción, mientras que para las medidas sobre *films* se empleó la misma celda que ha sido descrita en la sección de fluorescencia (Figura II.1).

En el caso de *films*, los mismos fueron electropolimerizados sobre electrodos semitransparentes de oro o bien sobre FTO. Los electrodos semitransparentes de oro fueron fabricados por depósito de oro, a través de la evaporación de dicho metal sobre ventanas de cuarzo, logrando *films* de aproximadamente 40 nm de espesor.

Los espectros de absorbancia de los electrodos empleados (oro y FTO) fueron registrados en el rango de 300 a 600 nm. Asimismo, este fue el rango seleccionado para los *films* poliméricos y para las medidas en solución.

En las experiencias con *films* poliméricos, la absorbancia de los *films* de oro o FTO fue sustraída de la absorbancia total medida.

### II.5 Cronoamperometría de *films* de PANI soportados sobre platino

Las medidas de cronoamperometría de *films* de PANI electropolimerizados por voltametría cíclica (ver sección IV.3.6) fueron realizadas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a diferentes potenciales aplicados entre 0,1 y 0,6 V. Al comienzo de cada experimento (es decir, para cada film de PANI), el potencial fue mantenido en el límite catódico (0,1 V) hasta que el film de polímero estaba completamente reducido y relajado, como está descrito

por Rodríguez Presa y colaboradores [Rodríguez Presa, 2000]. Esto se evidencia por una corriente cercana a cero y constante en el tiempo. Luego, se varió el potencial en pasos crecientes de 0,1 V hasta 0,6 V, y posteriormente en pasos decrecientes hasta el límite catódico. En cada caso, los transitorios de corriente fueron registrados hasta alcanzar un valor estacionario, cercano a cero (15-20 minutos, aproximadamente, dependiendo del espesor del film polimérico). Los valores de carga a cada potencial fueron obtenidos integrando y acumulando los transitorios de corriente.

### **II.6 Microanálisis de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina obtenidos por síntesis química**

El microanálisis de C, H, N y S de los homo y copolímeros en sus formas base oxidadas fue realizado por terceros en un equipo Carlos Erba EA 1108, situado en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). Según el protocolo de análisis, se utilizó sulfanilamida como sustancia patrón, y BBOT y CEDFNI como sustancias para el ensayo de control. Para el análisis se produce la combustión de la muestra en un tubo reactor donde es transformada a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. La separación de los gases se realiza por cromatografía gaseosa con columna de porapac de longitud variable y para la detección se utiliza un detector de conductividad térmica. El método requiere una calibración previa con sustancia patrón de composición conocida.

### **II.7 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS) de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina obtenidos por síntesis química**

Las medidas de XPS fueron realizadas en un espectrómetro Specs Sage 150 equipado con una fuente de rayos X con ánodo dual Mg/Al y un analizador de energía de electrones hemiesférico. Los espectros fueron registrados utilizando una fuente monocromática Mg K $\alpha$  (1253,6 eV), con un ángulo de detección de 90°.

Las energías de unión están referidas a la energía del pico de C 1s (285 eV); esto se hace para compensar efectos de carga de la superficie.

Las muestras fueron preparadas a partir de los sólidos de cada uno de los copolímeros y homopolímeros sintetizados por vía química en su forma base oxidada. El soporte elegido fue un disco metálico de aproximadamente 1 cm de diámetro, y sobre una de sus caras se pegó una cinta de carbono bifásica. Luego, se dispersó sobre ella el sólido, hasta formar una fina capa del mismo. En el caso del homopolímero de anilina su medición es necesaria ya que dicha muestra no debería contener cloro, por lo que es considerada una referencia para las determinaciones.

### **II.8 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina obtenidos por síntesis química**

Las medidas de espectroscopia infrarroja fueron realizadas en un equipo Nicolet 8700, en el rango 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cada muestra fue preparada dispersando 0,5 mg del polímero/copolímero sintetizado por vía química (en su forma base oxidada) en 150 mg de KBr. Para cada muestra se acumularon 32 espectros.

### **II.9 Resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ ( $^1\text{H}$ -RMN) de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina obtenidos por síntesis química**

Se efectuaron mediciones de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN) de soluciones del homopolímero de *m*-cloroanilina y del copolímero formado a partir de una solución anilina 1 : *m*-cloroanilina 10 (ambos en su forma base oxidada), en DMSO- $\text{d}_6$  (dimetil sulfóxido) deuterado. Las mediciones se realizaron en un equipo Bruker Avance II multinuclear de 500 MHz, perteneciente a la Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a la Química Orgánica (UMYMFOR), de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA.

## Capítulo III

Estudios preliminares de la  
fotoluminiscencia de polianilina (PANI)  
y poli-*o*-anisidina (POAN) en solución y  
en *films* sobre platino.

## Capítulo III

Estudios preliminares de la fotoluminiscencia de polianilina (PANI) y poli-*o*-anisidina (POAN) en solución y en *films* sobre platino.

### *III.1 Detalles experimentales*

#### *III.1.1 Medidas en solución*

Se utilizaron los sólidos de ambos polímeros en su forma base oxidada (esmeraldina base), sintetizados siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo II. Se tomaron unos pocos miligramos y se los disolvieron en N-metilpirrolidinona (NMP), hasta lograr una solución levemente azulada.

Para las mediciones de emisión de fluorescencia se seleccionó  $\lambda_0 = 310$  nm y  $\lambda_e = 330$ -600 nm, con intervalo de medición de 1 nm. Una vez registrados dichos espectros se agregó a ambas soluciones hidroxilamina, con el fin de convertir a los polímeros a su forma más reducida, conocida como leucoesmeraldina. Dicha transformación se evidencia por una decoloración de las soluciones hasta un tono azul-verdoso claro. Luego se registraron los espectros de emisión de las formas reducidas, en el mismo intervalo de longitudes de onda.

Asimismo, fueron registrados los espectros de absorbancia UV-Visible de ambas soluciones de polímeros en ambos estados de oxidación (de 300 a 600 nm), con el objetivo de realizar una caracterización óptica en solución y calcular los rendimientos cuánticos de fluorescencia, para lo cual es necesario conocer la absorbancia de las soluciones a la longitud de onda de excitación (310 nm).

Se utilizó como referencia una solución de antraceno en etanol, cuyo rendimiento cuántico es conocido. Se registró la absorbancia de dicha solución también a 310 nm, y el espectro de emisión de 330 a 600 nm.

### III.1.2 Medidas sobre platino

Los *films* de diferente espesor de PANI y POAN (controlado a partir de la carga voltamétrica de reducción por unidad de área,  $Q_{tot}$ ) fueron obtenidos a partir de la técnica electroquímica de voltametría cíclica, tal cual se detalla en el Capítulo II (Parte Experimental). Para las medidas de emisión de fluorescencia, el electrodo de trabajo fue una lámina rectangular de platino, mientras que para las medidas de absorbancia UV-Visible se utilizó un electrodo de cuarzo con una fina capa de oro (de aproximadamente 40 nm) depositada en una de sus caras.

Los espectros de emisión de fluorescencia fueron registrados en el rango de 350 a 600 nm, seleccionando una longitud de onda de excitación de 310 nm, aumentando el potencial aplicado, entre 0,1 y 0,6 V y para valores de carga (medida entre 0,6 y 0,1 V)  $Q$ , entre 5 y 40 mC cm<sup>-2</sup>. A cada potencial aplicado, el espectro de emisión fue registrado cuando la corriente fue menor a 1  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. El tiempo requerido fue de 15-20 minutos, dependiendo del espesor (carga) del film. Para registrar los espectros de las formas leucoesmeraldina base (LB) y esmeraldina base (EB), el film fue extraído de la celda a 0,1 V y 0,6 V, respectivamente luego del tiempo de espera (15-20 minutos), y fue sumergido en una solución de NH<sub>3</sub> 1 M. Además, la respuesta del platino desnudo también fue registrada.

## III.2 Resultados

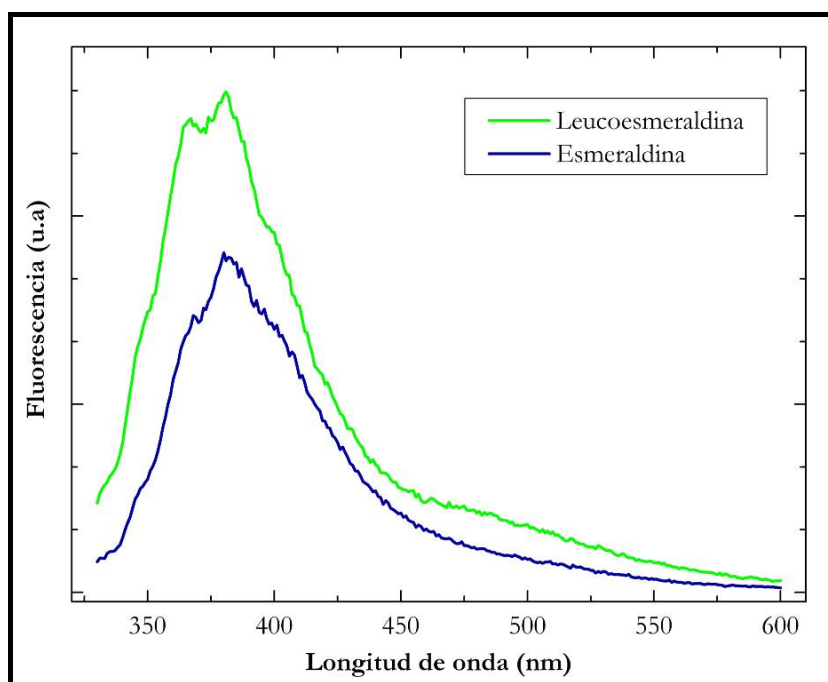
### III.2.1 PANI en solución de NMP

#### III.2.1.1 Espectros de emisión de fluorescencia

En la Figura III.1 se presentan los espectros de emisión de PANI base en solución de NMP, en ambos estados de oxidación, leucoesmeraldina y esmeraldina (referencias dentro de la figura).



El espectro de fluorescencia leucoesmeraldina base (LB) en solución de NMP muestra un máximo de emisión a una longitud de onda  $\lambda_{\text{máx}} \cong 384$  nm. Este resultado es similar al publicado por MacDiarmid y colaboradores [Shimano, 2001; Thorne, 1992], quienes reportaron un espectro de fotoluminiscencia de PANI en NMP (leucoesmeraldina base) con  $\lambda_{\text{máx}} = 408$  nm [Shimano, 2001] y  $\lambda_{\text{máx}} = 420$  nm [Thorne, 1992].



**Figura III.1:** Espectros de Fluorescencia de PANI base en solución de NMP. Referencias dentro de la figura.

En la Figura III.1 se observa, además, que la forma esmeraldina base (EB) correspondiente muestra un máximo en la misma posición, pero con una intensidad un poco menor. En general se ha encontrado una intensidad de emisión reducida en el estado esmeraldina base [Thorne, 1992]. En ese mismo trabajo se dedujo que las unidades bencenoideas muestran emisión de fluorescencia, mientras que las unidades quinoideas no presentan fluorescencia observable. Además, los autores plantearon que puede ocurrir una migración de energía intracadenas, permitiendo a las unidades quinoideas actuar como trampas de excitación y, de esta manera, desactivar la fotoluminiscencia. Entonces, se postuló que la fluorescencia de PANI es causada por

los grupos benceno/amino (reducidos) y es desactivada cuando dicho grupo está adyacente a uno quinona/imina (oxidado).

En base a la Figura III. 1, donde se observa fluorescencia en el estado esmeraldina base, se propone que la diferencia en intensidad de fluorescencia entre la forma LB y EB puede atribuirse al diferente comportamiento de emisión de las unidades tipo benzenoideas con respecto a las quinoideas [Thorne, 1992].

### III.2.1.2 Rendimiento cuántico de fluorescencia en solución de NMP

Para calcular el rendimiento cuántico de fluorescencia de PANI en solución fue necesaria la elección de un estándar de fluorescencia adecuado. Para ello se seleccionó una solución de antraceno en etanol, cuyo rendimiento cuántico es conocido,  $\phi_{AN} = 0,29$  [Guilbault, 1990]. La elección del antraceno está en relación con los experimentos del Capítulo V, donde se presentan los resultados de fluorescencia de *films* de PANI sobre platino.

Se midieron tanto el espectro de emisión de fluorescencia como el de absorbancia de una solución de antraceno  $10^{-4}$  M en etanol absoluto. Asimismo se registró el espectro de absorbancia de PANI base en solución de NMP en ambos estados de oxidación (leucoesmeraldina y esmeraldina).

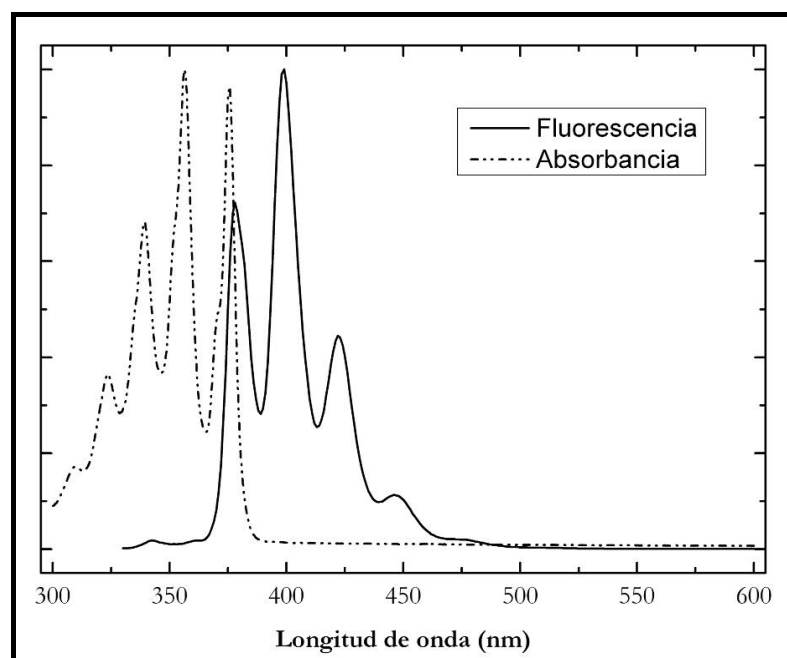
En la Figura III.2 se presentan los espectros de absorbancia y de emisión de fluorescencia para la solución de antraceno en etanol, los cuales responden a las características descritas en literatura [Guilbault, 1990].

Entonces, para calcular el rendimiento cuántico de fluorescencia de PANI en ambos estados de oxidación, se utilizó la ecuación (III.1) [Guilbault, 1990]:

$$\phi_{PANI} = \phi_{AN} \times \frac{\int I_{f,PANI} d\lambda}{\int I_{f,AN} d\lambda} \times \frac{(1 - 10^{-A_{AN}})}{(1 - 10^{-A_{PANI}})} \quad (III.1)$$

Donde  $\phi$  corresponde a los rendimientos cuánticos correspondientes, PANI y AN = antraceno en etanol,  $A$  se refiere a las absorbancias de ambas soluciones a la longitud de onda de excitación utilizada para las medidas de fluorescencia (310 nm) e  $I_f$  corresponde a la intensidad de emisión de fluorescencia, también para ambos compuestos.

Cabe mencionar que fue posible utilizar la ecuación (III.1) dado que la absorbancia de todas las soluciones preparadas resultó lo suficientemente baja como para despreciar procesos de reabsorción y reemisión.



**Figura III.2:** Espectros de absorción ( $\cdots$ ) y de emisión de fluorescencia ( $—$ ) de una solución de antraceno  $10^{-4}$  M en etanol absoluto.

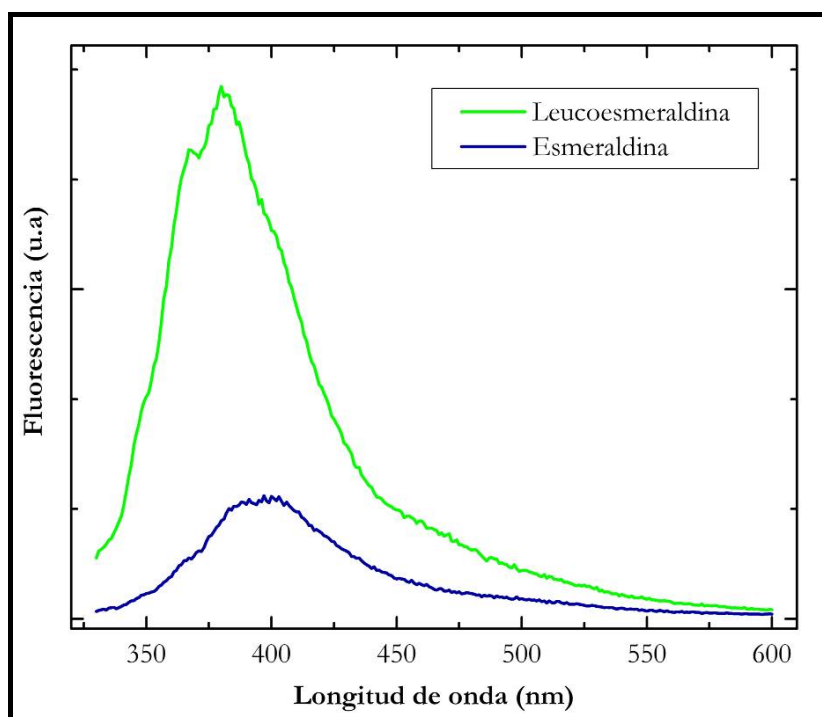
Entonces, el rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\phi$ , de PANI en solución fue obtenido integrando los espectros de emisión mostrados en la Figura III.1 y el de antraceno en etanol de la Figura III.2 y midiendo las absorbancias correspondientes a  $\lambda_0$ . Se encontró que  $\phi_{LB} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  y para la forma EB,  $\phi_{EB} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ .

Un rendimiento cuántico bajo es típico de compuestos con anillos aromáticos simples.

### III.2.2 POAN en solución de NMP

#### III.2.2.1 Espectros de fluorescencia de POAN

En la Figura III.3 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia de POAN base en solución, tanto para el estado leucoesmeraldina (reducido) como para esmeraldina (parcialmente oxidado):



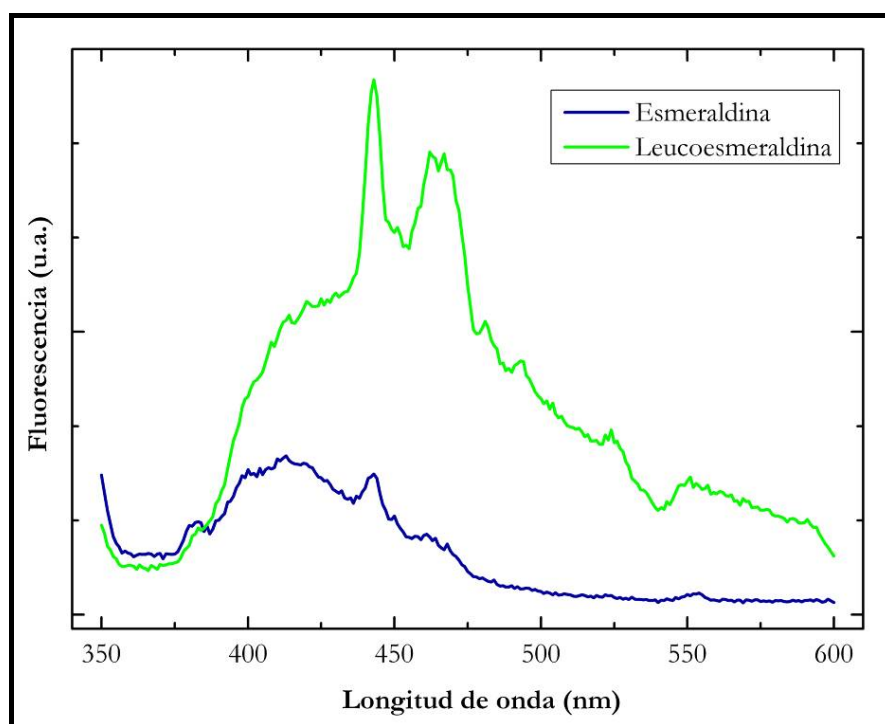
**Figura III.3:** Espectros de emisión de fluorescencia de POAN en solución de NMP. Referencias dentro de la figura.

Al igual que en el caso de PANI en solución, se observa que la intensidad de emisión para la forma esmeraldina es menor que para leucoesmeraldina, pero en el caso de POAN esta diferencia es mucho más notoria. Por otro lado, en el estado leucoesmeraldina el máximo de emisión se encuentra a aproximadamente 380 nm, mientras que para la forma esmeraldina el máximo está levemente corrido hacia el rojo, a 395 nm. Al igual que en PANI, fueron determinados los rendimientos cuánticos de fluorescencia de ambas formas, a partir de la ecuación (III.1). La POAN presenta rendimiento cuántico superior a PANI, con  $\phi_{LB} = 9,9 \cdot 10^{-3}$  y  $\phi_{EB} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ .

### III.2.3 PANI en forma de film sobre platino

#### III.2.3.1 Espectros de fluorescencia de las formas base, leucoesmeraldina y esmeraldina

En la Figura III.4 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia de *films* de PANI en su formas base, en ambos estados de oxidación (leucoesmeraldina y esmeraldina). Como puede observarse, dichos espectros muestran características distintivas.



**Figura III.4:** Espectros de emisión de fluorescencia de PANI base en forma de film. Referencias dentro de la figura.

Primero, se observa un número de picos en el tope de la banda de emisión, presentes también cuando la superficie metálica desnuda está situada en la celda. Se encontró que esos picos se desplazan cuando la longitud de onda de excitación,  $\lambda_0$ , es modificada, manteniéndose un corrimiento de Stokes constante. Entonces dichos picos son atribuidos a dispersión Raman desde la superficie metálica.

Segundo, los espectros están notablemente corridos a mayores longitudes de onda con respecto a los respectivos espectros en solución (ver Figura III.1), presentando una intensidad máxima a 412 nm en la forma EB y alrededor de 450 nm para la forma LB. Este hecho puede ser atribuido a un número de razones relacionadas con el cambio de estado de solución a film sólido, como cambios en la polaridad del medio y enlace de hidrógeno entre cadenas [Wehry, 1990], o bien a cambios en la geometría de la cadena que alteran la conjugación y provocan una emisión a menor energía. También puede ser atribuido al grado de hidratación de las moléculas de polímero en el film, de acuerdo a lo observado por MacDiarmid y colaboradores [Shimano, 2001].

Finalmente, el espectro de EB en film tiene mucha menor intensidad que la forma LB. Esta diferencia se explica a partir de que la forma base oxidada de PANI presenta una banda de absorción que comienza cerca de 450 nm.

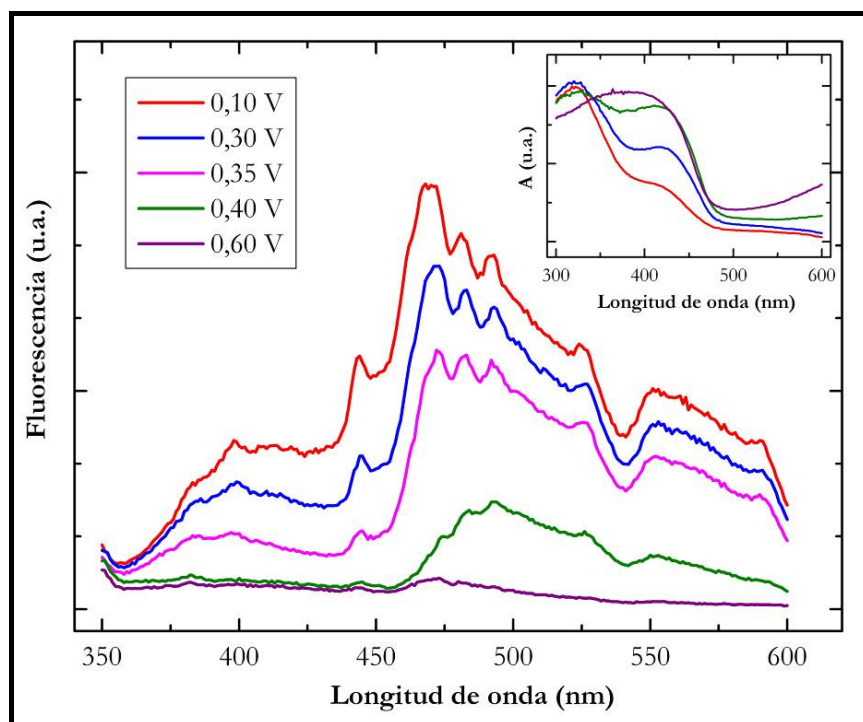
También, al igual que en el caso de las medidas en solución de NMP, no puede ser descartada la presencia de conductividad residual en el estado esmeraldina (aún en la forma base).

### III.2.3.2 *Espectros de fluorescencia de las formas sal en función del potencial aplicado*

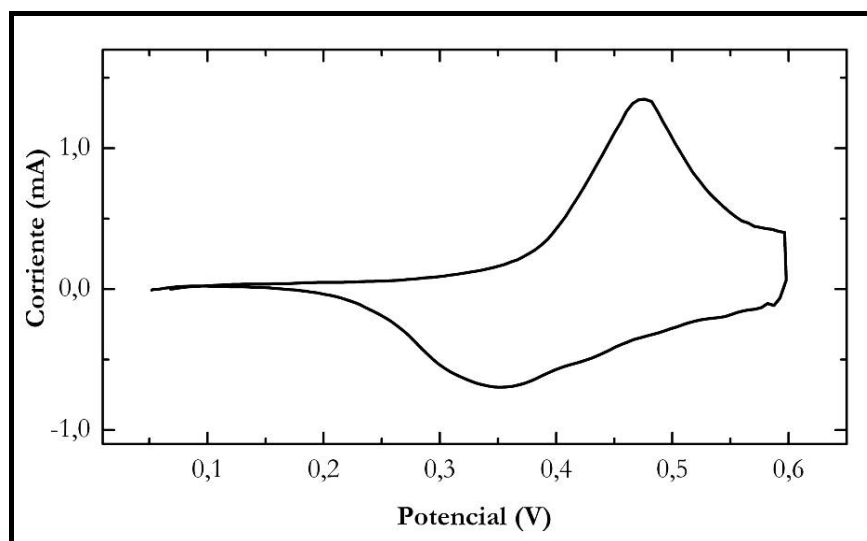
La Figura III.5 muestra los espectros de intensidad de emisión de fluorescencia de un film de PANI en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M sobre platino y a diferentes potenciales aplicados, junto con los espectros de absorbancia para otro film de PANI sobre un electrodo de película delgada de oro, también en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M (gráfico insertado en la figura).

Se observa un decaimiento en la intensidad de emisión a medida que el film del polímero es oxidado, como fue previamente publicado y atribuido a la desactivación (*quenching*) por portadores de carga [Son, 1989].

Para analizar los cambios de la fluorescencia con el potencial aplicado, en la Figura III.6 se presenta un voltograma cíclico de un film de PANI sobre platino, a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura III.5:** Espectros de emisión de fluorescencia de un film de PANI ( $40 \text{ mC cm}^{-2}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M sobre platino a distintos potenciales aplicados ( $\lambda_0 = 310 \text{ nm}$ ). Gráfico insertado: espectros de absorbancia de un film de PANI ( $12 \text{ mC cm}^{-2}$ ) sobre oro a distintos potenciales aplicados. Referencias del potencial aplicado, dentro de la figura.



**Figura III.6:** Voltograma cíclico de film de PANI ( $40 \text{ mC cm}^{-2}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como puede observarse en la Figura III.5, el decaimiento en la intensidad de emisión es más marcado entre 0,35 y 0,40 V, justamente en el comienzo del pico de oxidación de

PANI, de leucoesmeraldina a esmeraldina (ver Figura III.6). Todo esto indica que la oxidación incipiente causa una significativa desactivación de la emisión de fluorescencia. Como ha sido previamente discutido por Son y colaboradores [Son, 1989], una posible explicación de la desactivación es que sea debida a una movilidad efectiva del centro de *quenching* (unidad oxidada), del centro de fluorescencia, o de ambos. Los espectros de absorción (gráfico insertado en la Figura III.5) muestran las bandas de absorción características de PANI, coincidentes con lo informado en literatura [Stilwell, 1989; Fujita, 1992].

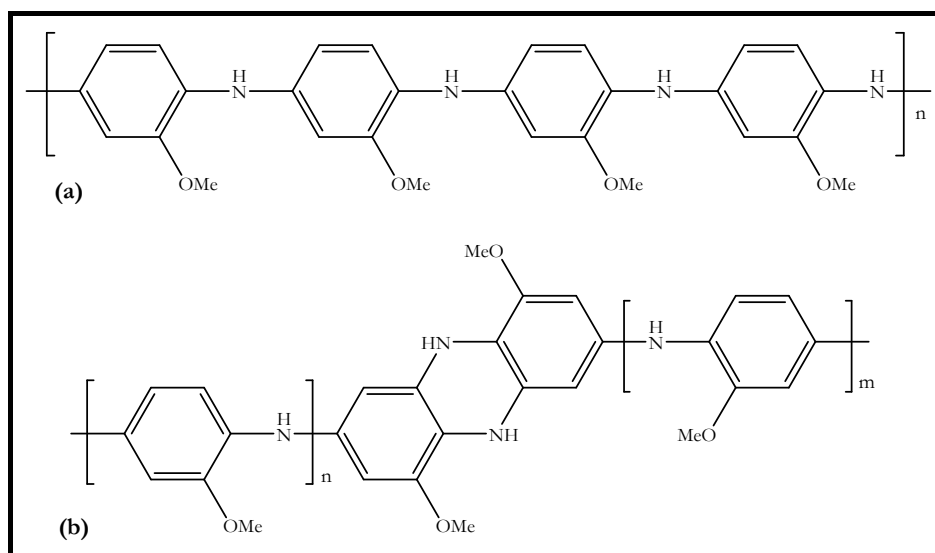
En el rango de potenciales estudiado aquí, PANI muestra una mínima absorbancia a 500 nm, entonces la dependencia de la emisión de fluorescencia con el potencial y el espesor es estudiada a esta longitud de onda, ya que el fenómeno de reabsorción de la emisión de fluorescencia resulta despreciable. Asimismo, dado el bajo rendimiento cuántico también puede despreciarse la reemisión.

### III.2.4 POAN en forma de film sobre platino

La poli-*o*-anisidina (POAN) ha sido estudiada por distintos autores [Gazotti, 1996(a); Gazotti, 1996(b); Gazotti, 1997; Viva, 1999; Viva, 2002]. Ha sido encontrado recientemente [Viva, 1999; Viva, 2002] que sus propiedades dependen de la concentración de monómero en la solución de polimerización. Cuando la concentración de monómero es relativamente alta (mayor que 100 mM), el polímero obtenido es similar a PANI, pero su voltagrama muestra un pico intermedio, el cuál se hace más importante a medida que la concentración de monómero disminuye. Para concentraciones menores a 30 mM, el polímero se vuelve altamente resistivo a todos los potenciales y no muestra el cambio aislante/conductor. De esta manera, se comporta como un polímero redox no conductor, como el poli-2-aminofenol.

Estos resultados fueron interpretados en términos de diferentes estructuras químicas, las cuales se presentan en la Figura III.7.





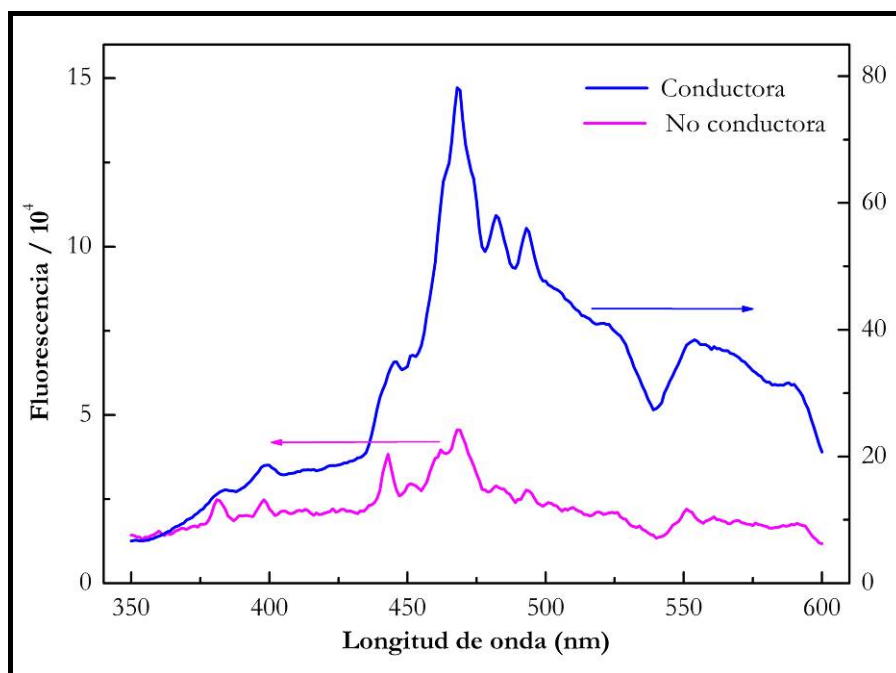
**Figura III.7:** Estructuras propuestas para las diferentes formas de POAN. (a) Forma conductora; (b) Forma no conductora.

La mostrada en (a) corresponde a la forma conductora, y es esencialmente idéntica a PANI. La estructura (b), por otro lado, contiene unidades tipo fenazina, las cuales son las responsables de la disminución en la conductividad del estado oxidado. Esas unidades aparecen cuando la concentración del monómero decrece: a menor concentración, mayor la proporción de unidades tipo fenazina.

#### III.2.4.1 Espectros de fluorescencia de POAN conductora y no conductora

La Figura III.8 compara los espectros de emisión de fluorescencia de la forma conductora de POAN con la forma redox (no conductora) del mismo polímero. Ambas fueron registradas a  $E = 0,1$  V, esto es en el estado reducido (leucoesmeraldina). La forma conductora (similar a la de PANI) fue obtenida a través de la polimerización por voltametría cíclica de una solución de *o*-anisidina 0,1 M en  $H_2SO_4$  1 M, mientras que la forma no conductora a partir de una solución de monómero 30 mM, también en  $H_2SO_4$  1 M.

La forma conductora muestra una emisión comparable a la de PANI, mientras que la forma redox presenta mucho menor intensidad de fluorescencia (notar las diferentes escalas).



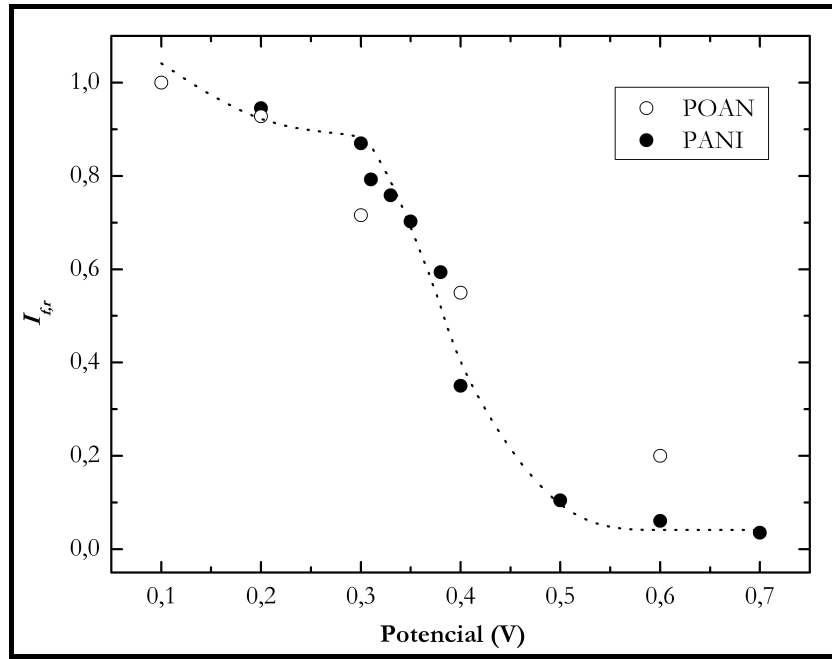
**Figura III.8:** Espectros de emisión de films de POAN sobre platino en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, ambos en el estado reducido ( $E = 0,1 \text{ V}$ ), con  $\lambda_0 = 310 \text{ nm}$ . Forma conductora:  $Q = 23 \text{ mC cm}^{-2}$ ; Forma no conductora:  $Q = 13 \text{ mC cm}^{-2}$ . Referencias dentro de la figura.

Se encuentra publicado que la fenazina presenta muy bajo rendimiento cuántico de fluorescencia [Nickel, 1991]. Dado que la forma no conductora de POAN está compuesta por este tipo de unidades, el decaimiento en la emisión de fluorescencia puede ser satisfactoriamente interpretado y concuerda con las diferentes estructuras moleculares de ambas formas, presentadas en la Figura III.7 [Viva, 1999; Viva, 2002].

### III.2.5 Dependencia de la Intensidad de Fluorescencia con el potencial

La Figura III.9 presenta la intensidad de fluorescencia relativa,  $I_{fr}(E) = I_f(E) / I_f(E_1)$  como función del potencial de electrodo,  $E$ , y a una longitud de onda de emisión de 500 nm para PANI y para la forma conductora de POAN. Aquí,  $E_1$  es el potencial límite catódico, 0,1 V, donde la fluorescencia está en un máximo.

Se observa una desactivación de la emisión de fluorescencia a medida que el polímero es oxidado, tanto para PANI como para POAN.



**Figura III.9:** Intensidad de fluorescencia relativa ( $I_{f,r}$ ) como función del potencial de electrodo para PANI ( $40 \text{ mC cm}^{-2}$ ) y POAN ( $23 \text{ mC cm}^{-2}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M ( $\lambda_0 = 310 \text{ nm}$ ;  $\lambda_e = 500 \text{ nm}$ ). (·····) Ajuste para PANI por el modelo de Son, ecuación (III.2). Referencias dentro de la figura.

Siguiendo a Son y colaboradores [Son, 1989], este comportamiento se puede modelar utilizando la siguiente ecuación:

$$I_{f,r} = (1 - f n_c) \exp\left(-\frac{f(n_e - n_c)}{1 - f n_c}\right) + I_0 \quad (\text{III.2})$$

Aquí, se asume que la cadena del polímero está compuesta por  $N$  sitios o unidades, consideradas tanto como centros redox y de luminiscencia;  $f$  es la fracción de los  $N$  sitios que están ocupados por portadores de carga (oxidados),  $n_c$  es el número de sitios ocupados por cada portador de carga,  $n_e$  es el tamaño efectivo del portador de carga debido a su movilidad (o la movilidad de los centros luminiscentes excitados) e  $I_0$  es una emisión residual, no reportada en [Son, 1989].

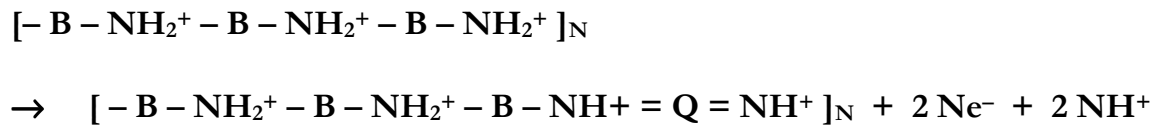
En los experimentos informados aquí, se observó una emisión de fluorescencia residual aún cuando el polímero estaba en su estado completamente conductor (esmeraldina sal).

Si la fracción  $f$  de sitios ocupados es igualada a la fracción de polímero oxidado a cada potencial, a través de la ecuación (III.3):

$$f = \frac{Q(E)}{Q_c} \quad (III.3)$$

donde  $Q(E)$  es la carga a un potencial  $E$  y  $Q_c$  la carga total bajo el pico catódico, los datos de la Figura III.9 pueden ser ajustados a la ecuación (III.2), con  $n_c = 0,5$ ,  $n_e = 12$  e  $I_0 = 0,04$ . Debe notarse que el ajuste no resultó muy sensible al valor de  $n_c$ , entonces este valor tiene una incerteza relativamente grande.

Estos resultados pueden ser racionalizados si un sitio en el modelo de Son y colaboradores es identificado con una unidad redox de cuatro monómeros en polímeros de arilaminas, de acuerdo al conocido proceso de oxidación (asumiendo una PANI completamente protonada) desde leucoesmeraldina sal (LS) hasta esmerladina sal (ES):



donde  $-NH_2^+$  representa a los grupos amino protonados,  $-NH^+=$  a los grupos imino protonados, B representa a los anillos bencenoideos, Q a los anillos quinoideos y N el número de unidades de cuatro monómeros que forman la cadena polimérica. La oxidación a la forma ES involucra la transformación de la mitad de cada unidad, porque se forma una unidad quinoidea (mientras que la oxidación completa a pernigranilina deja dos unidades quinoideas por unidad), consistente con el valor de  $n_c$  encontrado. El resultado para  $n_e$ , por otro lado, puede ser interpretado como que en una cadena parcialmente oxidada, un grupo quinoideo está deslocalizado, con un rango efectivo de alrededor de 12 unidades redox, o 48 unidades monoméricas.

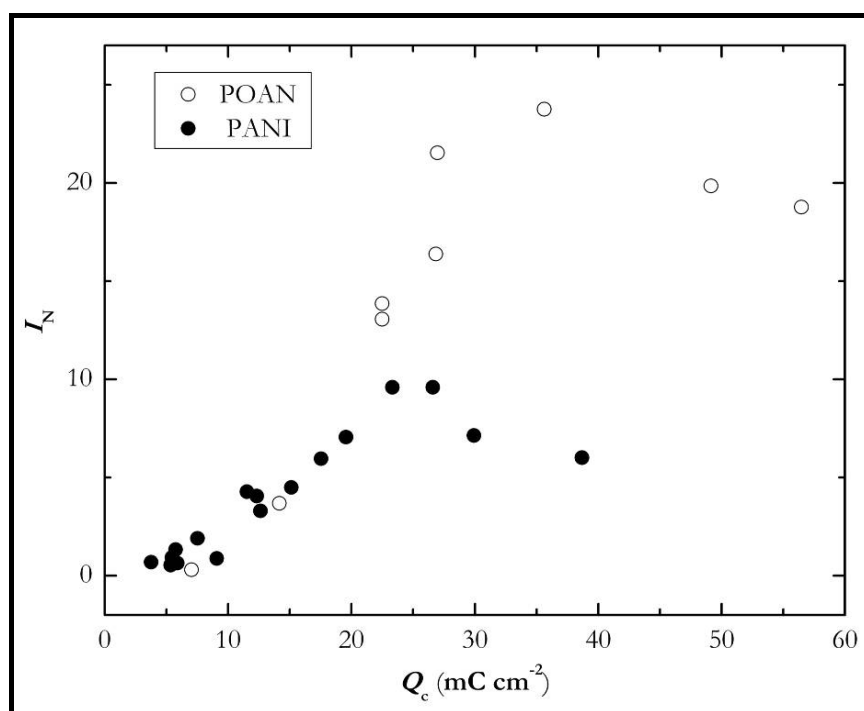
Esto también estaría relacionado con la dependencia con el espesor, como sigue.

### III.2.6 Dependencia de la intensidad de fluorescencia con la carga (espesor) del film

Para comparar más detalladamente los resultados de diferentes experimentos, en lo siguiente la intensidad de fluorescencia a la longitud de onda seleccionada,  $\lambda_{\text{sel}} = 500$  nm ha sido normalizada, según la ecuación (III.4):

$$I_N = \frac{I_f(\lambda_{\text{sel}}) - I_f(\lambda_{\text{min}})}{I_f(\lambda_{\text{min}})} \quad (\text{III.4})$$

donde  $\lambda_{\text{min}}$  es la longitud de onda del mínimo de emisión, la cual fue 352 nm. La Figura III.10 muestra la dependencia de  $I_N$  con la carga bajo el pico catódico,  $Q_c$ , para PANI y POAN en el estado reducido ( $E = 0,1$  V).



**Figura III.10:** Intensidad de fluorescencia normalizada ( $I_N$ ) como función de la carga catódica del film, en el estado reducido ( $E = 0,1$  V), para PANI y POAN en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M ( $\lambda_0 = 310$  nm ;  $\lambda_e = 500$  nm).

Se observan varias características. Primero, para cargas bajas no se detecta fluorescencia, y luego la emisión comienza a crecer de un modo aproximadamente

lineal. Esto indica que la superficie metálica desactiva la fluorescencia y es necesario un espesor mínimo crítico para observar emisión desde el film. Asumiendo linealidad, la parte creciente del gráfico de  $I_N$  en función de  $Q_c$  extrapola a intensidad cero alrededor de  $3,5 \text{ mC cm}^{-2}$ . Es difícil obtener con precisión el espesor del film a partir de la carga, porque la relación depende de las condiciones experimentales [Cruz, 1997]. De acuerdo a los resultados de Cruz y Ticianelli, el espesor de un film de PANI de  $3,5 \text{ mC cm}^{-2}$  en las condiciones de preparación empleadas aquí puede ser estimado en aproximadamente  $35 \text{ nm}$ ; esto es, el *quenching* metálico es efectivo hasta esta distancia. Esto sugeriría un efecto desactivador del metal con un alcance de ese orden; sin embargo, como se discute en el Capítulo V, la explicación es de naturaleza diferente.

Otra característica observada en la Figura III.10 es que la curva para POAN alcanza mayores valores de  $I_N$  que PANI. Esto está de acuerdo con que POAN presenta un rendimiento cuántico de fluorescencia mayor que PANI. Para ambos polímeros se observa un máximo de  $I_N$ , y luego de dicho máximo, las curvas muestran un decaimiento lento, sugiriendo la presencia de un límite asintótico. El decaimiento (y, consecuentemente, la presencia de un máximo) es atribuido a la atenuación del haz de excitación reflejado sobre la superficie metálica. Considerando, por simplicidad, un elemento de volumen del film en la interfase polímero/solución, ese elemento puede ser excitado por dos haces de luz: uno que proviene directamente de la fuente y el otro después de la reflexión sobre la superficie metálica. Este último haz será atenuado a lo largo de su camino dentro del film; cuánto más grueso el film, mayor la atenuación. Entonces, la emisión total decrecerá exponencialmente aumentando el espesor, y el límite asintótico es la emisión debida solamente a la excitación directa.

### III.3 Conclusiones del capítulo

Las siguientes conclusiones se deducen a partir de los resultados presentados en este capítulo:

1. La intensidad de emisión de fluorescencia de *films* de polímeros de aril aminas sobre superficies metálicas en el estado reducido muestra, para espesores bajos,

desactivación de la emisión de fluorescencia. Luego de un espesor crítico, la emisión crece rápidamente, luego alcanza un máximo y finalmente decae hacia un valor límite. El decaimiento puede ser interpretado como debido a la atenuación del haz de excitación reflejado sobre la superficie metálica.

2. La dependencia de la emisión con el potencial es consistente con el *quenching* de la fluorescencia dado por los centros quinoideos deslocalizados (portadores de carga) a medida que el polímero es oxidado desde leucoesmeraldina a esmeraldina.
3. Sin embargo, el modelo sencillo de Son y colaboradores [Son, 1989] considera al polímero como uniforme y utiliza conceptos de la teoría de sólidos. Posteriormente se ha establecido que las películas de PANI tienen, en general, una estructura heterogénea, compuesta de dominios cuasi-cristalinos y zonas amorfas, por lo que este modelo aparece como una sobresimplificación. En los próximos capítulos se discuten estos hechos más profundamente.

## Capítulo IV

Fluorescencia de *films* de polianilina  
sobre superficies metálicas.

Dependencia con el potencial.



## Capítulo IV

### Fluorescencia de *films* de polianilina sobre superficies metálicas. Dependencia con el potencial.

#### IV.1 Detalles experimentales

##### IV.1.1 *Síntesis de films de PANI sobre platino y oro*

Como ya se ha comentado en el Capítulo II, se sintetizaron *films* de PANI sobre un electrodo de platino de forma laminar (para las medidas de emisión de fluorescencia y cronoamperometría) y sobre electrodos semitransparentes de oro (para las medidas de absorbancia). Se obtuvieron así, cada vez, *films* de PANI de diferente espesor (controlado por medio de la carga catódica), a través de voltametría cíclica. La síntesis de PANI fue monitoreada a través de una PC de escritorio conectada al potenciostato utilizado (ver parte experimental, Capítulo II). Una vez obtenidas las distintas películas se procedió a su estabilización, realizando voltametrías cíclicas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, entre 0,05 y 0,60 V frente al electrodo normal de hidrógeno, hasta que dos ciclos sucesivos resultaron idénticos. Una vez logrado esto, se procedió a las mediciones de espectroscopía de emisión de fluorescencia, espectroscopía UV-Visible y cronoamperometría. Los resultados de tiempo, corriente y voltaje fueron registrados y guardados, no solamente para reconstruir los voltagramas a través del uso de un software adecuado (Origin en el caso de esta tesis), sino también para determinar la carga asociada a cada voltagrama, integrando la corriente en el tiempo.

##### IV.1.2 *Espectroscopía de Fluorescencia de films de PANI*

En esta parte del trabajo, los *films* de PANI fueron sintetizados sobre un electrodo de platino de forma laminar previamente pulido a espejo (Capítulo II). Es por ello que antes de comenzar con la polimerización se registró el espectro de emisión para contar

con la respuesta de emisión de la lámina desnuda, seleccionando como longitud de onda de excitación,  $\lambda_0$ , 310 nm y como rango de emisión,  $\lambda_e$ , de 330 a 600 nm. Dichas longitudes de onda fueron seleccionadas teniendo en cuenta las características ópticas de PANI, presentadas en el Capítulo III.

Entonces, para cada film de PANI sintetizado sobre platino, y posteriormente estabilizado, se procedió a realizar las medidas de emisión de fluorescencia, claramente bajo las mismas condiciones que las elegidas para medir el espectro de emisión de la lámina de platino desnuda.

Los espectros de emisión de fluorescencia fueron registrados potencioestáticamente a potenciales de electrodo crecientes entre 0,1 y 0,6 V, en saltos de 0,1 V. A cada potencial aplicado se registró el espectro de emisión cuando la corriente (en valor absoluto) era menor a 1  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . El tiempo requerido fue de 15 minutos aproximadamente a cada potencial, y fue determinado a partir de medidas de cronoamperometría, cuyos resultados serán presentados en la sección IV.3.6. Transcurrido ese tiempo se puede asegurar que el material polimérico se ha oxidado y estabilizado de acuerdo al potencial aplicado. Es necesario esperar ese tiempo, además, ya que las medidas de emisión de fluorescencia son altamente sensibles al estado redox de PANI, sobre todo a potenciales cercanos al de conmutación redox.

Una vez obtenidos los espectros de emisión de cada película a los distintos potenciales aplicados se procedió a sustraer la dispersión metálica del platino, a partir de su espectro de emisión registrado cada vez, para cada película de PANI en particular. Posteriormente, dichos espectros de emisión fueron corregidos en base a las características y geometría del sistema, según será comentado en la sección IV.2.

#### ***IV.1.3 Espectroscopía de Absorción UV-Visible de films de PANI***

Se registraron los espectros de absorbancia de películas de PANI de distinto espesor, sintetizadas por voltametría cíclica. Como ya se comentó, los electrodos de trabajo utilizados fueron fabricados a través de la evaporación de oro sobre ventanas de cuarzo, hasta lograr espesores aproximados de 40 nm, permitiendo así realizar medidas de absorbancia.

Una vez estabilizados cada uno de los *films* de PANI, fueron registrados sus espectros de absorbancia a distintos potenciales aplicados, desde 0,1 a 0,6 V, en saltos de 0,1 V. Luego de variar el potencial, se esperó entre 15 y 20 minutos (dependiendo del espesor del film de PANI) hasta que el valor de la corriente se hizo menor a  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ , al igual que en el caso de las medidas de emisión de fluorescencia. Todo esto es debido a que la absorbancia también es altamente sensible al estado de oxidación de PANI, sobre todo en potenciales cercanos al de conmutación redox.

Las medidas de absorbancia de *films* de PANI sobre oro han sido efectuadas tanto para realizar una caracterización óptica de los *films*, como así también para la corrección de los espectros de emisión de fluorescencia medidos. En este último caso dichas medidas resultan necesarias para conocer la absorbancia de los *films* de PANI a la longitud de onda de excitación y en el rango de emisión, tal cual será descripto cuando se presente el modelo de corrección de los espectros de emisión de fluorescencia, desarrollado en esta tesis.

### **IV.1.4 Reflectancia del electrodo de platino**

Fue registrada la reflectancia total del electrodo de platino utilizado como soporte de los *films* de PANI. La reflectancia fue medida en el rango de longitudes de onda de 310 a 600 nm, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu modelo PC-3101, equipado con un accesorio de reflectancia modelo ISR-260, utilizando  $\text{BaSO}_4$  como estándar. Dicho equipo se encuentra en el INQUIMAE – Depto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

### **IV.1.5 Cronoamperometría de films de PANI**

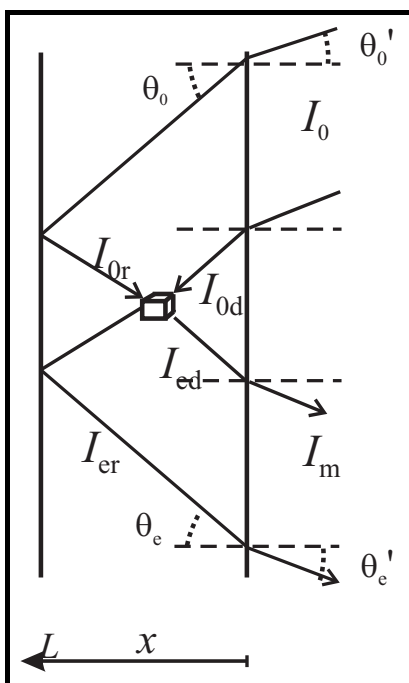
Las medidas de cronoamperometría fueron llevadas a cabo para seis *films* de PANI de distinto espesor, siguiendo la metodología descripta en el Capítulo II. Los mismos

fueron sintetizados por voltametría cíclica, según también ha sido descrito en el Capítulo II.

## IV.2 Modelo de corrección de la fluorescencia de *films* soportados sobre metales

Previamente a presentar los resultados obtenidos, resulta necesario introducir un método de corrección de la fluorescencia medida, desarrollado en esta tesis.

En el análisis de la fotoluminiscencia de *films* sólidos debe considerarse la absorción del haz de excitación y del haz de emisión por el material del film así como el efecto del soporte, para obtener resultados correctos desde el punto de vista cuantitativo. Cuando un film fluorescente de espesor  $L$ , soportado en una superficie reflectiva (metal, en este caso platino), es irradiado con una haz de excitación de intensidad  $I_0$  (de longitud de onda  $\lambda_0$ ) existe, en principio, reflexión de los haces de excitación y de emisión. La Figura IV.1 ilustra un elemento de volumen del film en esta situación.



**Figura IV.1:** Esquema de un elemento de volumen del film polimérico y trayectoria de los haces de excitación y de emisión.

La intensidad emitida medida en el detector  $I_m$ , a una dada longitud de onda  $\lambda$ , tendrá dos contribuciones: emitida directamente  $I_{ed}$  y reflejada  $I_{er}$ . Cada una de ellas tendrá, a su vez, dos contribuciones: emisión debida al haz de excitación directo  $I_{od}$  y aquella debida al haz reflejado  $I_{or}$ . En general, la absorción del film estará representada con los coeficientes de extinción  $\alpha_0$  a  $\lambda_0$  y  $\alpha_e$  a  $\lambda_e$ . Considerando la simetría del problema, se puede escribir para la intensidad total emitida a una dada longitud de onda  $\delta I_e(\lambda)$ , por una capa de espesor  $dx$ :

$$\delta I_e = \varphi(\lambda) I_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_0 x}{\cos \theta_0}\right) + f_0 \exp\left(-\frac{\alpha_0(2L-x)}{\cos \theta_0}\right) \right] n_c A dx \quad (IV.1)$$

donde  $\varphi(\lambda)$  es la emisión de fluorescencia relativa a  $I_0$  a la longitud de onda  $\lambda$ ,  $f_0$  es la reflectancia del metal a  $\lambda_0$ ,  $n_c$  es la concentración de cromóforos,  $A$  es el área cubierta por el haz de excitación y  $\theta_0$  es el ángulo de incidencia. La intensidad que llega al detector  $\delta I_m(\lambda)$  será:

$$\delta I_m = \omega \delta I_e \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_e x}{\cos \theta_e}\right) + f_e \exp\left(-\frac{\alpha_e(2L-x)}{\cos \theta_e}\right) \right] \quad (IV.2)$$

donde  $\omega$  es un factor geométrico que depende del equipo de medición,  $f_e$  es la reflectancia del metal a  $\lambda_e$  y  $\theta_e$  es el ángulo de emisión. La emisión de fluorescencia corregida por unidad de espesor,  $I_{m,c}$ , puede ser obtenida después de integrar sobre todo el espesor del film, asumiendo que el rendimiento cuántico es independiente del espesor, resultando en la ecuación (IV.3):

$$I_{m,c} = I_m \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e}\right) \right] + \frac{f_e \exp\left(-\frac{2\alpha_e L}{\cos \theta_e}\right)}{\left(\frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e}\right) \right] + \right. \quad (IV.3)$$

$$\left. + \frac{f_0 \exp\left(-\frac{2\alpha_0 L}{\cos \theta_0}\right)}{\left(-\frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e}\right) \right] + \frac{f_0 f_e \exp\left(-\frac{2\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{2\alpha_e L}{\cos \theta_e}\right)}{\left(\frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e}\right)} \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e}\right) - 1 \right] \right\}^{-1}$$

Utilizando una referencia adecuada, el rendimiento cuántico absoluto de fluorescencia  $\phi$  puede ser obtenido, luego de integrar  $I_{m,c}$  sobre todo el rango de emisión.

De esta manera, el término que está entre llaves en la ecuación (IV.3) resulta ser el factor de corrección de la emisión de fluorescencia total, para *films* soportados sobre metales. Este término contiene cuatro sumandos, cada uno de los cuales corresponde a una contribución a la intensidad de emisión medida en el detector. Dicha expresión puede ser utilizada con carácter general, y en esta tesis fue utilizada particularmente para el caso de *films* de polímeros soportados sobre platino.

De aquí en adelante, cuando se hable de fluorescencia corregida significará que se ha aplicado esta ecuación.

A partir de la ecuación (IV.3) es posible también determinar el rendimiento cuántico relativo de PANI en forma de film soportado sobre Pt. Resulta interesante estudiar la dependencia con el potencial de  $\phi$  para polímeros conductores, donde  $I_{m,c}$  es función de  $\lambda$  y del potencial aplicado  $E$ . Se determinó, entonces, el rendimiento cuántico de fluorescencia relativo,  $\phi_r$ , para estos *films* utilizando la siguiente expresión:

$$\phi_r(E) = \frac{\int I_{m,c}(\lambda, E) d\lambda}{\int I_{m,c}(\lambda, E_C) d\lambda} \quad (IV.4)$$

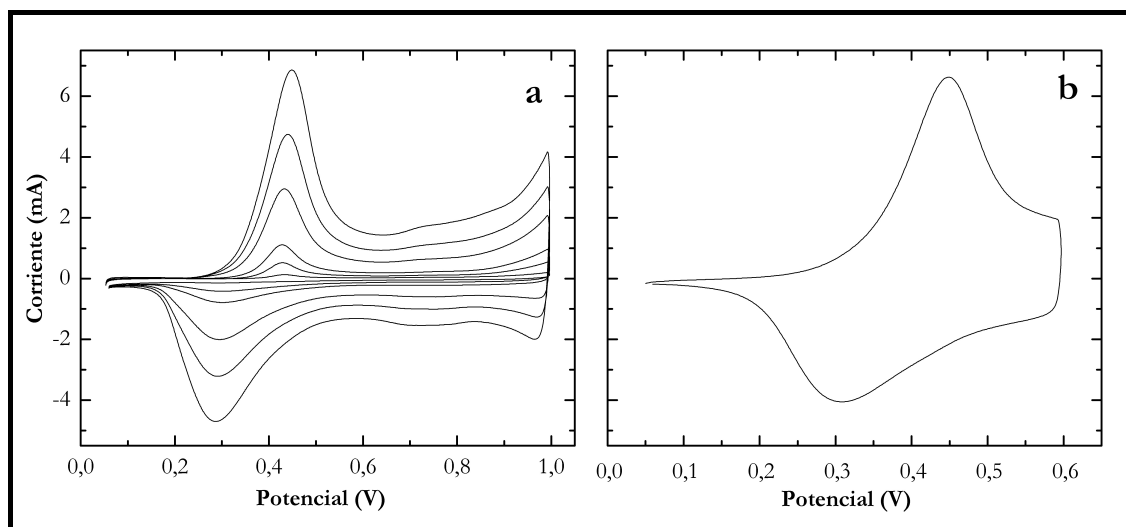
Aquí,  $E_C$  es el límite de potencial catódico (más negativo), donde el polímero está completamente reducido y su emisión está en un máximo. Entonces,  $\phi_r(E)$  tendrá un valor unitario a  $E_C$  y decrecerá en valor a medida que el polímero es oxidado.

### IV.3 Resultados

#### IV.3.1 Síntesis por voltametría cíclica de films de PANI

Como ya se comentó en la Parte Experimental (Capítulo II), los *films* de PANI fueron obtenidos a través de voltametría cíclica.

Se sintetizaron numerosos *films* de distinto espesor; a modo de ejemplo se presentan, en la Figura IV.2a, algunos de los voltagramas obtenidos durante la polimerización de anilina 0,1 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M para una experiencia determinada, es decir, para la obtención de uno de los *films* caracterizados. En la Figura IV.2b puede observarse el último de los seis voltagramas del film de PANI formado, en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, experiencia realizada para la estabilización del mismo.



**Figura IV.2:** (a) Voltametrías cíclicas durante la polimerización de anilina 0,1 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M  
(b) Última voltametría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M del film formado.

Como puede observarse en la Figura IV.2a, la corriente (tanto catódica, es decir en el sentido de la reducción, como anódica, es decir en el sentido de la oxidación) aumenta conforme crece el número de ciclos. Claramente, esto se traduce en un aumento de la cantidad de material depositado (en este caso PANI) sobre el electrodo de trabajo. Para este film en particular la carga voltamétrica de reducción,  $q_{\text{tot}}$ , es decir, de 1,00 a 0,05 V, resultó ser de 35,0 mC, mientras que el área del electrodo de trabajo ocupada por el film de PANI fue  $A = 2,16 \text{ cm}^2$ .

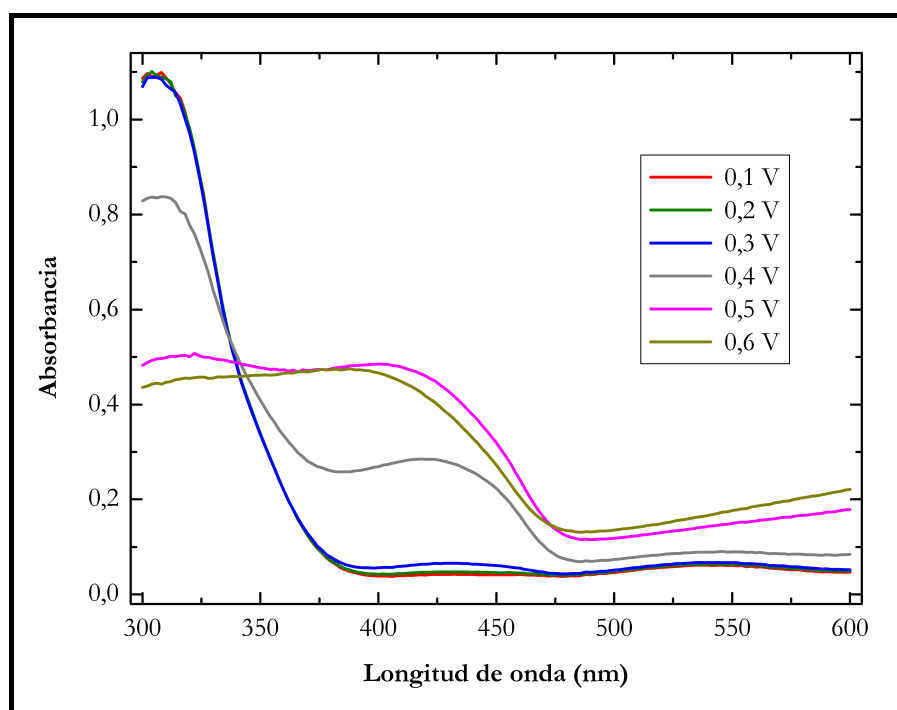
Luego, a partir de la última voltametría cíclica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M (Figura IV.2b) se obtuvo la carga voltamétrica de reducción (desde 0,60 a 0,05 V),  $q = 23,0 \text{ mC}$ . Si se divide dicha carga por el área del electrodo ocupada por el polímero, se obtiene  $Q = q/A = 10,6 \text{ mC cm}^{-2}$ . Esta última magnitud es la que se considera una medida del espesor del film de

PANI, y es la que se presentará en las distintas experiencias realizadas sobre los *films* en las siguientes secciones de este capítulo.

### IV.3.2 Espectroscopía de absorción UV-Visible de films de PANI

#### IV.3.2.1 Dependencia con el potencial aplicado

En la Figura IV.3 se presentan los espectros de absorbancia a distintos potenciales aplicados para un film de PANI de  $Q = 7,06 \text{ mC cm}^{-2}$ . Claramente, previo a esta representación gráfica fue necesario sustraer, para cada película estudiada, el espectro de absorción del electrodo de oro utilizado.



**Figura IV.3:** Espectros de absorbancia a distintos potenciales aplicados, para una película de PANI de  $Q = 7,06 \text{ mC cm}^{-2}$  depositada sobre oro. (Referencias dentro de la figura)

Se han medido los espectros de absorbancia de aproximadamente cincuenta *films* de PANI de distinto espesor, sintetizados todos bajo las mismas condiciones, y el comportamiento con el potencial ha sido idéntico al observado en la Figura IV.3.



Claramente, la diferencia radica en el hecho de que *films* de menor espesor presentan menor absorbancia, y lo contrario ocurre para *films* más gruesos.

Cuando se aplican potenciales entre 0,1 y 0,3 V el polímero se encuentra en su estado reducido (leucoesmeraldina) y en estos casos se observa un solo pico en el espectro, centrado en 305 nm. Dicho pico corresponde a una transición de tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  e involucra a las unidades tipo benzenoideas, como ya fue detallado en el Capítulo I. A partir de los 380 nm la absorbancia se hace prácticamente despreciable, poniéndose de manifiesto que en el estado leucoesmeraldina la única transición permitida en el rango visible es la anteriormente mencionada.

El cambio importante en los espectros de absorción ocurre entre 0,3 y 0,4 V, concordante con la conmutación redox leucoesmeraldina – esmeraldina. A potenciales aplicados más positivos (oxidantes), en particular a partir de 0,4 V, se observa que la banda a 305 nm va disminuyendo su intensidad, a la vez que aparece una nueva banda alrededor de los 420 nm. Esa banda alrededor de los 420 nm ha sido atribuida a una transición de tipo excitónica, dada por la generación del catión radical o polarón [Stilwell, 1989]. A su vez, esa banda es concordante con la aparición de conducción en el polímero, es decir, la aparición de estados localizados dentro del *band gap* en la terminología de física del sólido. En definitiva, los espectros de absorción muestran las bandas de absorción características de PANI [Stilwell, 1989; Fujita, 1992; Albuquerque, 2004; Shimano, 2001].

Para esta película en particular, a 0,6 V (donde la forma redox predominante es la conocida como esmeraldina, conductora) ambas bandas de absorción presentan prácticamente la misma intensidad.

#### IV.3.2.2 Dependencia con la carga (espesor) del film de PANI

Como ya ha sido descripto en la presentación del modelo de corrección de los espectros de emisión de fluorescencia de *films* soportados sobre metales (sección IV.2),

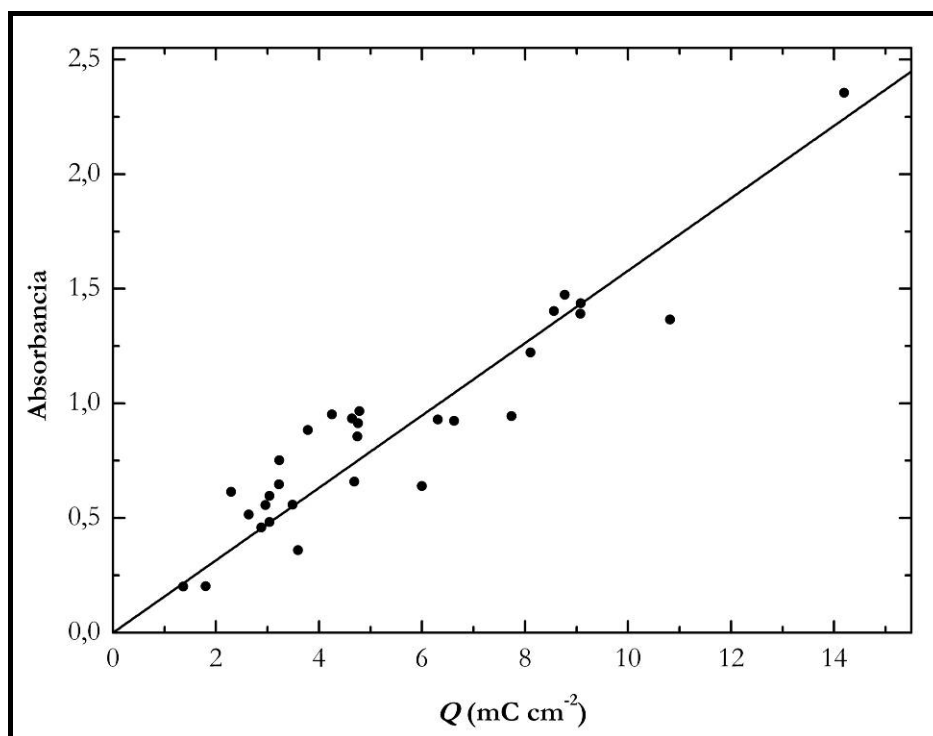
es necesario conocer la absorbancia de los *films* de PANI tanto a la longitud de onda de excitación como en el rango de emisión, para obtener resultados correctos desde el punto de vista cuantitativo.

Cabe mencionar que a la actualidad existe otro modelo de corrección de los espectros de fluorescencia de *films* soportados sobre un sustrato sólido (sistema ópticamente denso), publicado por San Román y colaboradores [Lagorio, 1998]. Dicho modelo utiliza la reflectancia del film como una medida de su absorbancia. No fue posible aplicar este modelo debido a que la polianilina presenta distintas características ópticas dependientes del potencial aplicado. Desafortunadamente, no ha sido posible medir la reflectancia del polímero a cada uno de los potenciales de interés y, como se comentó, se desarrolló un nuevo modelo donde se tiene en cuenta a la absorbancia en lugar de la reflectancia de los *films* poliméricos.

Dado que los *films* de PANI caracterizados por espectroscopía de fluorescencia estaban soportados sobre platino, no fue posible realizar las medidas de absorbancia de dichos *films* a cada uno de los potenciales aplicados. Es por ello que resultó necesario efectuar un análisis de la dependencia de la absorbancia de *films* de PANI con la carga de los mismos, a cada potencial aplicado. Entonces, se midieron los espectros de absorbancia de aproximadamente treinta *films* de PANI, en el rango de 0,1 a 0,6 V, en intervalos de 0,1 V.

A partir de los espectros de absorbancia de los treinta *films* de distinto espesor (a cada uno de los potenciales aplicados) se construyó una curva de calibración (a partir del gráfico de absorbancia vs. carga) para cada longitud de onda del espectro de absorción y para cada potencial aplicado. A través del tratamiento estadístico, fue posible obtener expresiones que vinculan la absorbancia con la carga de los *films*. Afortunadamente, para todas las longitudes de onda y todos los potenciales aplicados dicha relación resultó lineal, de manera que se obtuvo la ecuación de la recta en cada caso.

En la Figura IV.4 se muestra un ejemplo de lo antes dicho, a  $\lambda = 310 \text{ nm}$  y a  $E = 0,1 \text{ V}$ .



**Figura IV.4:** Absorbancia a  $\lambda = 310 \text{ nm}$  y  $E = 0,1 \text{ V}$  de los films de PANI sintetizados sobre oro en función de su carga. Puntos: datos experimentales; Línea: ajuste lineal. En este caso:  $\text{Absorbancia} = 0,1579 \text{ mC}^{-1} \text{ cm}^2 Q$ .

Como se acaba de comentar, dicho análisis estadístico fue efectuado para todas las longitudes de onda del espectro de absorción, y para todos los potenciales aplicados.

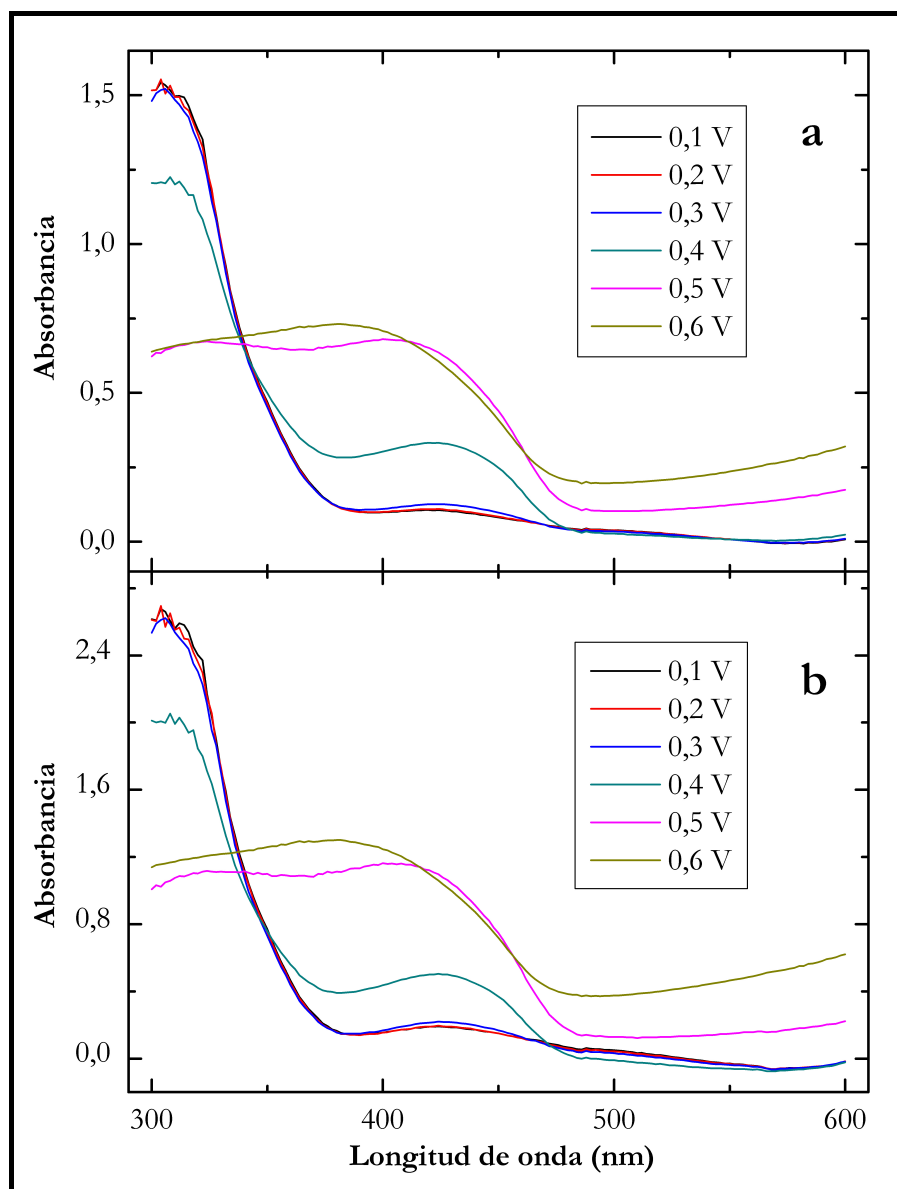
Todo este análisis estadístico fue efectuado ya que a partir de las curvas de calibración a cada longitud de onda y a cada potencial aplicado es posible determinar los espectros de absorción para la carga deseada y para cada potencial de trabajo.

En particular, para corregir los espectros de emisión de fluorescencia por la absorbancia de los films tanto a la longitud de onda de excitación,  $\lambda_0$ , como en el rango de emisión,  $\lambda_e$ , es necesario contar justamente con los espectros de absorbancia de los films cuya fluorescencia ha sido registrada.

Entonces, al utilizar los resultados arriba detallados fue posible simular los espectros de absorbancia a cada potencial aplicado y para cada film de PANI cuyo espectro de fluorescencia había sido registrado. De esta manera se contó, entonces, con los

espectros de absorbancia correspondientes a los *films* caracterizados por espectroscopía de fluorescencia UV-Visible.

Dos de los espectros de absorción simulados, para las cargas de los *films* cuya emisión de fluorescencia fue medida, se presentan en la Figura IV.5.



**Figura IV.5:** Espectros de absorbancia simulados de *films* de PANI a distintos potenciales aplicados. (a)  $Q = 9,8 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (b)  $Q = 17,3 \text{ mC cm}^{-2}$ . (Referencias dentro de la figura)

Claramente puede observarse que dichos espectros concuerdan con los espectros experimentales a todos los potenciales aplicados (comparando por ejemplo con la Figura IV.3). Es decir, el comportamiento de la absorbancia a cada longitud de onda y a

cada potencial aplicado es el esperado en base a la comparación con espectros experimentales.

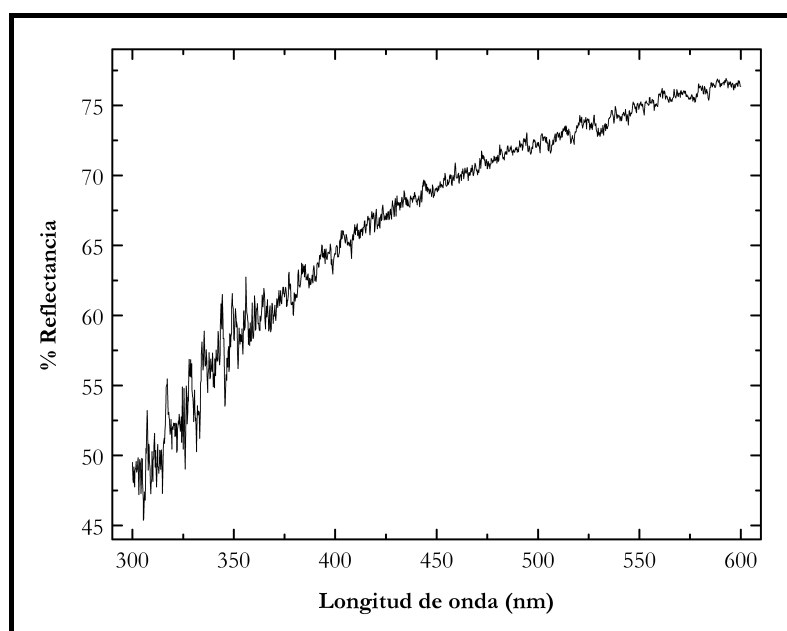
Es por ello que resulta aceptable considerar estos espectros simulados para así corregir los espectros de emisión de fluorescencia de cada film de PANI sintetizado

### IV.3.3 *Espectro de Reflectancia del electrodo de platino*

Además de las medidas de absorbancia de los *films*, es necesario contar con la reflectancia del electrodo de platino utilizado, tanto a la longitud de onda de excitación como en el rango de emisión de fluorescencia, tal cual se dedujo en la ecuación (IV.3).

De esta manera, es posible corregir los espectros de emisión de fluorescencia de PANI soportada sobre platino.

En la Figura IV.6 se presenta, entonces, el espectro de reflectancia total del electrodo de platino utilizado.



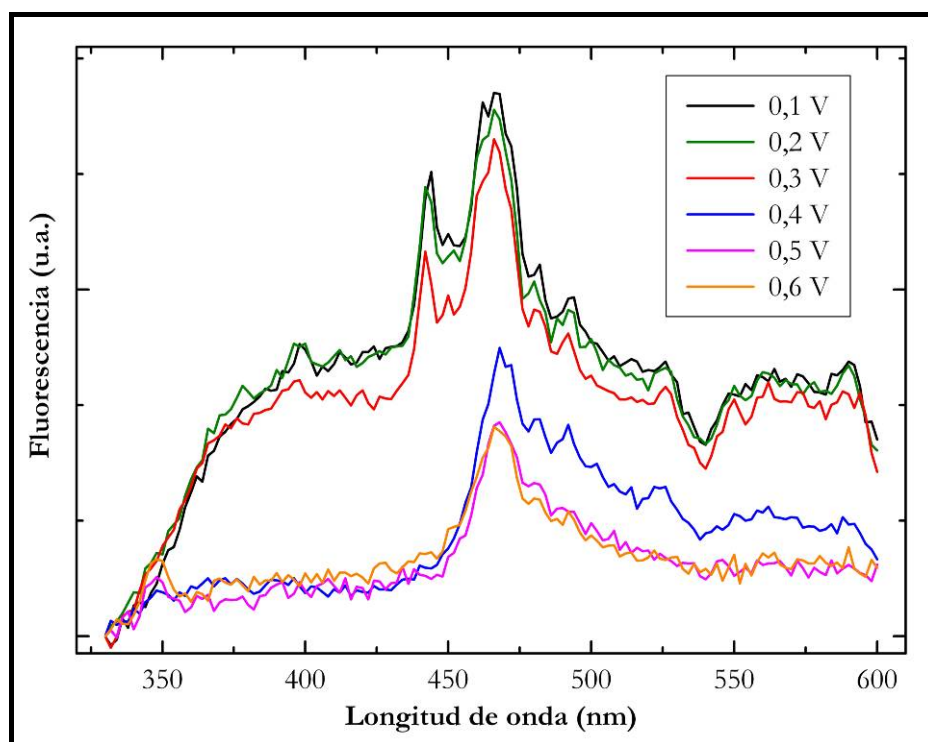
**Figura IV.6:** *Espectro de reflectancia total del electrodo de platino utilizado como soporte de los films de PANI.*

### IV.3.4 Espectroscopía de fluorescencia de films de PANI

#### IV.3.4.1 Dependencia de la emisión de fluorescencia con el potencial aplicado

La Figura IV.7 muestra los espectros de emisión de fluorescencia corregidos de *films* de PANI sobre platino a diferentes potenciales. Estos fueron obtenidos a partir de los espectros experimentales a través de la ecuación (IV.3), luego de sustraer la dispersión metálica del fondo, utilizando los espectros de absorción y el espectro de reflectancia del platino.

Debido a que los *films* de PANI son porosos e incorporan electrolito [Lizarraga, 2005], se asume que su índice de refracción es aproximadamente igual al del medio externo, entonces  $\alpha_0' = \alpha_0$  y  $\alpha_e' = \alpha_e$  (ver Figura IV.1). La longitud de onda de excitación fue fijada en 310 nm, la cual cae dentro de la banda de absorción  $\pi$ - $\pi^*$  de las unidades tipo bencenoideas [Ram, 1997 (a); Connell, 1988; Honzl, 1969].



**Figura IV.7:** Espectros de emisión de fluorescencia corregidos a distintos potenciales aplicados, de un film de PANI de  $Q = 9,8 \text{ mC cm}^{-2}$ . Referencias dentro de la figura.

En primer lugar, se puede observar la presencia de picos en todo el espectro de emisión, sobre todo más importantes en el tope de la banda del máximo. Dichos picos también están presentes cuando la superficie metálica desnuda está situada en la celda y se registra el espectro de emisión. Se encontró que esos picos se desplazan cuando la longitud de onda de excitación,  $\lambda_0$ , es cambiada, manteniéndose un corrimiento de Stokes constante. Entonces esos picos son atribuidos a dispersión Raman desde la superficie metálica, al igual que ha sido comentado en el Capítulo III.

Segundo, los espectros están notablemente corridos a mayores longitudes de onda con respecto a los espectros en solución de NMP (ver Capítulo III), presentando una intensidad máxima a 470 nm tanto en la forma leucoesmeraldina sal (0,1 V) como en la forma esmeraldina sal (0,6 V). Como ya se discutió en el Capítulo III, este hecho puede ser atribuido a un número de razones vinculadas al cambio de estado de solución diluida a film sólido, como cambio en la polaridad del medio y enlace de hidrógeno entre cadenas [Rodríguez Presa, 2000].

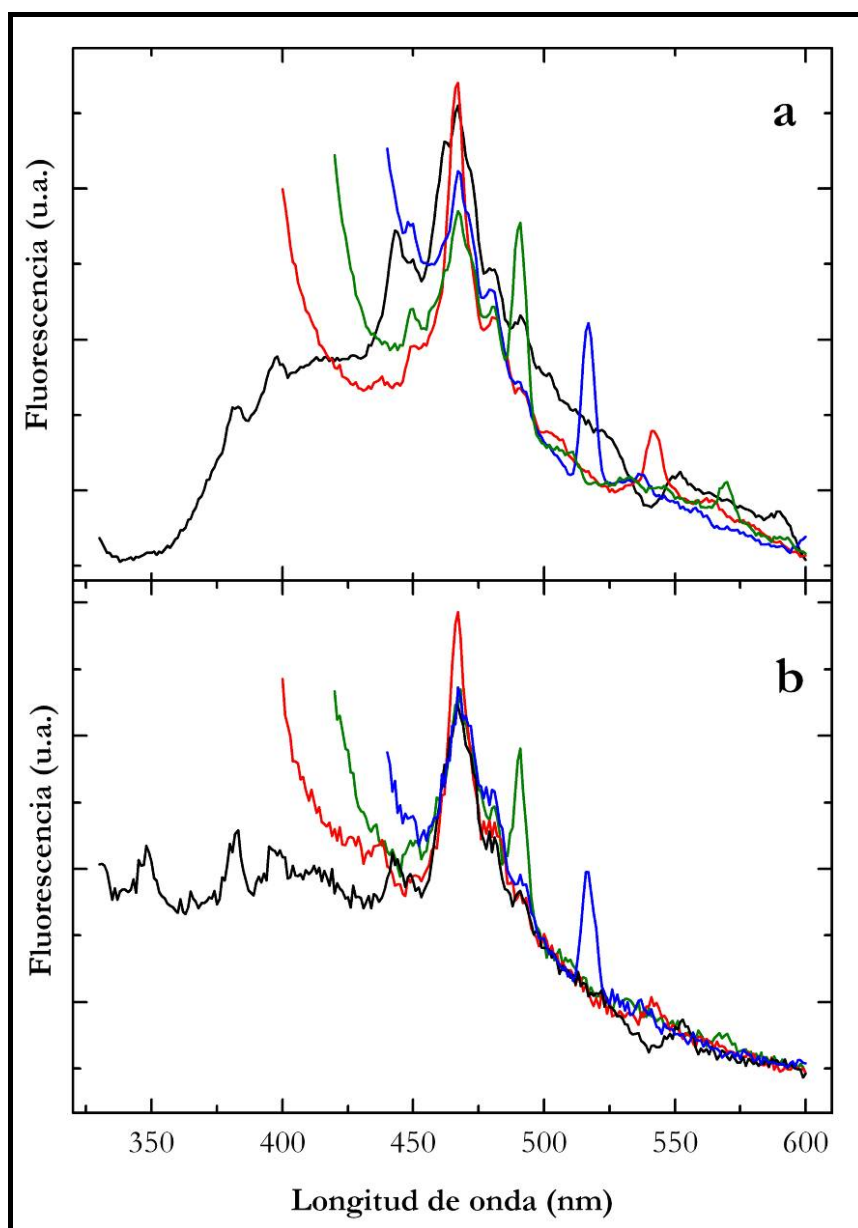
Continuando con el análisis de los espectros, se observó una disminución de la intensidad de emisión a medida que el polímero es oxidado (desde 0,1 a 0,6 V), permaneciendo una emisión pequeña pero no nula cuando el polímero está en su estado esmeraldina (0,6 V). Por otro lado, dicho decaimiento es más marcado entre 0,3 y 0,4 V, justo en las cercanías del potencial de oxidación de leucoesmeraldina (aislante) a esmeraldina (conductora).

Este comportamiento ha sido atribuido, en un primer momento, a desactivación por portadores de carga [Shimano, 2001; Son, 1989; Thorne, 1992; Ram, 1997 (b)], sin embargo en el desarrollo de la presente tesis se presentarán otros argumentos más poderosos que permiten explicar más rigurosamente el comportamiento observado para la dependencia de la fluorescencia con el potencial aplicado.

### IV.3.4.2 Chequeo de otros mecanismos de desactivación – Cambio en la longitud de onda de excitación

Para chequear la presencia de otros mecanismos de desactivación, la longitud de onda de excitación fue variada en la región de 380 a 420 nm, registrando los espectros de

emisión a diferentes potenciales aplicados. La Figura IV.8 muestra los resultados representativos.



**Figura IV.8:** a) Espectros de emisión de fluorescencia corregidos a  $E = 0,1 V$  y distintas  $\lambda_0$ ; b) Espectros de emisión de fluorescencia corregidos a  $E = 0,6 V$  y distintas  $\lambda_0$ .  
Negro:  $\lambda_0 = 310 nm$ ; Rojo:  $\lambda_0 = 380 nm$ ; Verde:  $\lambda_0 = 400 nm$ ; Azul:  $\lambda_0 = 420 nm$

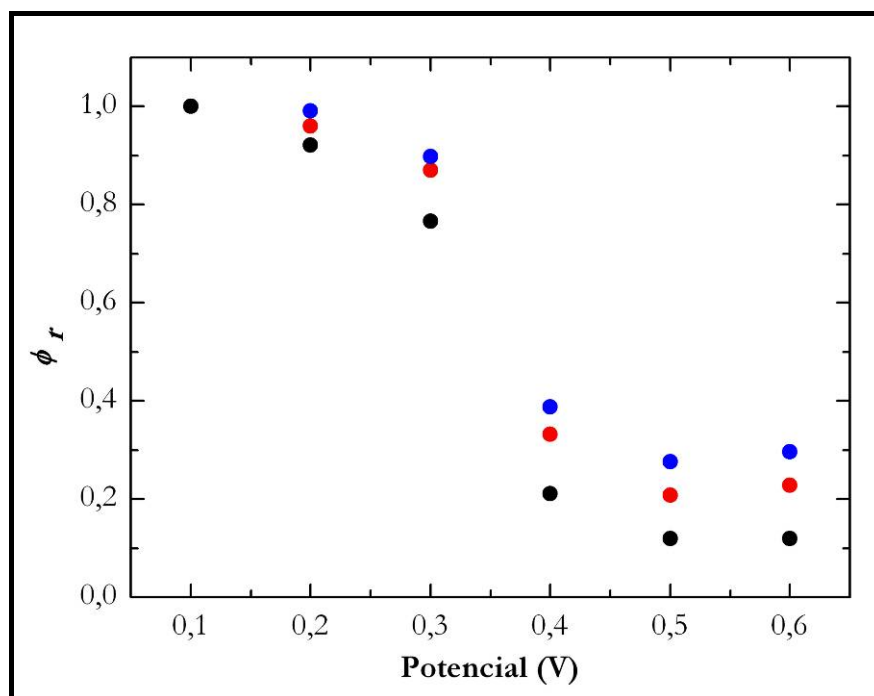
No se observan otros cambios esenciales en los espectros de emisión más allá del corrimiento de los picos debido a dispersión Raman desde la superficie metálica. Por otro lado, una modificación en  $\lambda_0$  dentro de la banda  $\pi-\pi^*$  (alrededor de 310 nm) tampoco dio lugar a cambios apreciables. Estos resultados indican que hay



esencialmente solo un cromóforo en cada estado redox de los *films* de PANI (ver más abajo toda la explicación).

### IV.3.5 Rendimiento cuántico relativo en función del potencial aplicado

La Figura IV.9 muestra el rendimiento cuántico relativo de fluorescencia de *films* de PANI,  $\phi_r$ , como función del potencial aplicado. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron calculados utilizando la ecuación (IV.4).



**Figura IV.9:** Rendimientos cuánticos de fluorescencia relativos,  $\phi_r$ , en función del potencial aplicado de distintos *films* de PANI.. Negro: 30,9  $mC\ cm^{-2}$ ; Rojo: 20,3  $mC\ cm^{-2}$ ; Azul: 9,8  $mC\ cm^{-2}$ .

Como fue observado para los espectros de emisión de fluorescencia a diferentes potenciales, el rendimiento cuántico relativo disminuye a medida que el polímero es oxidado. Este decaimiento tiene lugar principalmente entre 0,3 y 0,4 V, es decir, en el rango de potenciales donde se encuentra el pico de oxidación de PANI en la voltametría cíclica (ver Figura IV.2). Por encima de 0,4 V,  $\phi_r$  se mantiene constante

pero no nulo. Este rendimiento cuántico límite es dependiente del espesor, siendo menor para *films* más gruesos.

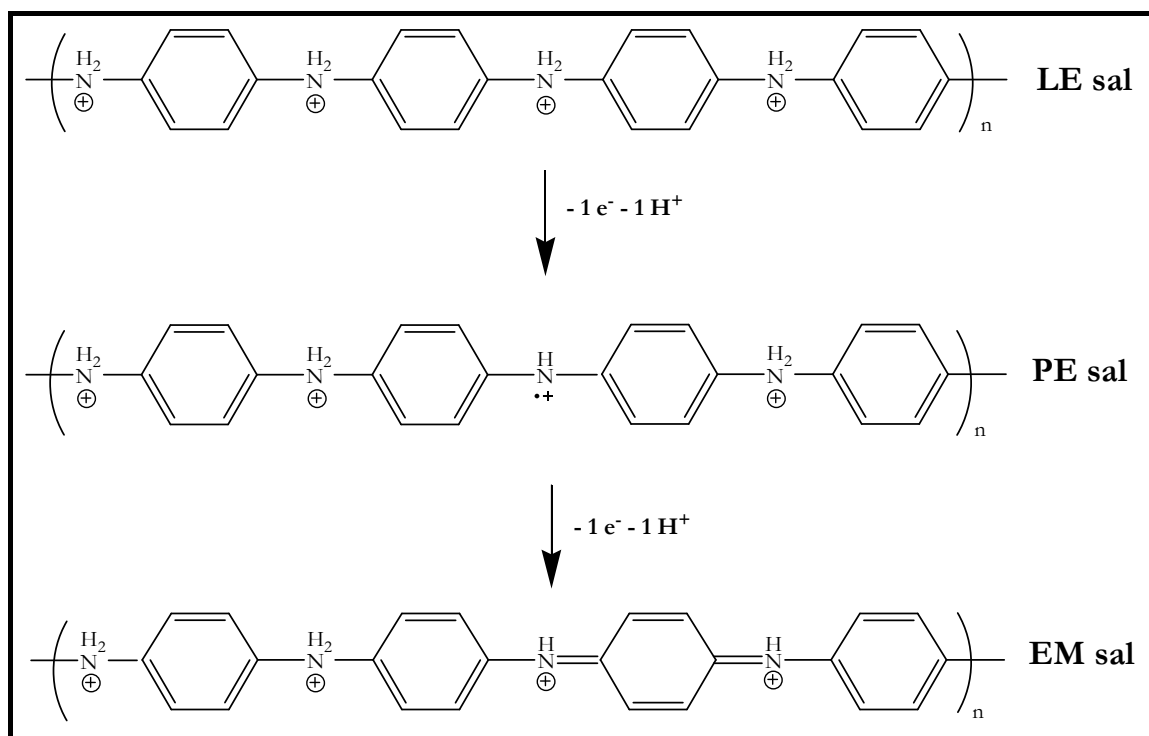
Este mismo comportamiento, ha sido observado por Montilla y colaboradores [Montilla, 2006], en un trabajo acerca del transporte de carga de polímeros luminiscentes estudiado por espectroscopia de fluorescencia.

Para poder explicar el comportamiento observado, tanto para la emisión de fluorescencia como para el rendimiento cuántico relativo en función del potencial aplicado es necesario conocer, en principio, la cantidad de especies emisoras presentes en el rango de potenciales estudiados, como así también la influencia de la estructura y espesor del film sobre el rendimiento cuántico límite. Para conocer la cantidad de especies emisoras en el rango de potenciales aplicados, se llevaron a cabo experiencias de cronoamperometría de *films* de PANI, cuyos resultados se presentan a continuación.

#### IV.3.6 *Cronoamperometría de films de PANI*

Recientemente se ha propuesto [Lizarraga, 2005] que la conversión de leucoesmeraldina a esmeraldina tiene lugar en dos etapas, y que la estructura quinoidea conductora se desarrolla en la segunda. Las unidades redox de PANI se asumen que están en uno de los siguientes estados redox: completamente reducida (leucoesmeraldina, LE), intermedia (protesmeraldina, PE) y parcialmente oxidada (esmeraldina, EM). Las estructuras de estas tres formas redox de PANI fueron presentadas en la Introducción (Figura I.4).

En la Figura IV.10 se presentan las reacciones redox de interés de PANI dopada (sal). La primera reacción muestra el pasaje de LE a PE, y en la misma está involucrada la pérdida de un electrón y de un protón, mientras que la segunda muestra el pasaje de PE a EM, donde también se pierde un electrón y un protón.



**Figura IV.10:** Reacciones redox de interés de PAN dopada (sal).

Además, el comportamiento redox de cuasiequilibrio fue satisfactoriamente interpretado introduciendo una distribución de potenciales formales para el pasaje de protoesmeraldina a esmeraldina. En este esquema, la fracción de polímero en el estado PE,  $x_{\text{PE}}$ , y en el estado EM,  $x_{\text{EM}}$ , están dadas por:

$$x_{\text{PE}} = \frac{1}{1 + (K_2 w)^m + (1/K_1 w)} \quad (\text{IV.5})$$

$$x_{\text{EM}} = \frac{(K_2 w)^m}{1 + (K_2 w)^m + (1/K_1 w)} \quad (\text{IV.6})$$

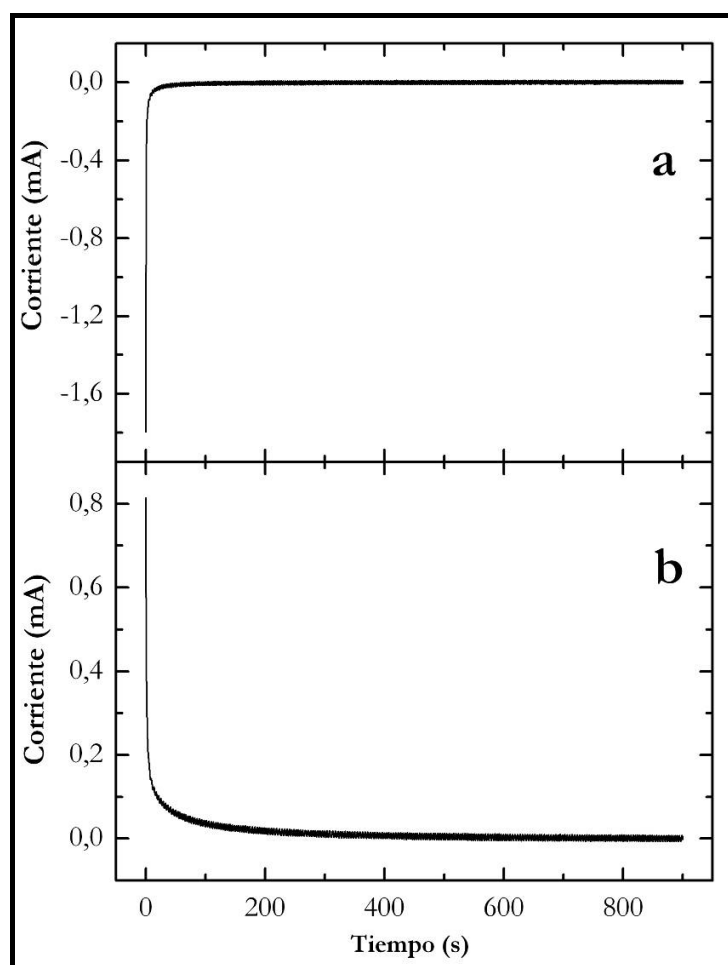
con  $x_{\text{LE}} + x_{\text{PE}} + x_{\text{EM}} = 1$ ,  $x_{\text{LE}}$  siendo la fracción del polímero en el estado leucoesmeraldina. En estas ecuaciones,  $K_1 = \exp(-eE_1^{\circ}/kT)$ ;  $K_2 = \exp(-eE_2^{\circ}/kT)$ ;  $w = \exp(eE/kT)$ ;  $E_1^{\circ}$  es el potencial formal del primer cambio redox del polímero,  $E_2^{\circ}$  es el valor medio de la distribución de potenciales formales del segundo cambio redox del polímero,  $m$  ( $0 < m \leq 1$ ) está relacionada con el ancho de la distribución ( $m = 1$  da una función delta de Dirac, y a mayor anchura de la distribución, menor  $m$ ),  $E$  es el

potencial aplicado y  $e$ ,  $k$  y  $T$  tienen su significado habitual. La carga necesaria para oxidar al polímero está dada por:

$$Q = Q_m \left( \frac{x_{PE}}{2} + x_{EM} \right) \quad (IV.7)$$

donde  $Q_m$  es la carga necesaria para oxidar completamente al polímero de LE a EM. Las medidas cronoamperométricas permiten obtener los parámetros involucrados en las ecuaciones (IV.5)-(IV.7), tal cual se explica a continuación.

En la Figura IV.11 se presentan, a modo de ejemplo, los resultados de cronoamperometría (corriente en función del tiempo) de un film de PANI de  $Q = 22,4 \text{ mC cm}^{-2}$ .



**Figura IV.11:** Medidas de cronoamperometría de un film de PANI de  $Q = 22,4 \text{ mC cm}^{-2}$ . (a) De 0,45 a 0,40 V; (b) De 0,35 a 0,40 V.

En (a) se puede observar el comportamiento de la corriente en el tiempo, debido a un cambio de potencial de 0,45 a 0,40 V. La corriente tiene un valor inicial negativo, debido a procesos de reducción que tienen lugar en el polímero, dados por una reducción en el potencial aplicado. Luego, va tendiendo a cero, logrando un valor menor a  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  a los aproximadamente 20 minutos de aplicado el potencial de 0,4 V. Para *films* más finos (de menor carga) este tiempo disminuye, alcanzando un límite de 15 minutos.

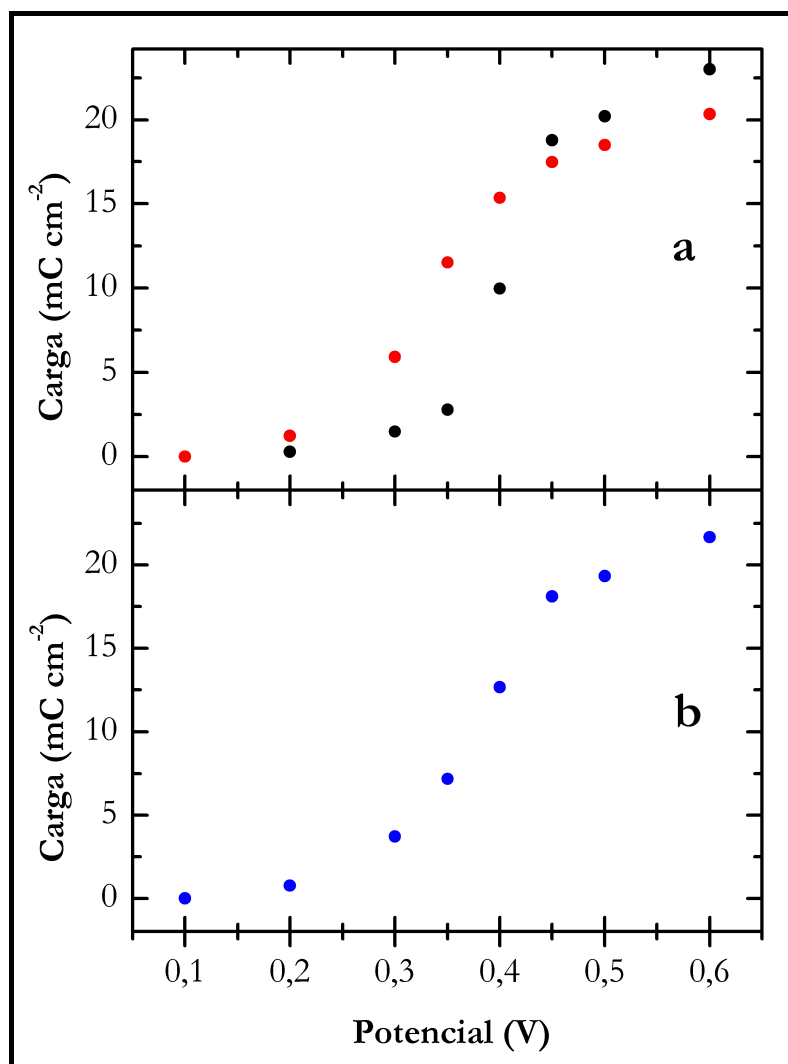
En (b) se presenta el comportamiento de la corriente en el tiempo debido a un cambio de potencial de 0,35 a 0,40 V. En este caso la corriente inicial tiene un valor positivo, debido a procesos de oxidación que tienen lugar en el polímero, dados por un aumento en el potencial aplicado. Al igual que en (a), luego va tendiendo a cero, logrando un valor menor a  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  a los aproximadamente 20 minutos de aplicado el potencial de 0,40 V.

En ambos casos, una vez que la corriente adquiere un valor menor a  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  se admite que el film está estabilizado al potencial aplicado, y que ya han ocurrido todos los procesos de óxido-reducción definidos por el potencial [Rodríguez Presa, 2000].

Luego de registrar todos los transitorios de corriente, se procedió a integrarlos y acumularlos, y así obtener la carga a cada potencial aplicado, tanto en los experimentos con cambios ascendentes en el potencial, como en aquellos con cambios descendentes.

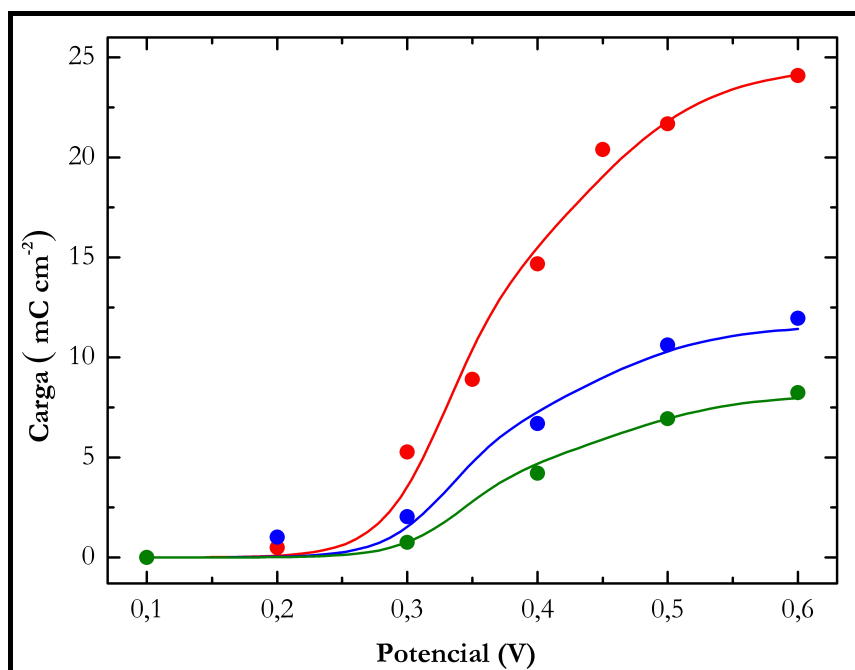
En la Figura IV.12a se presentan los resultados en el caso de la película de  $Q = 22,4 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Como puede observarse, las cargas acumuladas a cada potencial no resultan idénticas para los experimentos de cambio de potencial ascendente y descendente. Es por ello que para el posterior análisis estadístico se tomaron, para cada film de PANI, los promedios de las cargas a cada potencial, y el resultado puede observarse en la Figura IV.12b. En todos los casos la carga máxima, es decir, la carga total involucrada entre 0,1 y 0,6 V resulta muy cercana a la carga obtenida a partir de los experimentos de voltametría cíclica.



**Figura IV.12:** (a) Carga acumulada a cada potencial para un film de  $Q = 22,4 \text{ mC cm}^{-2}$ . Puntos negros: cambio ascendente en el potencial; Puntos rojos: cambio descendente en el potencial; (b) Carga acumulada promedio para un film de  $Q = 22,4 \text{ mC cm}^{-2}$ .

La Figura IV.13 muestra resultados representativos para las curvas de  $Q$  vs  $E$  obtenidas para tres *films* de PANI de distinto espesor; los puntos muestran un promedio entre las corridas de potencial creciente y decreciente. Los datos pueden ser satisfactoriamente ajustados a las ecuaciones (IV.5)-(IV.7) con  $E_1^{\circ} = 0,32 \pm 0,01 \text{ V}$ ,  $E_2^{\circ} = 0,46 \pm 0,02 \text{ V}$ ,  $m = 0,52 \pm 0,08$  y los valores de  $Q_m$  indicados en la figura; debe notarse, como ya se mencionó, que estos valores son muy similares a las cargas voltamétricas  $Q$ . Se encontró que el acuerdo es muy bueno para todos los *films* de PANI estudiados. De esta manera,  $E_1^{\circ}$ ,  $E_2^{\circ}$  y  $m$  resultan independientes del espesor del film, dentro del error experimental.

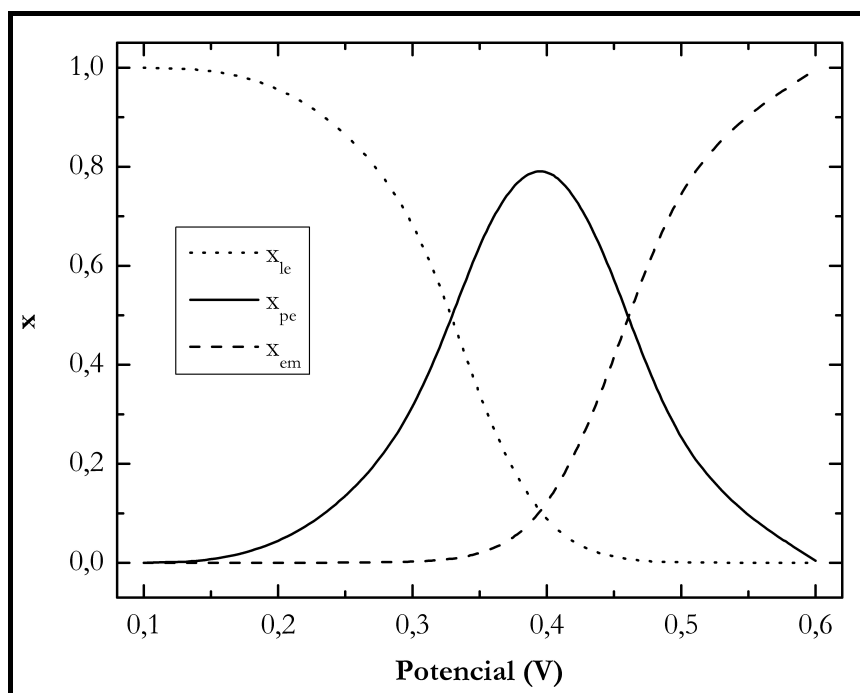


**Figura IV.13:** Carga acumulada en función del potencial para tres films de PANI en  $H_2SO_4$  1M. Puntos, datos experimentales; líneas, ajuste a las ecuaciones (IV.5)-(IV.7). Rojo,  $Q_m = 23,2 \text{ mC cm}^{-2}$ ; Azul,  $Q_m = 11,4 \text{ mC cm}^{-2}$ ; Verde,  $Q_m = 7,7 \text{ mC cm}^{-2}$ .

Luego, a partir de los valores de  $E_1^{ox}$  y de  $E_2^{ox}$ , fue posible obtener la fracción de unidades redox en los estados LE, PE y EM a cada uno de los potenciales aplicados.

En la Figura IV.14 se presenta el diagrama de especiación de PANI, obtenido a partir de este modelo.

En dicho diagrama puede observarse que a potenciales cercanos al límite catódico la especie predominante es LE. Luego, a medida que aumenta el potencial también crecen las fracciones de PE y EM, y disminuye la de LE. Por último, a potenciales cada vez más positivos, la especie predominante es EM. Es decir, a potenciales cercanos a 0,1 V prácticamente todo el polímero se encuentra en el estado LE, luego a potenciales intermedios el polímero es una mezcla de estados LE, PE y EM en distinta proporción de acuerdo al potencial aplicado, y recién a potenciales cercanos a 0,6 V prácticamente todo el polímero está en el estado EM.



**Figura IV.14:** Diagrama de especiación obtenido según el modelo estadístico propuesto por Lizarraga y colaboradores. [Lizarraga, 2005]. Referencias dentro de la figura.

En base a los resultados obtenidos y al ajuste según el modelo propuesto, se puede deducir que efectivamente entre 0,1 y 0,6 V existen esencialmente tres formas redox de PANI: LE, PE y EM. En las próximas secciones se presentarán más evidencias que concuerdan con los resultados obtenidos a partir de las medidas de cronoamperometría presentadas hasta aquí.

### IV.3.7 Deducción de los espectros de absorbancia de las tres formas LE, PE y EM

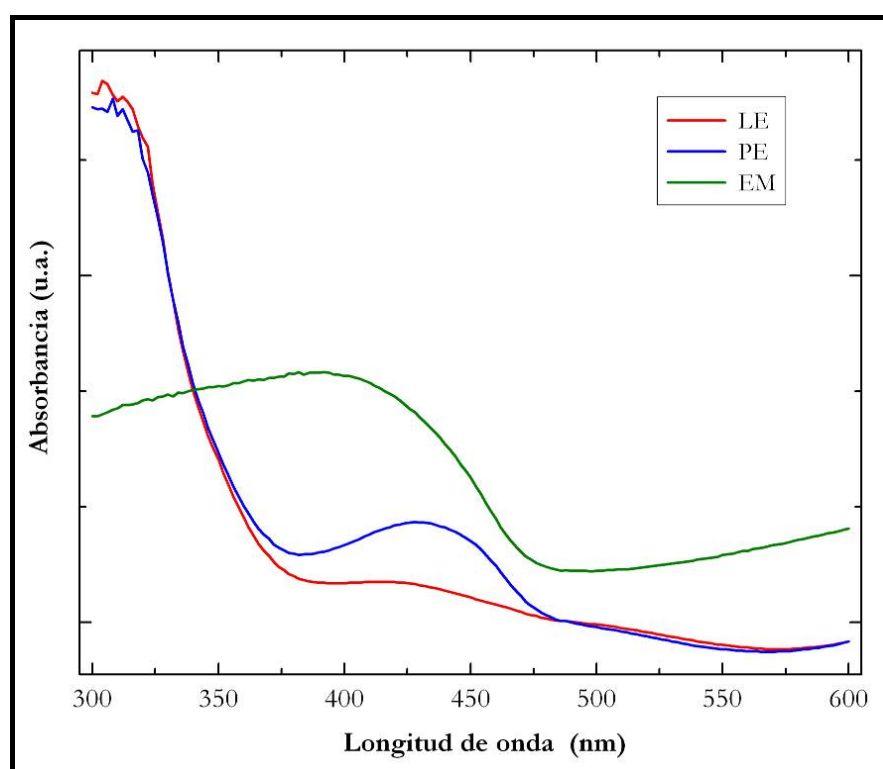
Conociendo la especiación del polímero a cada potencial debería ser posible descomponer los espectros de absorción como combinación lineal de los espectros de las tres formas de PANI:

$$A = x_{LE}A_{LE} + x_{PE}A_{PE} + x_{EM}A_{EM} \quad (IV.8)$$



En la ecuación (IV.8)  $A_{LE}$ ,  $A_{PE}$  y  $A_{EM}$  corresponden a las absorbancias de las formas separadas, LE, PE y EM, respectivamente. Sabiendo que a 0,1 V prácticamente todo el polímero se encuentra en el estado LE, es posible conocer su espectro de absorción a partir la medición directa de la absorbancia a dicho potencial. Luego, como ya se comentó, a 0,6 V prácticamente todo el polímero se encuentra en el estado EM, por lo que la medición directa de la absorbancia a 0,6 V da como resultado el espectro de absorción de la forma EM. Conocidos, entonces, los espectros de absorción de las formas puras LE y EM fue posible, para cada potencial aplicado, determinar el espectro de la forma PE pura, a partir de la ecuación (IV.8).

Afortunadamente, dicha ecuación se cumple a cada potencial aplicado, y de esta manera los espectros individuales fueron obtenidos y son presentados en la Figura IV.15.



**Figura IV.15:** Espectros de absorción para los tres estados redox de PANI ( $Q = 9,8 \text{ mC cm}^{-2}$ ). Rojo: leucoesmeraldina; Azul: protoesmeraldina; Verde: esmeraldina.

Los espectros de absorbancia a diferentes potenciales son, dentro del error experimental, combinaciones lineales de los espectros individuales. Debe notarse que

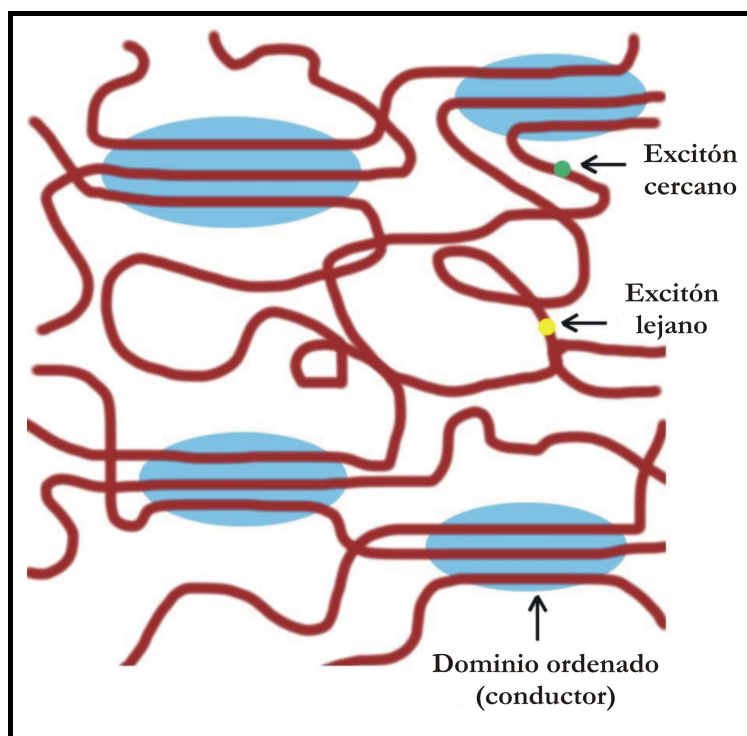
esta descripción es cualitativamente consistente con estudios espectroscópicos anteriores de PANI, como el de Stilwell y Park [Stilwell, 1989], donde en el rango de potencial estudiado aquí, se observaron tres especies con características de absorción diferentes.

### IV.3.8 Interpretación del decaimiento de la fluorescencia con el aumento del potencial aplicado

El decaimiento de la fluorescencia durante la oxidación del polímero ha sido previamente atribuido a desactivación debida a tanto la movilidad de dominios quinónicos dentro de las cadenas [Thorne, 1992], o de los estados excitados (excitones) [Ram, 1997 (b)] o ambos [Son, 1989] (ver Capítulo III). De todos modos, los espectros denotan la presencia de tres especies diferentes con diferentes espectros de absorción, lo cual indica que debería haber tres especies emisoras, con no necesariamente las mismas características de emisión, que están contribuyendo a la fluorescencia observada. Además, la estructura del film de polímero debe ser considerada. Como se ha mencionado en la introducción, muchos estudios [Wu, 2005; Krinichnyi, 2005; Prigodin, 2002] han mostrado la presencia de dominios conductores en *films* de PANI.

La Figura IV.16 muestra esquemáticamente la estructura del polímero como fue propuesta por Joo y colaboradores [Joo, 1998] y Prigodin y Epstein [Prigodin, 2002], la cual es consistente con recientes descubrimientos experimentales de Wu y Chang [Wu, 2005] y Krinichnyi y colaboradores [Krinichnyi, 2005].

Existen dominios ordenados, posiblemente pequeños, donde las cadenas están fuertemente acopladas, y separados por regiones desordenadas. Estos dominios se vuelven conductores durante la oxidación del polímero, a través de la interacción lateral intercadenas [Joo 1998, Varela Álvarez 2008]; esto resultará en una eficiente y completa desactivación de los estados excitados que aparezcan dentro de esas regiones.



**Figura IV.16:** Estructura propuesta del film de polianilina. Está compuesto por pequeños dominios cuasicristalinos, altamente ordenados con fuerte acoplamiento entre cadenas, separados por regiones desordenadas. Un excitón formado inicialmente en o cerca de un dominio ordenado será desactivado eficientemente cuando el polímero se convierta en conductor.

De acuerdo a Wu y Chang [Wu, 2005], aún en el estado oxidado y dopado de *films* de PANI se mantienen las regiones desordenadas no conductoras, las cuales pueden tener dimensiones del orden de 100 nm o más, entonces los excitones no pueden ser desactivados si están lo suficientemente lejos de un dominio metálico. El parámetro relevante es la longitud de deslocalización del excitón; al presente no hay medidas de esta longitud para PANI o polímeros similares. Recientemente, algunos estudios para poli-fenilenvinileno, tanto en solución como en *films* no orientados, lo han estimado entre 6 y 17 unidades repetitivas (entre 5 y 15 nm) [Gelinke, 2000; Ruseckas, 2005]. Cálculos teóricos [Harigaya, 1997] sugieren que esta distancia en PANI podría ser menor, debido a los mayores ángulos de torsión en este polímero. Entonces, es de esperarse que una fracción de los excitones puede estar muy lejos de un dominio metálico como para ser desactivado durante su tiempo de vida, como se ve esquemáticamente en la Figura IV.16.

Teniendo en cuenta la discusión anterior, se propone la siguiente descripción para la fotoluminiscencia de *films* de PANI. Cada una de las tres especies de PANI tiene emisión de fluorescencia con diferentes rendimientos cuánticos  $\phi$ ; cuando los dominios conductores están presentes (en una cantidad que es proporcional a  $x_{EM}$ ), la emisión desde excitones localizados tanto dentro de esos dominios como cercanos a ellos, es desactivada eficientemente. Esos excitones son considerados como no emisores. Si  $y_F$  es la fracción de excitones lejanos (esto es, la fracción de sitios en el film de polímero que está separada de los dominios conductores por una distancia mayor que la longitud de deslocalización del excitón), la intensidad de fluorescencia,  $I_f$ , puede ser escrita como:

$$I_f = I_a \left[ x_{LE} \frac{A_{LE}}{A} \phi_{LE} + x_{PE} \frac{A_{PE}}{A} \phi_{PE} + y_F x_{EM} \frac{A_{EM}}{A} \phi_{EM} \right] \quad (IV.9)$$

donde  $I_a$  es la intensidad absorbida,  $A_i$  son las absorbancias a la longitud de onda de excitación de cada una de las formas respectivas, y  $A$  está dada por la ecuación (IV.8). El rendimiento cuántico de fluorescencia puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{I_f}{I_a} \quad (IV.10)$$

Luego, el rendimiento cuántico relativo a la forma reducida ( $x_{LE} = 1$ ) puede ser escrito como:

$$\phi_r = \frac{x_{LE} A_{LE} + x_{PE} A_{PE} \frac{\phi_{PE}}{\phi_{LE}} + y_F x_{EM} A_{EM} \frac{\phi_{EM}}{\phi_{LE}}}{x_{LE} A_{LE} + x_{PE} A_{PE} + x_{EM} A_{EM}} \quad (IV.11)$$

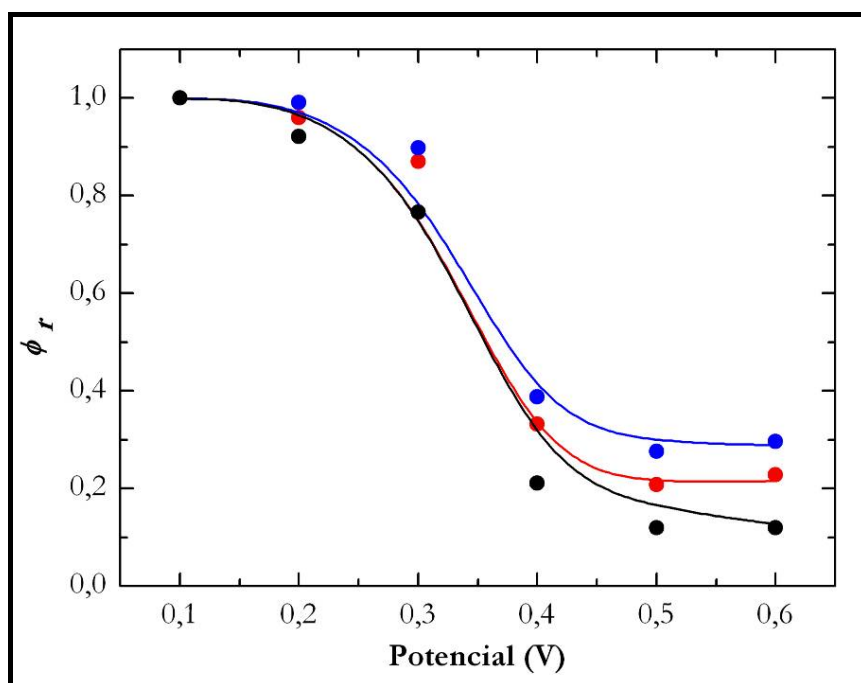
Como se observó en la Figura IV.9, hay un rendimiento cuántico límite cuando el polímero está completamente en su estado EM ( $x_{EM} = 1$ ). Este rendimiento cuántico límite está dado por:

$$\phi_{lim} = y_F \frac{\phi_{EM}}{\phi_{LE}} \quad (IV.12)$$

El rendimiento cuántico relativo puede ser reescrito como sigue:

$$\phi_r = \frac{x_{LE}A_{LE} + x_{PE}A_{PE} \frac{\phi_{PE}}{\phi_{LE}} + \phi_{lim}x_{EM}A_{EM}}{x_{LE}A_{LE} + x_{PE}A_{PE} + x_{EM}A_{EM}} \quad (IV.13)$$

En la Figura IV.17 se presentan los puntos experimentales de rendimiento cuántico relativo en función del potencial para tres *films* de PANI de distinto espesor (los mismos que en la Figura IV.9, junto con el ajuste utilizando la ecuación (IV.13)).



**Figura IV.17:** Rendimientos cuánticos de fluorescencia relativos,  $\phi_r$ , en función del potencial aplicado y ajuste por el modelo de tres especies emisoras.  
Negro: 30,9 mC cm<sup>-2</sup>; Rojo: 20,3 mC cm<sup>-2</sup>; Azul: 9,8 mC cm<sup>-2</sup>.

Como puede observarse, la ecuación (IV.13) ajusta razonablemente los datos experimentales, con  $\phi_{PE} = 0,3\phi_{LE}$  para *films* de PANI de diferente espesor;  $\phi_{lim}$  adquiere valores entre 0,12 y 0,29 para *films* de  $Q$  desde 30,9 a 9,8 mC cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Los valores de  $\phi_{lim}$  son directamente obtenidos a partir de los datos experimentales, entonces  $\phi_{PE}/\phi_{LE}$  es el único parámetro ajustable. También debe notarse que estos

resultados no pueden ajustarse satisfactoriamente considerando solo dos especies, una reducida y otra oxidada.

Desafortunadamente, como  $y_F$  no puede obtenerse independientemente, no es posible determinar los espectros de emisión por separado para cada una de las 3 especies. Los resultados del ajuste indican que la forma PE tiene un rendimiento cuántico menor a la forma LE. Esto puede ser atribuido a la introducción de niveles de energía adicionales dentro del *band gap* durante la formación del catión radical, como puede observarse por la presencia de una nueva banda de absorción alrededor de 425 nm. Nuevamente, como  $y_F$  no es conocido, no es posible obtener  $\phi_{EM}$ ; se puede esperar, en principio, que sea menor que  $\phi_{PE}$ . Aún con estas limitaciones, es claro que el comportamiento de fluorescencia de *films* de PANI es consistente con la presencia de tres especies redox, cada una con su propio comportamiento de absorción y emisión. Además, los resultados de todas las medidas ópticas realizadas sobre los *films* de PANI concuerdan con los obtenidos a partir de las medidas de cronoamperometría. Además, el hecho de que las tres especies redox de PANI presenten cada una sus propias características de emisión (es decir, diferentes rendimientos cuánticos de fluorescencia) también explica el porqué del cambio en la forma de los espectros de emisión a medida que aumenta el potencial, tal cual ha sido observado en la Figura IV.7.

Como ya se comentó,  $\phi_{im}$  decrece a medida que el espesor del film aumenta; esto está de acuerdo con los resultados de Wu y Chang [Wu, 2005], los cuales indican que en *films* más gruesos las cadenas de polianilina están más empaquetadas y ordenadas, es decir, hay mayor interacción entre cadenas. A medida que el film se vuelve más ordenado, una fracción mayor de polímero está involucrada en dominios conductores y, consecuentemente, la fracción de excitones lejanos será menor.

### IV.4 Conclusiones del Capítulo

Las siguientes conclusiones se deducen a partir de los resultados presentados en este capítulo:

1. El rendimiento cuántico relativo de *films* de PANI soportados sobre platino es máximo para el estado completamente reducido y decae principalmente entre 0,3 y 0,4 V, hasta alcanzar un valor mínimo y límite a 0,6 V.
2. El comportamiento del rendimiento cuántico relativo en función del potencial aplicado es interpretado en términos de tres estados de oxidación: leucoesmeraldina, protoesmeraldina y esmeraldina, cada forma con diferentes características de absorción y emisión.
3. En la forma esmeraldina, la presencia de dominios conductores cuasi-cristalinos desactiva completamente la emisión de los excitones localizados dentro de esos dominios o dentro de una distancia igual a la longitud de deslocalización del electrón.

## Capítulo V

Estudio de la fluorescencia de *films* de polianilina sobre platino y sobre FTO.  
Dependencia con el espesor del film.



## Capítulo V

### Estudio de la fluorescencia de *films* de polianilina sobre platino y sobre FTO. Dependencia con el espesor del film.

#### V.1 Detalles experimentales

En este capítulo se presenta el estudio de la dependencia de la emisión fluorescente de polianilina con el espesor del *film*. Esto se realizó de dos formas diferentes: una fue empleando películas separadas de distintos espesores; la otra manera fue emplear una misma película, para lo cual se registraron espectros de emisión durante la electropolimerización por voltametría cíclica, deteniendo a intervalos el barrido de potencial en el límite catódico, y luego continuando. Se presentan primero estos últimos.

##### V.1.1 *Fluorescencia durante la polimerización de anilina*

Para llevar a cabo la polimerización de anilina se utilizó la técnica de voltametría cíclica, con un sistema de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó, en primera instancia, una lámina de platino cuidadosamente pulida (como ya ha sido descrito en el Capítulo II), como referencia un electrodo normal de  $H^+/H_2$  y como contraelectrodo o electrodo auxiliar, una lámina de platino. En una segunda instancia, se cambió el electrodo de trabajo por uno comercial conocido como FTO (óxido de estaño dopado con fluor) que consiste en una placa rectangular de vidrio recubierta por dicho óxido en una de sus caras.

La solución utilizada fue anilina 0,1 M en  $H_2SO_4$  1 M. Las voltametrías se llevaron a cabo de 0,05 a 1,00 V, con una velocidad de barrido de 0,05 V/seg.

El protocolo utilizado para las mediciones sobre platino fue el siguiente:

- Cinco ciclos de 0,05 a 1,00 V.
- Detención de la polimerización fijando el potencial en 0,05 V.
- Estabilización del sistema, controlando la corriente.
- Medición del espectro de fluorescencia (siempre a un potencial aplicado de 0,05 V), utilizando una longitud de onda de excitación de 310 nm, y un rango de emisión de 330 a 600 nm.
- Repetición de los puntos anteriores hasta obtener un film de carga (o espesor) deseado.

Y en el caso de utilizar FTO como soporte:

- Diez a quince ciclos de 0,05 a 1,00 V.
- Detención de la polimerización fijando el potencial en 0,05 V.
- Estabilización del sistema, controlando la corriente.
- Medición del espectro de fluorescencia (siempre a un potencial aplicado de 0,05 V), utilizando una longitud de onda de excitación de 340 nm, y un rango de emisión de 360 a 600 nm.
- Repetición de los puntos anteriores hasta obtener un film de carga (o espesor) deseado.

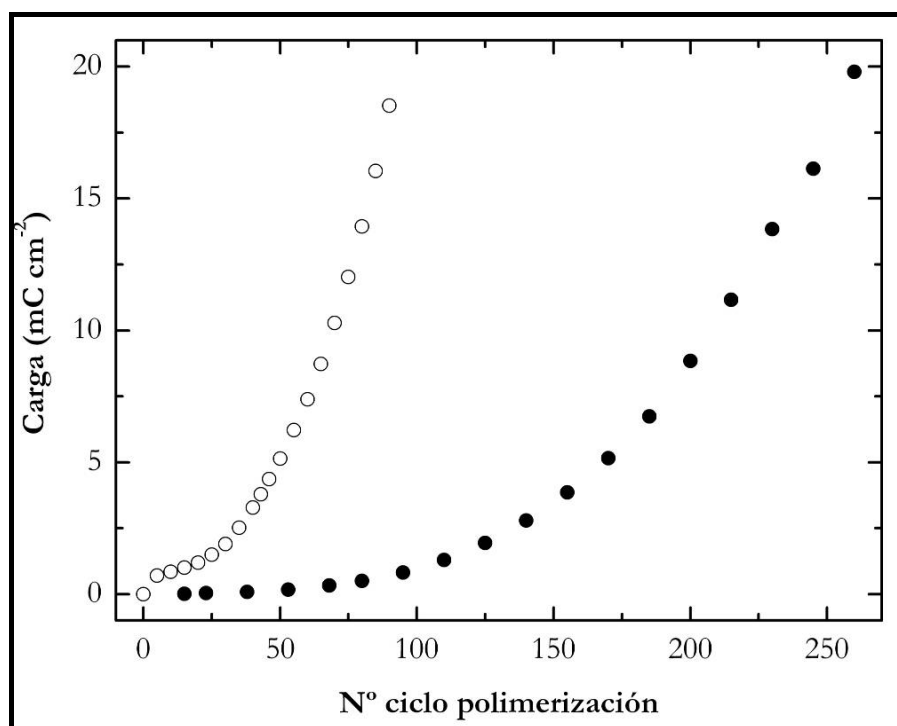
En general, se ha llegado a 90 ciclos de polimerización aproximadamente para el caso de la polimerización sobre platino, mientras que sobre FTO este número ascendió a aproximadamente 250. Independientemente del soporte, fue posible calcular la carga voltamétrica de reducción (total y entre 0,05 y 0,60 V) para cada ciclo de polimerización. Si se las normaliza por el área del electrodo ocupada por el film, dichas magnitudes,  $Q_{tot}$  y  $Q$ , resultan una medida del espesor del film, como ya se ha comentado. Al igual que en los Capítulos III y IV se tomará a  $Q$  para cada film, es decir, la carga voltamétrica de reducción de 0,60 a 0,05 V normalizada por el área del electrodo de trabajo ocupada por el film.

Cabe mencionar que los valores de carga presentados corresponden a los obtenidos durante la polimerización. En este caso no se han efectuado voltametrías cíclicas en

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, dado que para realizar dichas experiencias resulta necesaria la manipulación de la celda electroquímica / óptica (esto es: vaciado, lavado y llenado), hecho que puede llevar a una modificación de la posición y/o orientación del electrodo de trabajo. Esto último introduce dispersión en las mediciones de fluorescencia.

Las diferencias observadas entre ambos protocolos de medición radican justamente en la naturaleza de los soportes utilizados. La primer diferencia corresponde al número de ciclos de polimerización entre mediciones de la emisión de fluorescencia, la cual está relacionada con el número total de ciclos llevados a cabo para obtener un film de una carga deseada. La segunda corresponde a las longitudes de onda de excitación y emisión seleccionadas.

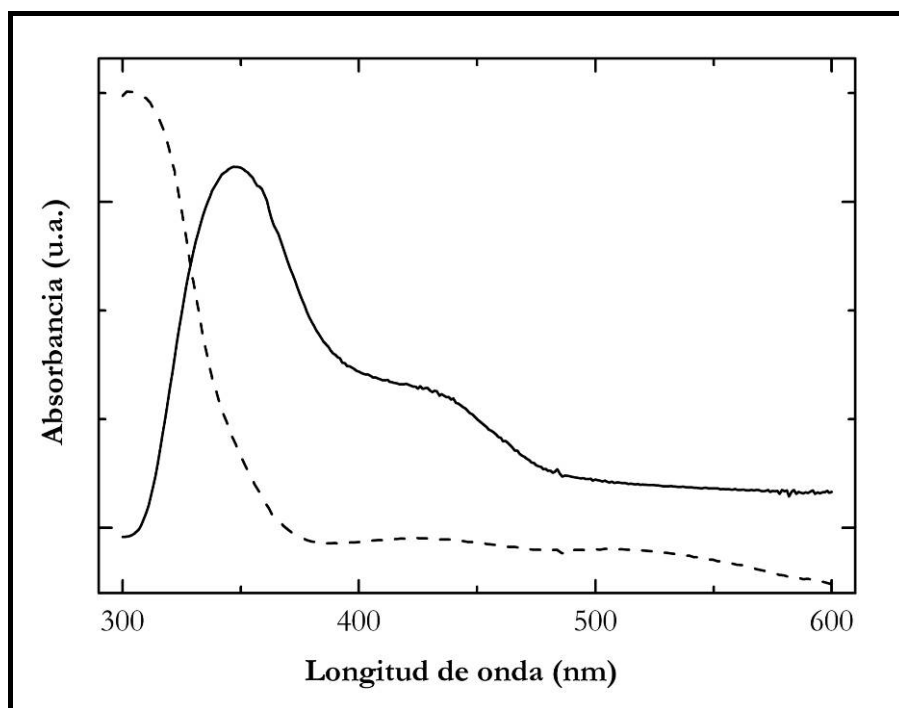
El primer efecto puede deberse a una cinética de polimerización más lenta sobre el FTO con respecto al platino, hecho que probablemente puede ser explicado a partir de la estructura, resistividad y/o morfología de ambos electrodos. En la Figura V.1 se presentan, para ambos soportes, la carga de reducción  $Q$  normalizada por el área del electrodo ocupada por el film, en función del número de ciclos de polimerización.



**Figura V.1:** Carga catódica en función del número de ciclo de polimerización. Círculos vacíos: sobre platino ; círculos llenos: sobre FTO.

El segundo efecto se deduce a partir de los espectros de absorbancia de los *films* sobre ambos soportes, tal cual puede observarse en la Figura V.2. Cabe aclarar que no es posible contar con el espectro de absorción de PANI sobre platino, dada la densidad óptica del mismo, pero sí se han medido los espectros de absorción de PANI sobre películas delgadas de oro, hecho que permite distinguir entre soporte del tipo metálico (oro, platino) y tipo semiconductor (FTO).

Como puede observarse en la Figura V.2, la diferencia más importante radica en el corrimiento de la banda de absorción (correspondiente a una transición de tipo  $\pi-\pi^*$ ) hacia mayores longitudes de onda, en el caso de utilizar FTO como soporte.



**Figura V.2:** Espectros de absorción de *films* de PANI sobre oro (---) y sobre FTO (—)

### V.1.2 Fluorescencia de *films* de PANI de distinto espesor

En este caso, las medidas de emisión de fluorescencia fueron independientes unas de otras, es decir, correspondieron a *films* de distinto espesor (carga) sintetizados cada vez.

La metodología de síntesis ya fue descrita en la parte experimental (Capítulo II), y en este caso se utilizó una lámina de platino como electrodo de trabajo.

En esta parte del trabajo el objetivo no fue simplemente ver la dependencia de la fluorescencia con el espesor del film, sino también determinar los rendimientos cuánticos de fluorescencia absolutos de PANI en forma de film. Para ello se seleccionó como estándar de fluorescencia una película de antraceno en acrílico, soportada sobre una lámina de platino. Dicha película se depositó por *spin coating*, a partir de una solución densa de acrílico y antraceno disueltos en cloroformo. El espectro de emisión de fluorescencia del estándar fue registrado cada vez, para cada película de PANI inmediatamente a continuación de las medidas con el objeto de reproducir exactamente las condiciones instrumentales.

## V.2 Corrección de los espectros de emisión de fluorescencia de PANI soportada sobre FTO

Claramente, en el caso de las medidas sobre platino, los espectros de emisión de fluorescencia pueden ser corregidos en base a la ecuación (V.1), la cual ya fue presentada en esta tesis, en el Capítulo IV:

$$I_{m,c} = I_m \left\{ \frac{1}{\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e} \right)} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right) \right] + \frac{f_e \exp \left( -\frac{2\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right)}{\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e} \right)} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right) \right] + \right. \quad (V.1)$$

$$\left. + \frac{f_0 \exp \left( -\frac{2\alpha_0 L}{\cos \theta_0} \right)}{\left( -\frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e} \right)} \left[ 1 - \exp \left( \frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right) \right] + \frac{f_0 f_e \exp \left( -\frac{2\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{2\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right)}{\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e} \right)} \left[ \exp \left( \frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}$$

En la ecuación (V.1) se puede observar que los términos segundo, tercero y cuarto del factor de corrección de la fluorescencia (para *films* soportados sobre metales) contienen

a la reflectancia del metal, ya sea a la longitud de onda de excitación como en el rango de emisión. Dichos términos pueden ser considerados despreciables en el caso de *films* soportados sobre FTO, debido a que su superficie no resulta apreciablemente reflectiva en las condiciones experimentales.

Entonces, la ecuación (V.1) se simplifica considerablemente:

$$I_{m,e} = I_m \left\{ \frac{1}{\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e} \right)} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (V.2)$$

Para obtener  $I_m$ , es decir, la intensidad de fluorescencia debida al film medida por el detector es necesario efectuar correcciones, ya que el FTO presenta una cierta emisión de fluorescencia. Entonces, en el caso de *films* soportados sobre FTO, la intensidad de fluorescencia total medida en el detector está dada por la siguiente ecuación:

$$I_{\text{total}} = I_{\text{FTO}} + I_m \quad (V.3)$$

Donde  $I_{\text{total}}$  es la intensidad de fluorescencia total que llega al detector,  $I_{\text{FTO}}$  es la intensidad de fluorescencia debida al FTO para cada espesor del film polimérico e  $I_m$  es la intensidad de fluorescencia del polímero.

A su vez,  $I_{\text{FTO}}$  puede ser escrita de la siguiente forma:

$$I_{\text{FTO}} = T_{\text{PANI}}(\lambda_0) T_{\text{PANI}}(\lambda_e) I_{\text{FTO},0} \quad (V.4)$$

Como ya se comentó,  $I_{\text{FTO}}$  corresponde a la intensidad de fluorescencia del FTO, la cual depende del espesor del film polimérico: a menor espesor mayor será la intensidad del haz de excitación que llegue al FTO, entonces mayor será su contribución a la fluorescencia total medida en el detector.  $T_{\text{PANI}}(\lambda_0)$  corresponde a la transmitancia del polímero a la longitud de onda de excitación y representa la fracción de luz de

excitación que llega al FTO por no ser absorbida previamente por la PANI.  $T_{\text{PANI}}(\lambda_e)$  corresponde a la transmitancia en el rango de emisión y corresponde a la fracción del haz emitido por el FTO que llega al detector. Por último,  $I_{\text{FTO},0}$  corresponde a la intensidad de emisión del FTO desnudo, es decir, sin depósito de film polimérico y en las mismas condiciones instrumentales. La transmitancia de cada una de las cargas de PANI no pudo ser registrada directamente, ya que durante las mediciones de la emisión de fluorescencia es conveniente que la celda permanezca inmóvil, para evitar posibles movimientos del electrodo de trabajo. Entonces, al igual que en el Capítulo IV, las absorbancias (o transmitancias) de los *films* cuya fluorescencia fue registrada, fue obtenida a partir de una calibración. Para ello se siguió el mismo protocolo de medición descrito en este Capítulo para las medidas de emisión de fluorescencia, pero esta vez registrando el espectro de absorción UV-Visible (también a 0,05 V). Luego, se realizaron curvas de calibración a partir de los gráficos de Absorbancia en función de la carga para cada longitud de onda del espectro de absorción, y a partir de las regresiones lineales fueron obtenidos, entonces, los espectros de absorción de las cargas de interés. Luego, por simple transformación matemática, fueron obtenidas las transmitancias correspondientes.

Entonces,  $I_m$  se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$I_m = I_{\text{total}} - I_{\text{FTO}} \quad (\text{V.5})$$

Para todas las mediciones de fluorescencia donde se utilizó como electrodo de trabajo al FTO se emplearon estas ecuaciones para obtener la intensidad de fluorescencia de PANI que llega al detector. Combinando las ecuaciones (V.2) – (V.5), se obtiene la ecuación (V.6), la cual permite obtener la intensidad de fluorescencia corregida para *films* soportados sobre FTO:

$$I_{m,c} = (I_{\text{total}} - T_{\text{PANI}}(\lambda_0) T_{\text{PANI}}(\lambda_e) I_{\text{FTO},0}) \left\{ \frac{1}{\left( \frac{\alpha_0}{\cos \theta_0} + \frac{\alpha_e}{\cos \theta_e} \right)} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha_0 L}{\cos \theta_0} - \frac{\alpha_e L}{\cos \theta_e} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (\text{V.6})$$

Como puede observarse, la ecuación (V.6) contiene términos de absorbancia de los *films* poliméricos a la longitud de onda de excitación y en el rango de emisión (como  $\alpha_0$ ,  $\alpha_e$ ,  $T_{\text{PANI}}(\lambda_0)$  y  $T_{\text{PANI}}(\lambda_e)$ ), como así también la intensidad de fluorescencia del propio FTO (como  $I_{\text{FTO},0}$ ).

### V.3 Determinación de los rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia de *films* soportados sobre platino

A partir de la ecuación (V.1) es posible obtener los rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia de *films* de PANI soportados sobre platino, utilizando una referencia adecuada e integrando  $I_{m,c}$  en todo el rango de longitudes de onda. Como ya se mencionó, para este fin se utilizó como referencia un film de antraceno contenido en acrílico. Para conocer el espectro de absorbancia del estándar, el film de acrílico conteniendo antraceno se depositó sobre una ventana rectangular transparente de cuarzo. Cabe mencionar que se fabricaron diez *films* distintos, con el objetivo de verificar la reproducibilidad de la técnica *spin coating*, y para asegurar que el espectro de absorbancia medido y necesario para la obtención de los rendimientos cuánticos de fluorescencia de los *films* de PANI sea confiable. Afortunadamente, dentro del error experimental, se obtuvieron espectros de absorbancia muy similares, por lo que se utilizó un promedio de los mismos.

Debido a que la absorbancia del estándar, tanto a la longitud de onda de excitación como en el rango de emisión, resulta muy pequeña, y con esto se cumple la condición que  $\alpha L \ll 1$  (donde  $\alpha$  es el coeficiente de extinción y  $L$  es el camino óptico o espesor del film) entonces la ecuación (V.1) se simplifica considerablemente, en el caso de la película de antraceno contenida en acrílico. Cabe recordar que si  $\alpha L \ll 1$ , entonces  $1 - \exp(-\alpha L) \cong \alpha L$ .

Así resulta la ecuación (V.7), que permite entonces obtener los espectros de emisión de fluorescencia corregidos para el estándar elegido, en particular, y para *films* de baja absorbancia, en general:



$$I_{m,c} = I_m \left\{ \frac{1}{1 + f_e + f_0 + f_0 f_e} \right\} \quad (V.7)$$

Cabe mencionar que, al igual que en el caso de la corrección de la emisión de fluorescencia de los *films* de PANI sobre platino,  $I_m$  corresponde a la intensidad de fluorescencia medida, corregida por la dispersión metálica del fondo.

Luego, para determinar los rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia de *films* de PANI soportados sobre platino, es necesario aplicar la siguiente ecuación:

$$\phi_{\text{PANI}} = \phi_{\text{AN}} \frac{A_{\text{AN}}}{A_{\text{PANI}}} \frac{\int I_{m,c \text{ PANI}} d\lambda}{\int I_{m,c \text{ AN}} d\lambda} \quad (V.8)$$

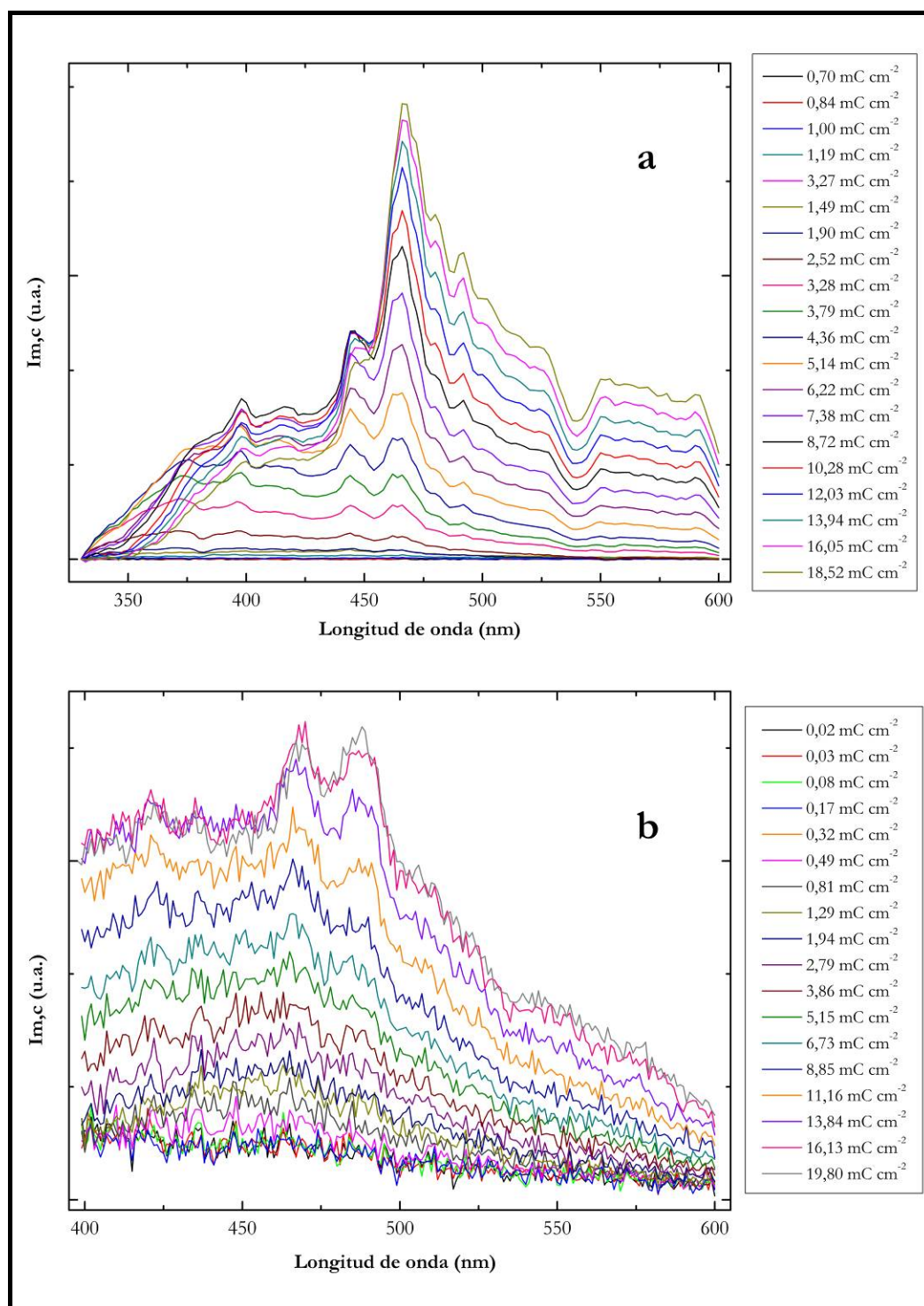
donde el subíndice AN indica el antraceno y  $A$  corresponde a la absorbancia a la longitud de onda de excitación. Según se encuentra reportado en literatura [Guilbault, 1990] el rendimiento cuántico de fluorescencia de antraceno en acrílico es 0,24. Así, se cuenta con toda la información necesaria para determinar los rendimientos cuánticos de fluorescencia de las distintas películas de PANI sintetizadas sobre platino.

## V.4 Resultados

### V.4.1 *Fluorescencia en función del espesor de films de PANI, durante la polimerización de anilina sobre platino y sobre FTO*

En primer lugar se presentan, en la Figura V.3, los espectros de emisión de fluorescencia a 0,1 V corregidos según el tipo de electrodo de trabajo utilizado, registrados durante la polimerización de anilina. En (a) se encuentran los espectros correspondientes a la polimerización sobre platino y en (b) sobre FTO. En ambos gráficos se puede observar claramente que la intensidad de fluorescencia aumenta

conforme crece la carga (espesor) del film polimérico, es decir, a medida que aumenta el número de ciclos empleados en la polimerización.



**Figura V.3:** Espectros de emisión de fluorescencia corregidos a  $E = 0,1$  V de films de PANI sobre platino (a) y sobre FTO (b). Referencias de carga asociada a cada espectro de fluorescencia, dentro de la figura.

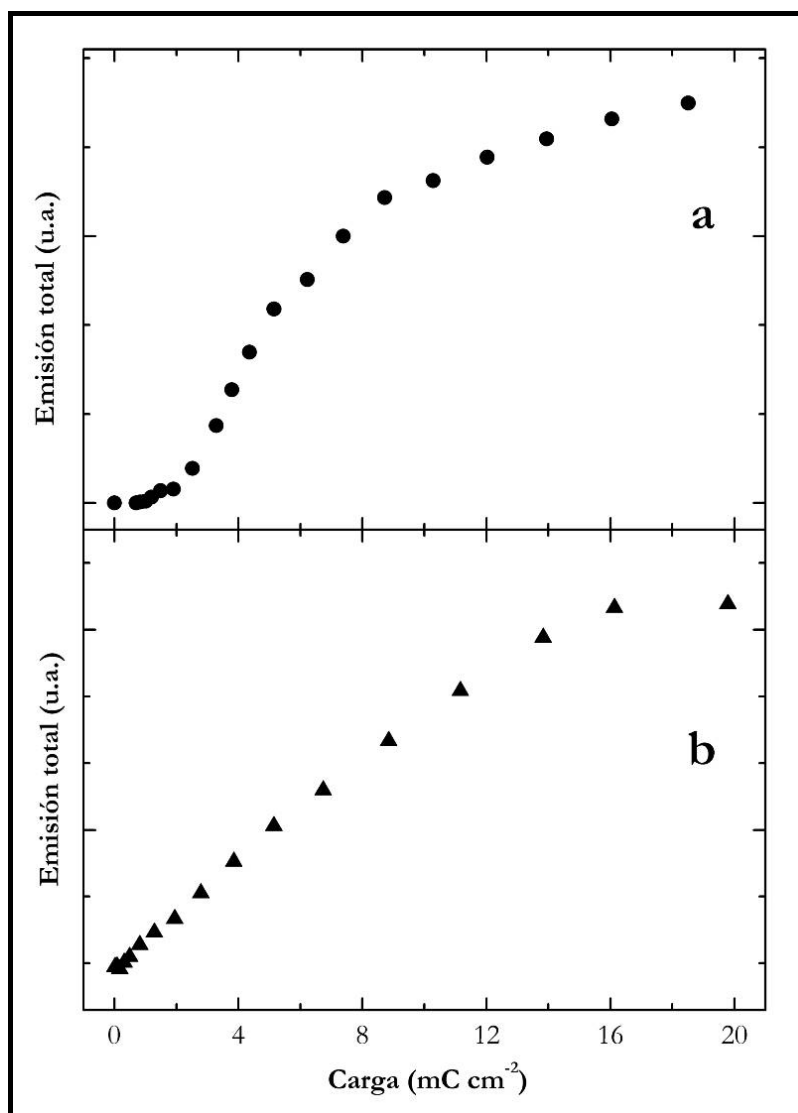
Otro hecho que puede observarse es que para ambos soportes la banda de emisión se encuentra centrada en el mismo rango de longitudes de onda, aproximadamente entre 450 y 500 nm, a pesar del corrimiento en la banda de absorción ( $\pi$ - $\pi^*$ ) hacia longitudes de onda mayores, en el caso del FTO. Esto indica que el estado emisor no es alterado significativamente por el diferente soporte, a pesar de la diferente forma de las bandas. Además, como ya se indicó en capítulos anteriores, los picos observados son debidos a la dispersión Raman.

Por otro lado, se determinó la emisión total de fluorescencia para cada carga de film y para cada tipo de soporte, integrando cada uno de los espectros de emisión de fluorescencia a 0,1 V corregidos en todo el rango de longitudes de onda.

En la Figura V.4 se puede observar, entonces, el comportamiento de la emisión total de fluorescencia a 0,1 V corregida (o bien, la integral del espectro de emisión de fluorescencia a 0,1 V corregida) en función de la carga del film, para ambos tipos de soporte.

En el caso de *films* soportados en platino (Figura V.4a) se observa que a cargas (o sea espesores) pequeñas la fluorescencia es prácticamente nula como se mostró en el Capítulo III, hecho que se debe a la interacción con la superficie metálica (electrodo de platino), como se analiza más adelante. A partir de un espesor crítico, la fluorescencia comienza a aumentar rápidamente, y luego de este crecimiento se alcanza una zona de menor pendiente, pero la intensidad continúa aumentando. En el caso de *films* soportados sobre FTO (Figura V.4b) la fluorescencia total aumenta desde cargas pequeñas, es decir, no se manifiesta la desactivación que ocurre sobre el metal. Esto está directamente relacionado con el aumento de la concentración de fluoróforos a medida que crece el espesor del film polimérico. Luego, se observa que se aproxima a una zona de intensidad constante (*plateau*), es decir la intensidad de fluorescencia tiende a hacerse independiente del espesor. Debido al aumento de la absorbancia, que se hace muy grande en esta zona y, de esta manera, introduce indeterminaciones inaceptables, no fue posible continuar las medidas de fluorescencia con espesores mayores. El *plateau* puede atribuirse a que se alcanzó un espesor tal que el haz de excitación no atraviesa completamente el film sino que es prácticamente extinguido antes de alcanzar la

superficie de FTO, y entonces la intensidad de emisión se hace constante. En otras palabras, se alcanza una situación en la que solo emite una capa superficial de la película de polímero.

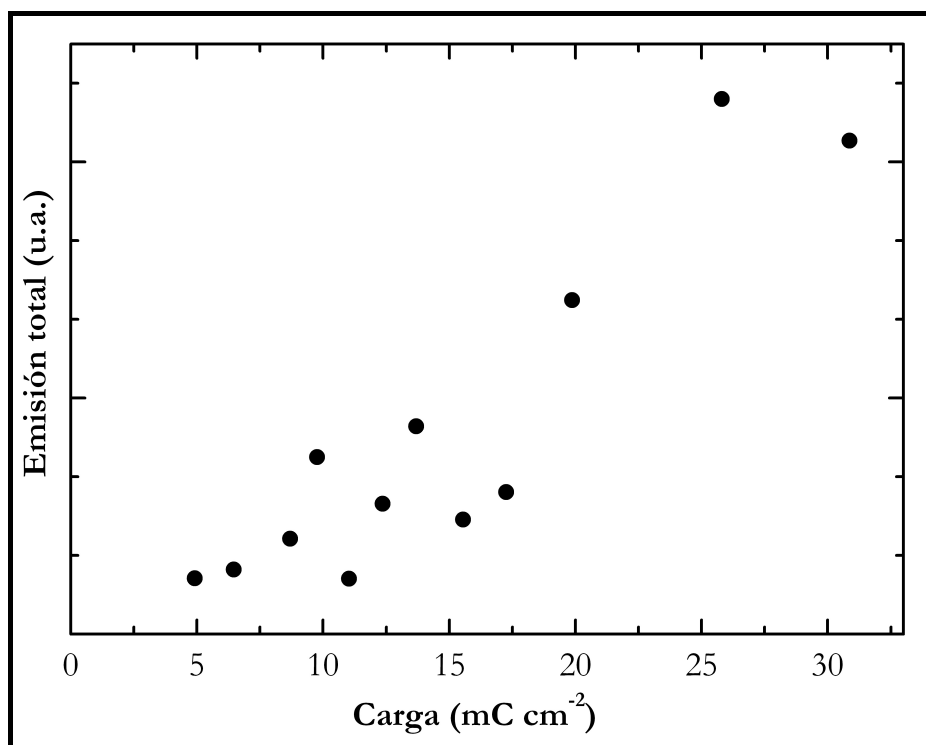


**Figura V.4:** Emisión total a  $E = 0,1 \text{ V}$  (integral de fluorescencia corregida) en función de la carga del film de PANI durante la polimerización de anilina sobre platino (a) y sobre fto (b).

#### V.4.2 Fluorescencia en función de la carga de films independientes de PANI sobre platino

Como ya se ha comentado, también se realizaron medidas de fluorescencia de *films* de PANI de distinto espesor, sintetizados de manera independiente. En primer lugar se

presenta, en la Figura V.5, el comportamiento de la emisión de fluorescencia total a 0,1 V (esto es, la integral del espectro de emisión de fluorescencia a 0,1 V corregido en todo el rango de longitudes de onda) en función de la carga del film polimérico.



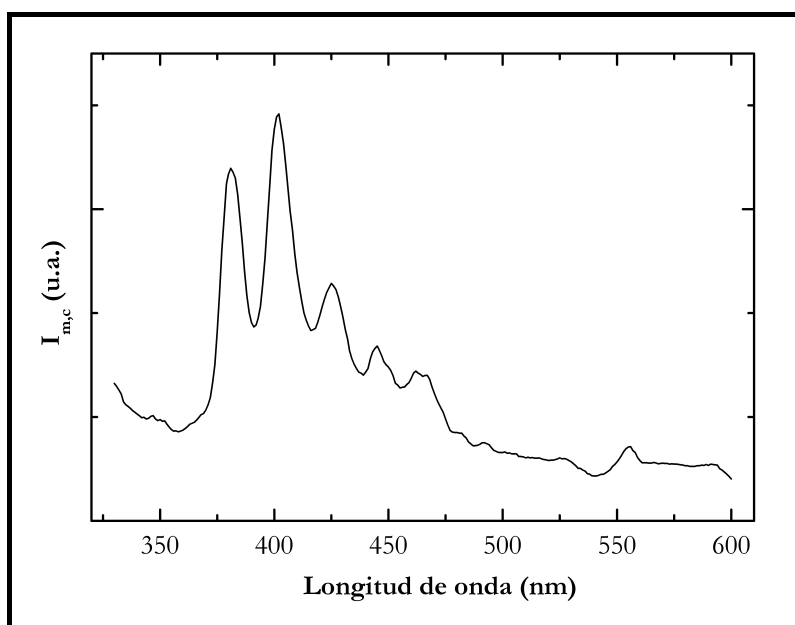
**Figura V.5:** Emisión total a 0,1 V (integral de fluorescencia corregida) vs. la carga de películas de PANI sintetizadas de forma independiente.

Como puede observarse, estas medidas presentan una gran dispersión, por tratarse de mediciones independientes, es decir, de *films* sintetizados cada vez, y además en días distintos. Por otro lado, la emisión de fluorescencia no se encuentra corregida por diferencias instrumentales a través del uso de una referencia. A pesar de ello, el comportamiento global observado se corresponde satisfactoriamente con el presentado en la Figura V.4a, donde para cargas bajas la emisión de fluorescencia es prácticamente nula y constante a pesar de que aumente el espesor (medido por la carga) del film de PANI. Luego hay un crecimiento de la emisión total a medida que aumenta el espesor del film, para luego llegar a una menor variación, o casi constancia, con el aumento del espesor del film, tal cual ha sido comentado cuando se presentaron las medidas de fluorescencia durante la polimerización de anilina y en el Capítulo III.

### V.4.3 Rendimientos cuánticos de fluorescencia de films de PANI sobre Pt

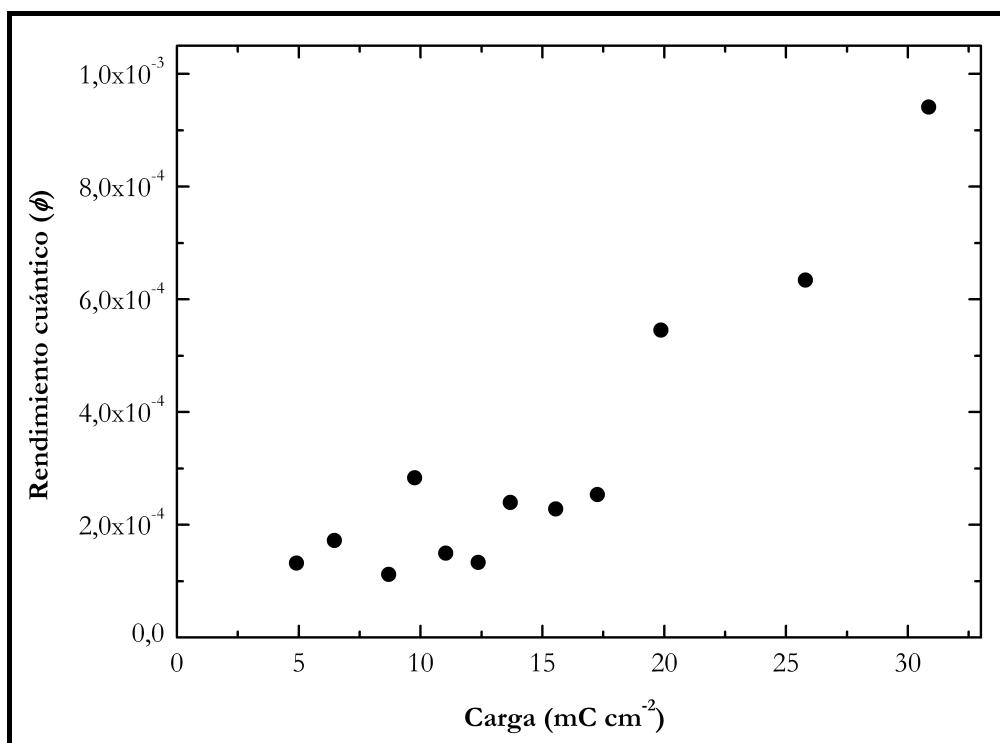
Se han determinado los rendimientos cuánticos de fluorescencia de cada uno de los *films* de PANI presentados en la Figura V.5, aplicando la ecuación (V.8), a cada uno de los potenciales aplicados. Estos son en realidad rendimientos cuánticos promedio para un dado espesor, ya que como se vió la emisión varía a medida que aumenta el espesor.

Cabe mencionar que el espectro de emisión del estándar (antraceno en acrílico, depositado sobre platino) fue registrado cada vez, es decir, para cada film de PANI en particular, ya que, como se comentó, las mediciones de fluorescencia fueron realizadas en días distintos. En la Figura V.6 se presenta el espectro de emisión de fluorescencia del film de antraceno contenido en acrílico, depositado sobre platino por *spin coating*.



**Figura V.6:** Espectro de emisión de fluorescencia corregido ( $I_{m,c}$ ) del film de antraceno contenido en acrílico, depositado por *spin coating* sobre una lámina rectangular de platino.

A continuación se presenta la Figura V.7, donde se observa el comportamiento del rendimiento cuántico de fluorescencia a 0,1 V en función de la carga del film de PANI:



**Figura V.7:** Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi$ ) a 0,1 V vs. la carga / área de películas de PANI sintetizadas de forma independiente.

Como puede observarse en la Figura V.7, el rendimiento cuántico de fluorescencia a  $E = 0,1$  V de *films* de PANI depositados sobre platino aumenta a medida que crece la carga del film, comportamiento que ya ha sido observado para la emisión total de fluorescencia a 0,1 V (Figura V.5). Sin embargo, a cargas altas, se presentan diferencias significativas. En el caso de la emisión total se observa un rango de menor pendiente mientras que en el rendimiento cuántico de fluorescencia no parece observarse, es decir, aumenta conforme crece la carga del film, en todo el rango.

Además, cabe mencionar que en el caso de la Figura V.7, aún reproduciendo cuidadosamente las condiciones experimentales y corrigiendo por la referencia, las mediciones presentan una dispersión relativamente alta, lo que puede atribuirse a la naturaleza de la electropolimerización de anilina.

Debido al hecho de que se promedia sobre el espesor, los rendimientos cuánticos de fluorescencia a 0,1 V resultan inicialmente menores a los determinados para PANI en solución de NMP, tal cual se presentó en el Capítulo III. En el caso de *films* puede

observarse que los rendimientos cuánticos varían desde aproximadamente  $1,0 \cdot 10^{-4}$  hasta  $1,0 \cdot 10^{-3}$  a medida que crece el espesor del film, mientras que en el caso de las medidas en solución se obtuvo, para PANI en su estado leucoesmeraldina base (LB) un  $\phi = 1,2 \cdot 10^{-3}$  (ver Capítulo II). Sería de esperar que a mayores espesores se alcance ese valor y luego permanezca constante por la atenuación del haz de excitación.

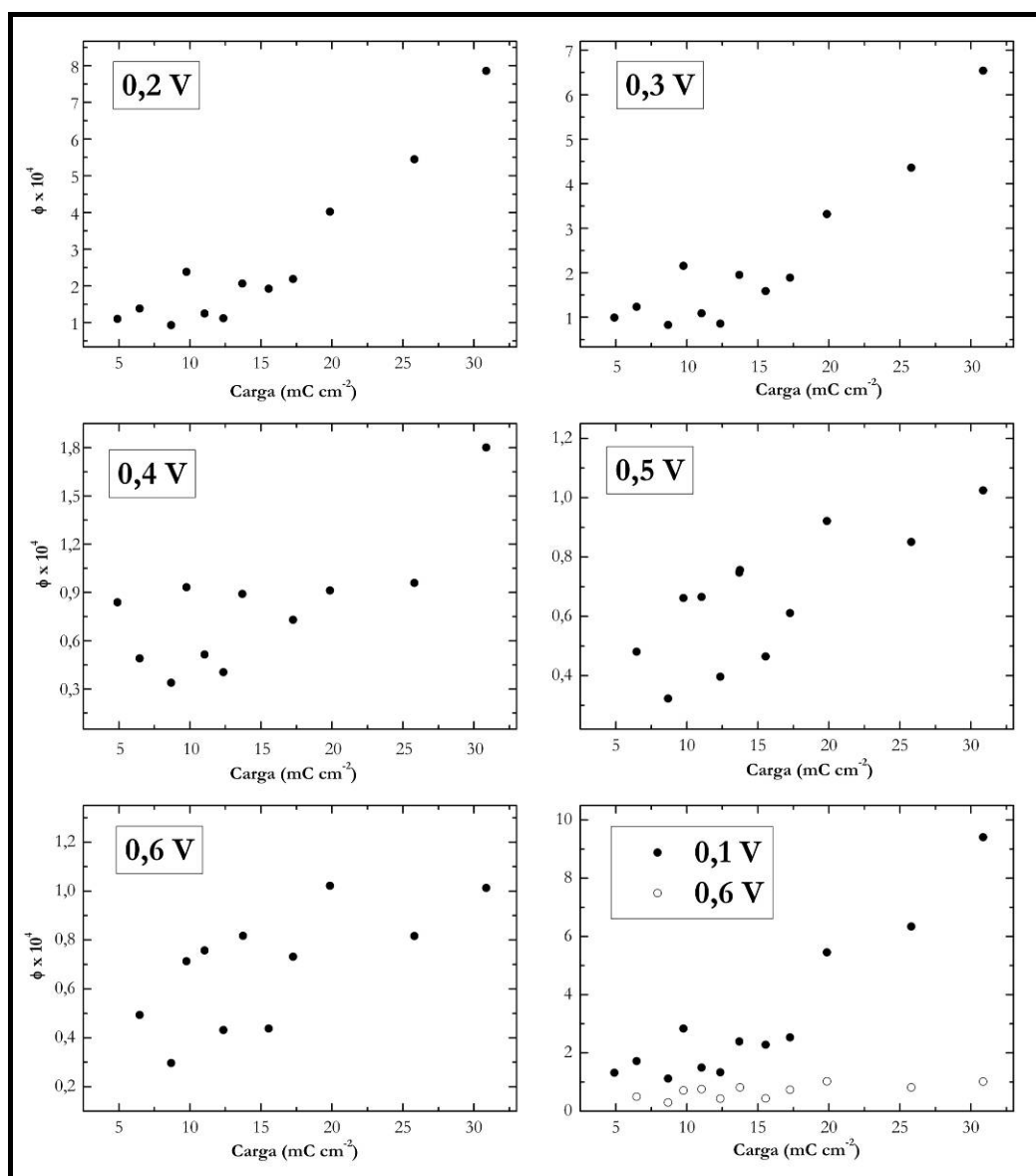
Lamentablemente, no se ha podido llegar a ese límite porque, precisamente por el mayor espesor del film, las absorbancias se hacen muy grandes y la incertidumbre introducida en el resultado hace que prácticamente pierda toda validez. Sin embargo, es posible que el rendimiento cuántico intrínseco del film (es decir, descontando el efecto del metal) no sea el mismo que en solución. Si bien se trata en ambos casos de leucoesmeraldina, en las medidas sobre film se tiene la forma sal del polímero, mientras que en solución se mide la forma base. Puede haber diferencias debidas simplemente a un diferente entorno químico en ambos medios. Como se acaba de comentar, en las medidas en solución no existen interacciones iónicas, justamente por tener al polímero en su forma neutra, mientras que en las medidas sobre *films*, el polímero se encuentra en su forma sal, es decir, cargado positivamente, entonces interactúa con los aniones del electrolito soporte, en este caso  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Además se presentan interacciones del tipo puente hidrógeno con el medio y entre cadenas.

También se han determinado los rendimientos cuánticos de fluorescencia a los demás potenciales aplicados, es decir, a 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 y 0,6 V. A continuación se presenta, en la Figura V.8, el comportamiento del rendimiento cuántico de fluorescencia para dichos potenciales aplicados, en función de la carga del film de PANI y la comparación entre el comportamiento a 0,1 V y 0,6 V.

Como puede verse, a un potencial aplicado de 0,2 V, el comportamiento del rendimiento cuántico de fluorescencia en función de la carga del film resulta prácticamente idéntico al observado a 0,1 V, salvo que los valores de  $\phi$  resultan un poco menores (ver que el rendimiento cuántico adquiere como valor máximo aproximadamente  $8 \cdot 10^{-4}$ ). Este hecho es coherente con lo ya observado al estudiar la dependencia de la emisión de fluorescencia con el potencial aplicado, donde a medida



que se va oxidando al film se da lugar a procesos de desactivación de la emisión por aparición de conducción eléctrica.



**Figura V.8:** Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi$ ) en función de la carga de films de PANI sobre platino. Referencias de potencial aplicado, dentro de cada gráfico.

Luego, a 0,3 V también se observa un comportamiento similar con respecto a 0,1 y 0,2 V, con un  $\phi$  máximo de  $6,5 \cdot 10^{-4}$  aproximadamente. El cambio importante en el comportamiento ocurre justamente al pasar de 0,3 a 0,4 V, coherente con el pico de oxidación de leucoesmeraldina a esmeraldina, observado en los experimentos de

voltametría cíclica. Un resultado esperado, y que puede visualizarse en las figuras, es que los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia caen marcadamente, debido a la oxidación del film. Además, se observa que a partir de 0,4 V el rendimiento cuántico de fluorescencia no varía apreciablemente con el aumento de la carga del film. Esto da lugar a que la diferencia en el rendimiento cuántico de fluorescencia entre la forma conductora de PANI y la forma aislante sea mayor en el caso de *films* más gruesos. Este resultado concuerda con los obtenidos al estudiar la dependencia del rendimiento cuántico relativo de fluorescencia con el potencial aplicado (Capítulo IV) para *films* de distinta carga, donde se observó que el rendimiento cuántico límite relativo era menor en el caso de *films* más gruesos.

#### ***V.4.4 Análisis de la emisión de fluorescencia en función del espesor para films de PANI sobre platino (superficie reflectiva) a $\lambda_e$ fija***

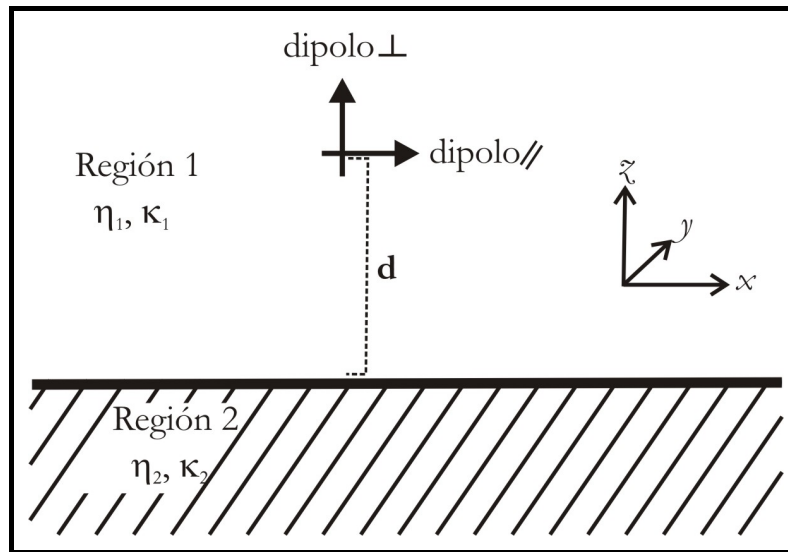
El tiempo de vida de una molécula excitada fluorescente cerca de una superficie reflectiva puede ser alterada debido tanto a la reflexión como a la absorción sobre la superficie. Drexhage y colaboradores [Drexhage, 1970] midieron el tiempo de vida de fluorescencia de un colorante, localizado a distintas distancias fijas de superficies de oro, plata y cobre. Se encontró que para distancias grandes de la superficie metálica el tiempo de vida de fluorescencia oscilaba como función de la distancia, mientras que para distancias pequeñas se acercaba a cero. Las oscilaciones se explican cualitativamente como debidas a la superficie metálica reflectiva, actuando como un espejo para el campo eléctrico de la especie emisora. La interferencia entre la onda reflejada y la onda inicial da lugar a las oscilaciones en el tiempo de vida [Drexhage, 1970; Kuhn, 1970].

La disminución en el tiempo de vida a medida que disminuye la distancia desde la superficie es debida a la transferencia de energía no radiativa desde la molécula excitada hacia el metal [Chance, 1974]. De esta forma, la molécula excitada actúa como un dipolo oscilante localizado cerca de una superficie parcialmente absorbente y parcialmente reflectiva.

En base a lo comentado arriba, Chance y colaboradores [Chance, 1978] desarrollaron una descripción clásica de la fluorescencia y transferencia de energía desde moléculas excitadas hacia superficies reflectivas. Cabe mencionar que también se ha desarrollado un tratamiento mecanocuántico acerca de las variaciones en el tiempo de vida [Morawitz, 1969; Philpott, 1973; Philpott, 1975] que está en completo acuerdo con los resultados clásicos.

Es por ello que para analizar los resultados de la emisión de fluorescencia en función del espesor de film de PANI a  $\lambda_e$  fija se tomó por conveniencia el tratamiento de Chance y colaboradores [Chance, 1978], que se presenta a continuación.

En primer lugar se presenta la geometría del sistema, en la Figura V.9. La Región 1 corresponde al film de PANI, con constante dieléctrica  $\epsilon_1$  ( $\epsilon_1 = \eta_1^2 - \kappa_1^2 + i2\eta_1\kappa_1$ ), donde  $\eta_1$  y  $\kappa_1$  son las partes real e imaginaria del índice de refracción. La Región 2 corresponde al electrodo de platino, con constante dieléctrica  $\epsilon_2$  ( $\epsilon_2 = \eta_2^2 - \kappa_2^2 + i2\eta_2\kappa_2$ ). Cabe mencionar que, dado que el análisis es para una  $\lambda_e$  fija, cada una de estas constantes ópticas está evaluada justamente a esa  $\lambda_e$ . Por último,  $d$  corresponde a la distancia desde el dipolo a la superficie reflectiva. Se consideran dos tipos de dipolo: los orientados perpendicularmente con respecto a la superficie, y los orientados en forma paralela.



**Figura V.9:** Geometría del sistema. La Región 1 corresponde al film de PANI, con constantes ópticas  $\eta_1$  y  $\kappa_1$  a  $\lambda_e$  ( $\epsilon_1 = \eta_1^2 - \kappa_1^2 + i2\eta_1\kappa_1$ ). La Región 2 corresponde al platino (superficie reflectiva) con constantes ópticas  $\eta_2$  y  $\kappa_2$  a  $\lambda_e$  ( $\epsilon_2 = \eta_2^2 - \kappa_2^2 + i2\eta_2\kappa_2$ ).

La superficie reflectiva (platino) presenta efectos significativos en las componentes radiativa y no radiativa del tiempo de vida, donde esta última aparece como resultado de la transferencia de energía no radiativa. A partir del método de Chance y colaboradores [Chance, 1978] es posible separar rigurosamente estos dos efectos. En base a la Figura V.9, si se considera un plano por encima del dipolo ( $z > d$ ) y un plano por debajo del mismo ( $0 < z < d$ ), se puede calcular la intensidad de fluorescencia total en cada uno de esos planos.

La intensidad correspondiente que atraviesa cada plano,  $F_{\uparrow}$  o  $F_{\downarrow}$ , se calcula integrando la componente normal del vector de Poynting,  $\mathbf{S}^*$ , que corresponde a la potencia de la radiación, sobre el plano:

$$\begin{aligned} F_{\uparrow,\downarrow} &= \text{Re} \int_{A_{\uparrow,\downarrow}} \mathbf{S}^* \cdot \mathbf{n} dA \\ \mathbf{S}^* &= \left( \frac{c}{8\pi} \right) \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \\ \mathbf{H} &= -i \left( \frac{\omega}{c} \right) \nabla \times \mathbf{\Pi} \end{aligned} \quad (\text{V.9})$$

$\mathbf{E}$  corresponde al campo eléctrico a cada punto en la Región 1,  $\mathbf{H}$  corresponde al campo magnético,  $\omega$  es la frecuencia,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\mathbf{\Pi}$  es el vector de Hertz, siendo este último diferente en dipolos perpendiculares y paralelos.

A partir del desarrollo matemático de Chance y colaboradores [Chance, 1978] se obtienen las siguientes ecuaciones para los dipolos perpendiculares (V.10) y paralelos (V.11):

$$\begin{aligned} \hat{b}_{\uparrow}^{\perp} &= q - \frac{3}{4} q \text{Im} \int_0^1 \left( 1 - |R^{\parallel}|^2 \right) \frac{u^3 du}{l_1} - \frac{3}{2} q \text{Im} \int_0^1 R^{\parallel} \frac{e^{-2l_1 \hat{d}}}{l_1} u^3 du \\ \hat{b}_{\downarrow}^{\perp} &= \frac{3}{4} q \text{Im} \int_0^1 \left( 1 - |R^{\parallel}|^2 \right) \frac{u^3 du}{l_1} - \frac{3}{2} q \text{Im} \int_1^{\infty} R^{\parallel} \frac{e^{-2l_1 \hat{d}}}{l_1} u^3 du \end{aligned} \quad (\text{V.10})$$

$$\begin{aligned}
 \hat{b}_{\uparrow}^{\parallel} &= q - \frac{3}{8} q \operatorname{Im} \int_0^1 \frac{u}{l_1} \left[ \left( 1 - |R^{\perp}|^2 \right) + (1 - u^2) \left( 1 - |R^{\parallel}|^2 \right) \right] du + \\
 &\quad + \frac{3}{4} q \operatorname{Im} \int_0^1 \frac{u}{l_1} e^{-2l_1 \hat{d}} \left[ R^{\perp} + (1 - u^2) R^{\parallel} \right] du \\
 \hat{b}_{\downarrow}^{\parallel} &= \frac{3}{8} q \operatorname{Im} \int_0^1 \frac{u}{l_1} \left[ \left( 1 - |R^{\perp}|^2 \right) + (1 - u^2) \left( 1 - |R^{\parallel}|^2 \right) \right] du + \\
 &\quad + \frac{3}{4} q \operatorname{Im} \int_0^1 \frac{u}{l_1} e^{-2l_1 \hat{d}} \left[ R^{\perp} + (1 - u^2) R^{\parallel} \right] du
 \end{aligned} \tag{V.11}$$

En estas ecuaciones  $R^{\parallel}$  corresponde al coeficiente de reflexión para un haz incidente polarizado paralelamente al plano de incidencia (p-polarizado) y  $R^{\perp}$  es el coeficiente de reflexión para el haz incidente polarizado perpendicularmente al plano de incidencia (s-polarizado):

$$R^{\parallel} = \frac{\epsilon_1 l_2 - \epsilon_2 l_1}{\epsilon_1 l_2 + \epsilon_2 l_1} \quad R^{\perp} = \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \tag{V.12}$$

En (V.12),  $\epsilon$  corresponde a la constante dieléctrica, y  $l_1$  y  $l_2$  están definidos de la siguiente manera:

$$l_1 \equiv -i(1 - u^2)^{1/2} \quad l_2 \equiv -i \left( \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - u^2 \right)^{1/2} \tag{V.13}$$

Por último  $q$  corresponde a la emisión del estado emisor normalizada a la situación en ausencia de superficie reflectora y  $\hat{d}$  es la distancia normalizada del dipolo a la superficie:

$$\hat{d} \equiv \frac{2\pi(\eta_1 + i\kappa_1)}{\lambda} d \tag{V.14}$$

A partir de (V.10) y (V.11) se cuenta con información suficiente como para calcular la emisión relativa o rendimiento cuántico aparente,  $q_a$ , tanto para el caso de los dipolos perpendiculares como paralelos:

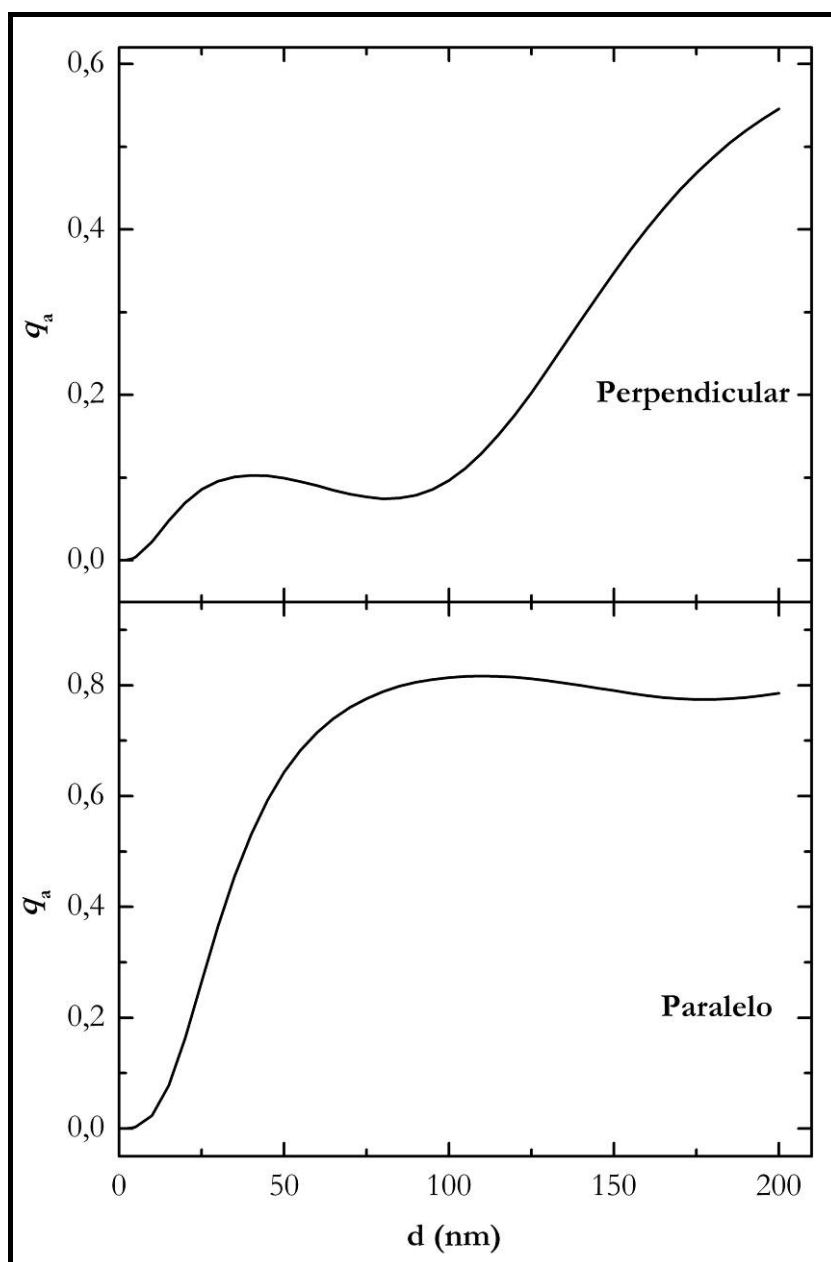
$$\begin{aligned}
 q_a^\perp &= \frac{b_\uparrow^\perp}{b_{total}^\perp} & b_{total}^\perp &= b_\uparrow^\perp + b_\downarrow^\perp + (1-q) \\
 q_a^\parallel &= \frac{b_\uparrow^\parallel}{b_{total}^\parallel} & b_{total}^\parallel &= b_\uparrow^\parallel + b_\downarrow^\parallel + (1-q)
 \end{aligned}
 \tag{V.15}$$

El tratamiento numérico correspondiente fue llevado a cabo con el programa Mathematica versión 6. Los parámetros para el ajuste fueron  $\eta_1 = \eta_{\text{PANI}} = 1,5$ ;  $\kappa_1 = \kappa_{\text{PANI}} = 0$ ;  $\eta_2 = \eta_{\text{Pt}} = 2,0$ ;  $\kappa_2 = \kappa_{\text{PT}} = 3,4$ , todos a la longitud de onda de emisión,  $\lambda_e = 500$  nm. Las constantes ópticas de PANI fueron obtenidas a partir del trabajo de Cruz y colaboradores [Cruz, 1997], donde en el caso de  $\kappa$  se consideró nula dado que los datos experimentales a ajustar corresponden a la fluorescencia corregida por la absorbancia a  $\lambda_0$  y a  $\lambda_e$ . Ese trabajo, además, se tomó como base para convertir las cargas en espesores (nm), considerando *films* de PANI electropolimerizados en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y así poder realizar el ajuste por el método de Chance y colaboradores.

En primer lugar se presenta, en la Figura V.10, el comportamiento de  $q_a$  en función del espesor, tanto para el caso de los dipolos perpendiculares como paralelos, de 0 a 200 nm, obtenido a partir de la simulación. Fue considerado este rango de espesores dado que la carga del film más grueso sintetizado correspondió a aproximadamente 19 mC  $\text{cm}^{-2}$  (Figuras V.3a y V.4a) y en condiciones de síntesis similares Cruz y colaboradores [Cruz, 1997] encontraron que dicha carga corresponde a aproximadamente 200 nm de espesor.

Los resultados presentados en la Figura V.10 corresponden a dipolos orientados sólo en forma paralela o perpendicular a la superficie, separadamente, lo cual debería corresponder a determinadas orientaciones de los cromóforos en el film de PANI. Sin embargo, es de esperar que en el polímero, al menos en la mayor parte de la película, la orientación sea mayormente al azar, lo cual implica que se observen componentes de los dipolos tanto paralelos como perpendiculares a la superficie. Observando la Figura V.10 y comparando con la V.4a, se puede ver que la curva experimental se asemeja, a bajos espesores, a la teórica para dipolos paralelos, y luego la última parte, de menor

pendiente (mayores espesores), parece incorporar una contribución de la curva perpendicular.



**Figura V.10:** Rendimiento cuántico aparente,  $q_a$ , en función de la distancia (espesor),  $d$ , para dipolos perpendiculares y paralelos a la superficie reflectiva.

Se ha observado que *films* de polímeros de aril aminas [Rodríguez Presa, 1999] presentan cambios morfológicos a medida que crecen en espesor, con una estructura más compacta y ordenada en las primeras capas y luego, a mayores espesores, más desordenada y abierta. Resulta razonable entonces suponer que las primeras cadenas de

polímero que se depositan estén orientadas con cierta preferencia por efecto de la superficie (a través, por ejemplo, de su adsorción), y luego a medida que la película crece evolucione hacia una distribución más al azar y por lo tanto con menor preferencia en la orientación. Además, debe tenerse en cuenta que las ecuaciones (V.15) corresponden a dipolos ubicados a una dada distancia  $d$  de la superficie, mientras que la emisión observada corresponde a, esencialmente, todo el film. Por lo tanto se propone para la emisión total, o bien para el rendimiento cuántico aparente relativo  $q_{a, \text{ tot}}$ , la siguiente expresión:

$$q_{a, \text{ tot}} = \int_0^L \left[ q_a^\perp(d) f_\perp(d) + q_a^\parallel(d) (1 - f_\perp(d)) \right] dd \quad (\text{V.16})$$

donde  $f_\perp$  es la fracción de dipolos orientados perpendicularmente a la superficie, para la que se postula una distribución que depende de la distancia  $d$ , dada por la siguiente función de tipo sigmoidea:

$$f_\perp(d) = f_{\text{max}} \left( 1 - \frac{1}{1 - e^{(d-d_0)/\delta}} \right) \quad (\text{V.17})$$

donde  $f_{\text{max}}$  es el valor de  $f$  para  $d \rightarrow \infty$ ,  $d_0$  es el valor de  $d$  donde se produce la inflexión de la curva y  $\delta$  es un parámetro que define la pendiente en dicho punto.

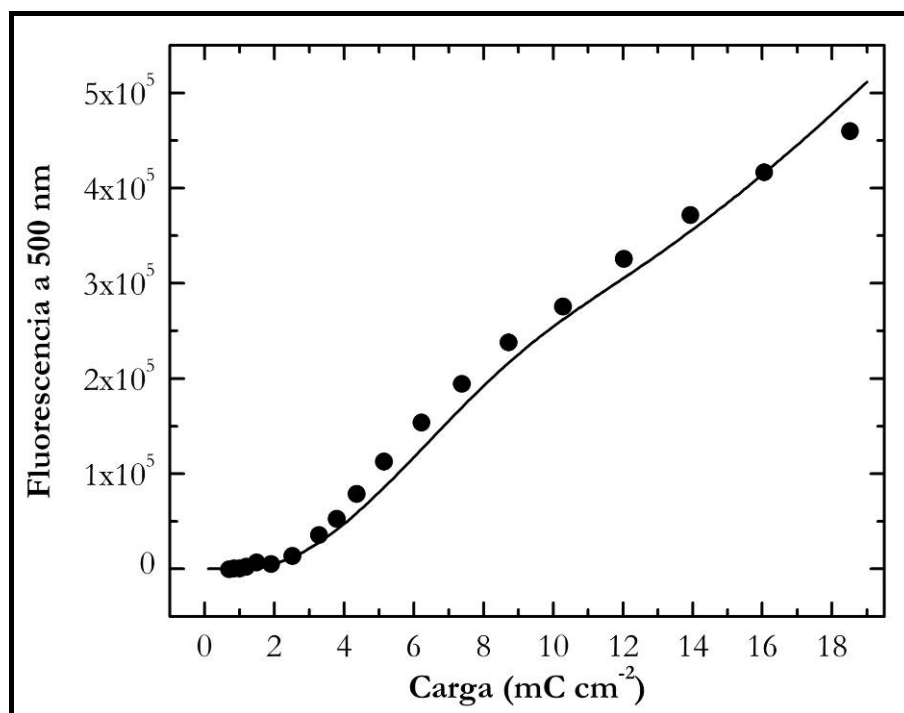
Para comparar con los resultados experimentales de la Figura V.4a, en unidades del instrumento, la intensidad de emisión se calcula como:

$$I = I_{\text{max}} q_{a, \text{ tot}} \quad (\text{V.18})$$

donde  $I_{\text{max}}$  es un parámetro de escala ajustable. Los resultados experimentales se ajustan entonces a (V.18), usando (V.16) y (V.17).



En la Figura V.11 se presentan los datos experimentales de fluorescencia corregida a  $\lambda_e = 500$  nm y potencial aplicado de 0,1 V, de los *films* de PANI sintetizados sobre platino en función de la carga del film, junto con el ajuste por el modelo presentado, obtenido a partir de la simulación.



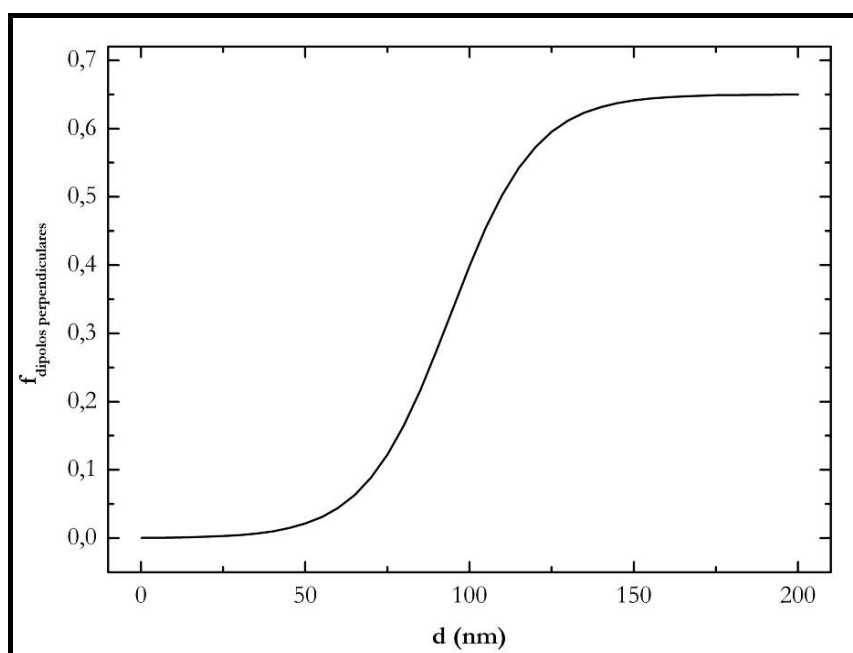
**Figura V.11:** Fluorescencia corregida de films de PANI a  $\lambda_e = 500$  nm en función de la carga (•) y ajuste por el modelo de Chance [Chance, 1978] (—).

Como puede observarse en la Figura V.11 el ajuste resulta satisfactorio, entonces la desactivación de la emisión de fluorescencia de *films* de PANI a bajas cargas (espesores) puede explicarse en base a la transferencia de energía desde el estado excitado de PANI hacia la superficie del platino, debido a un efecto puramente electromagnético. En la Figura V.12, por otra parte, se muestra la función  $f_{\perp}$  resultante del ajuste. Del mismo se obtienen los siguientes parámetros:

1.  $f_{\max}$ , que resulta ser 0,65 para la contribución de los dipolos orientados perpendicularmente con respecto a la superficie reflectiva (ver Figura V.12). Es decir, para espesores mayores a 150 nm, aproximadamente, la contribución de los dipolos perpendiculares alcanza un valor límite, pero mayor a 0,5 como cabría

esperar.  $f_{\max} = 0,5$  no produce un buen ajuste de la emisión de fluorescencia; es posible que una distribución con igual probabilidad para las orientaciones paralela y perpendicular se alcance a mayores espesores que los estudiados aquí [Rodríguez Presa, 1999].

2.  $d_0$ , que puede considerarse como la distancia de transición entre la situación con todos los dipolos orientados paralelamente a la superficie y una mezcla de dipolos paralelos y perpendiculares a ella, que resulta ser, en este caso, de 94 nm (ver Figura V.12). Esto quiere decir que hasta una distancia de aproximadamente 94 nm desde la superficie reflectiva (platino), es decir, en el caso de *films* de espesores hasta aproximadamente 94 nm ( $9 \text{ mC cm}^{-2}$ ), la fluorescencia observada se debe mayormente a los dipolos orientados paralelamente a la superficie. Para *films* de espesores mayores a 94 nm ( $9 \text{ mC cm}^{-2}$ ) ambos dipolos contribuyen apreciablemente a la fluorescencia observada, en distinta proporción, aumentando la fracción de dipolos orientados perpendicularmente conforme crece el espesor del film.
3.  $\delta = 5 \text{ nm}$ , que define la transición entre la situación de dipolos mayoritariamente paralelos y aquella con contribución de ambas orientaciones, que abarca aproximadamente 100 nm (Figura V.12).



**Figura V.12:** Fracción de dipolos orientados en forma perpendicular con respecto a la superficie reflectiva ( $f_{\text{dipolos perpendiculares}}$ ) en función de la distancia a la superficie ( $d$ ).

Como consecuencia de estos resultados se ha encontrado que la desactivación de la fluorescencia a bajos espesores de las películas es un efecto esencialmente electromagnético, independiente de las características de los fluoróforos emisores en PANI u otro polímero. La interpretación resulta en que el comportamiento observado es consistente con una distribución en las orientaciones de los dipolos emisores, que es función del espesor, como se vió en la Figura V.12. Naturalmente, esto está relacionado con la orientación de las cadenas de PANI, que en las primeras etapas de la polimerización se orientarán en forma preferencialmente paralela a la superficie para luego comenzar a desordenarse con una contribución creciente de la componente perpendicular a la superficie. La función  $f_{\perp}$  tiene presumiblemente un origen estadístico, pero al presente no se cuenta con elementos suficientes como para realizar un tratamiento de este tipo.

El rendimiento cuántico absoluto (Figura V.7) claramente responde al mismo comportamiento que la emisión a una longitud de onda fija, y en principio sería posible predecirlo teóricamente extendiendo el tratamiento de Chance y colaboradores [Chance, 1978], en función de la energía de la emisión. Sin embargo, esto requiere, entre otras cosas, información detallada de la eficiencia de la emisión y de las constantes ópticas del film como función de la longitud de onda. Dado que no se cuenta con ella y que, como se ha visto, no aportaría información nueva sobre el comportamiento fotoluminiscente de la PANI, dicho tratamiento no ha sido realizado.

## V.5 Conclusiones del Capítulo

Las siguientes conclusiones se deducen a partir de los resultados presentados en este capítulo:

1. La emisión fluorescente de películas de polianilina sobre superficies metálicas como platino muestra extinción a bajos espesores, para luego aumentar rápidamente con el espesor.

2. En el caso de *films* depositados sobre superficies semiconductoras o conductoras no metálicas como FTO la emisión corregida aumenta monótonamente con el espesor debido al aumento del número de fluoróforos.
3. La desactivación sobre superficies metálicas se debe a su característica conductora, que produce una reflexión del campo del dipolo emisor, y la extinción de la fluorescencia por interacción del campo reflejado con el emitido.
4. El análisis cuantitativo de la emisión sobre el metal es consistente con una distribución de dipolos emisores tal que estén orientados paralelamente a la superficie en las primeras capas, para luego presentar una transición hacia la contribución de ambas orientaciones (paralela y perpendicular).

## Capítulo VI

Copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina. Relación entre composición y propiedades espectroscópicas.

## Capítulo VI

### Copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina. Relación entre composición y propiedades espectroscópicas.

#### VI.1 Introducción

Con el objetivo final de establecer si la desactivación de la fluorescencia en PANI está relacionada con alguna característica estructural del polímero, como ser un rango de unidades monoméricas vinculado con la longitud de deslocalización del excitón que se discutió en el Capítulo IV, se estudió la copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina. Se espera que este último monómero interrumpa o dificulte la conjugación en la cadena de PANI. Con este objeto, primeramente se realizó la caracterización de los copolímeros obtenidos por síntesis química.

La obtención de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina ya fue informada en la literatura. Athawale y colaboradores [Athawale, 1997] electropolimerizaron *m*-cloroanilina (mClANI) y caracterizaron el producto final. Encontraron un proceso de polimerización más dificultoso y lento, en comparación con anilina, debido a la presencia del átomo de cloro en posición meta, el cual es un fuerte atrayente de electrones. Sayyah y colaboradores [Sayyah, 2000] prepararon poli(*m*-cloroanilina) (PmClANI) mediante la oxidación química del monómero con dicromato de sodio en un medio con HCl. Reportaron, a partir de mediciones de viscosidad, que el peso molecular aumenta con la concentración de monómero y de HCl, pero disminuye con la concentración de agente oxidante. Diaz y colaboradores [Diaz, 2001] sintetizaron y caracterizaron copolímeros de anilina y dicloroanilinas a varias relaciones de monómeros. La copolimerización fue llevada a cabo por vía química, en un medio de HCl y con  $K_2Cr_2O_7$  como agente oxidante. Encontraron que, variando la relación anilina : comonómero y el nivel de dopado, la conductividad puede ser controlada desde  $10^{-9}$  hasta  $10^{-2}$  S  $cm^{-1}$ . Los espectros de absorción UV-Visible resultaron consistentes con una disminución de la conjugación (dada por los electrones  $\pi$ ) en la

cadena del polímero, a medida que el contenido de dicloroanilina aumenta. La composición del producto fue determinada a partir del contenido de halógeno en los copolímeros y correlacionada con la composición en el medio de síntesis.

Li y colaboradores [Li, 2005] sintetizaron y caracterizaron copolímeros de anilina con *o*- y *m*-cloroanilina por vía química. Encontraron una menor velocidad de polimerización con el aumento de la relación cloroanilina : anilina, especialmente con la sustitución en *meta*. En este caso, también disminuye el peso molecular promedio con el aumento en la proporción de mClANI. Dichos autores reportaron que, en sus condiciones de trabajo (relación 0,5 : 1 de persulfato de amonio : monómero), no se puede obtener PmClANI. Los copolímeros resultantes fueron caracterizados por espectroscopías IR y absorción UV-Visible, XRD, análisis termogravimétrico y conductividad en términos de la composición de monómeros en la solución de copolimerización.

Waware y Umare [Waware, 2005] sintetizaron copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina por oxidación química en todo el rango de proporciones de monómeros, incluyendo al homopolímero de *m*-cloroanilina, utilizando una relación 1 : 1 de oxidante : monómero. Caracterizaron los copolímeros resultantes por espectroscopías IR y absorción UV-Visible, susceptibilidad magnética y solubilidad en solventes comunes. Encontraron que la solubilidad aumenta en aproximadamente un orden de magnitud al ir de PANI a PmClANI, mientras que la conductividad disminuye en cuatro órdenes de magnitud.

Las propiedades estudiadas fueron, como en Li y colaboradores [Li, 2005] relacionadas con la composición de la solución de copolimerización. En algunos casos se ha determinado la composición elemental, pero los autores reportaron discrepancias entre los resultados y los valores esperados a partir de la composición en la solución de copolimerización, asumiendo igual reactividad de ambos monómeros.

En el presente capítulo, se presentan los resultados y conclusiones acerca de la caracterización de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, en términos de la composición y la estructura.

## VI.2 Detalles experimentales

Tanto para los homopolímeros de anilina y *m*-cloroanilina como para sus copolímeros se realizaron una serie de ensayos para caracterizarlos desde el punto de vista de su composición, propiedades ópticas y estructura, como así también para estudiar la cinética de copolimerización.

En primer lugar, se realizaron medidas de microanálisis y de XPS de los homopolímeros y copolímeros sólidos en su forma base oxidada. El objetivo de estas determinaciones es obtener la fracción molar de cloro en cada uno de los copolímeros sintetizados, y de esta manera conocer su composición monomérica.

Luego, se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja sobre pastillas formadas por los distintos copolímeros y KBr. El objetivo no es simplemente realizar una caracterización óptica de los distintos copolímeros, sino también estudiar los cambios en los espectros de IR a medida que aumenta la fracción de *m*-cloroanilina y, de esta manera, obtener información estructural. Con este mismo objetivo se efectuaron mediciones de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN) de soluciones del homopolímero de *m*-cloroanilina y del copolímero formado a partir de una solución anilina 1 : *m*-cloroanilina 10 (ambos en su forma base oxidada), en DMSO- $\text{d}_6$  (dimetil sulfóxido) deuterado.

Por último, se registraron los espectros de absorbancia UV-Visible y de emisión de fluorescencia de soluciones de dichos homo y copolímeros (en su forma base) en N-metilpirrolidona (NMP). El objetivo de estas determinaciones es analizar la variación de ambos tipos de espectros con el aumento en la fracción molar de *m*-cloroanilina.

También se determinaron los rendimientos cuánticos de fluorescencia de los distintos homo y copolímeros, utilizando una solución diluida de antraceno en etanol como referencia.

Los espectros de absorbancia UV-Visible se registraron en el rango de 280 a 700 nm, tanto para los copolímeros en su estado oxidado (tal cual se los obtiene a partir de la síntesis) como en su estado reducido, luego de agregar hidroxilamina a la solución de



cada copolímero. Para los espectros de emisión de fluorescencia se seleccionó  $\lambda_0 = 310$  nm y  $\lambda_e = 330-600$  nm, tanto para los copolímeros como para la solución estándar.

### ***VI.3 Resultados***

#### **VI.3.1 Observaciones durante la copolimerización química**

Como ya se ha comentado en la parte experimental (Capítulo II), a medida que aumenta la proporción de *m*-cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización, también aumenta el tiempo de reacción, es decir, la formación del copolímero es más lenta. Teniendo en cuenta que se trata de una copolimerización oxidativa (por el agregado de persulfato de amonio) se puede suponer, en principio, que la oxidación de *m*-cloroanilina es más dificultosa que la de anilina [Athawale, 1997]. También se encuentra publicado [Mora, 2000] que el potencial de ionización adiabático (esto es, la diferencia de energía entre las especies catiónicas y neutras) presenta valores más altos para *m*-cloroanilina en comparación con anilina. Ambos comportamientos están de acuerdo e ilustran lo observado en los tiempos de reacción. En otro trabajo publicado recientemente [Li, 2005], estudiaron el proceso de copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina, y lo dividieron en tres períodos: inducción o iniciación, polimerización rápida y post-polimerización. Ellos también observaron que el tiempo transcurrido hasta el oscurecimiento de la solución (formación del copolímero) aumenta con la disminución del contenido de anilina. Claramente, la velocidad de reacción disminuye con la disminución del contenido de anilina en la solución utilizada para la copolimerización, implicando una prolongación en los períodos de iniciación y propagación de las cadenas. Además, en el trabajo de Li y colaboradores [Li, 2005] obtuvieron un menor rendimiento y menor peso molecular, a medida que aumenta el contenido de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. En este trabajo se ha atribuido este comportamiento al Cl<sup>-</sup> situado en posición meta, el cual causa un fuerte impedimento estérico. Durante la síntesis llevada a cabo en esta tesis, también se ha observado un menor rendimiento de reacción para soluciones con alto contenido de *m*-cloroanilina.

### VI.3.2 Composición de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina

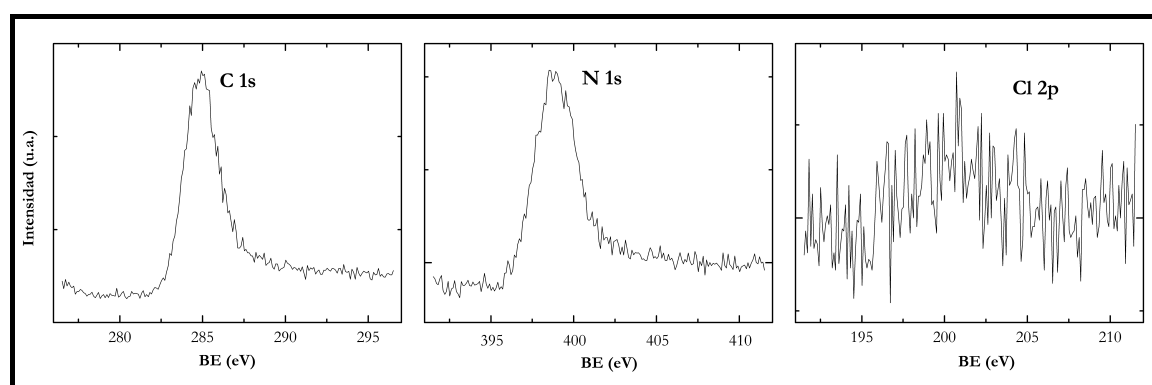
Con el objetivo de determinar la composición de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina sintetizados por vía química, se eligieron las técnicas espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) y análisis elemental, cuyos resultados se presentan a continuación.

#### VI.3.2.1 Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X (XPS)

Con el objetivo de poder determinar la fracción de cloro en cada uno de los copolímeros sintetizados por vía química, se eligió la técnica XPS, que resultó satisfactoria para este tipo de determinaciones [Lim, 2001].

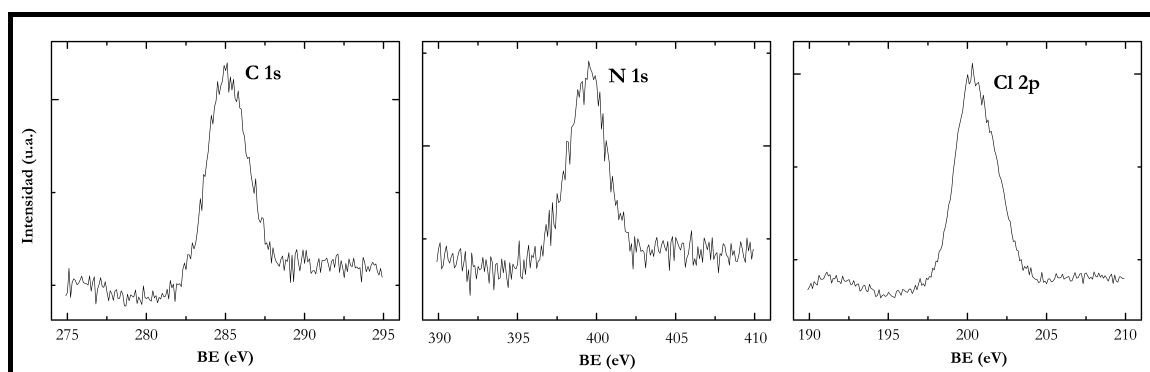
En los espectros de XPS de cada muestra, donde se grafica la intensidad en función de la energía de unión (BE), pueden observarse los picos correspondientes a C 1s, N 1s y Cl 2p. Más allá del claro aumento en la intensidad del pico de Cl 2p conforme aumenta la cantidad de *m*-cloroanilina, no se observa otra diferencia al pasar de una muestra a la otra. Es decir, las energías de unión para cada átomo se mantienen constantes a pesar de modificarse la composición de los copolímeros.

En la Figura VI.1 se presentan los espectros de XPS para la muestra del homopolímero de anilina, PANI. Claramente, puede observarse la ausencia de cloro, ya que en la zona de energías de unión correspondientes al Cl 2p simplemente se visualiza ruido instrumental.



**Figura VI.1:** Espectros de XPS del homopolímero de anilina (PANI).

En la Figura VI.2 se presentan los espectros de XPS correspondientes al homopolímero de *m*-cloroanilina (PmCLANI). En este caso, si bien los picos de C 1s y N 1s resultan prácticamente idénticos a los de PANI, puede visualizarse la aparición de un pico a aproximadamente 200 eV correspondiente al Cl 2p. La forma de los picos es en general simétrica y no se observa evidencia de superposición de varios picos, lo que es indicativo de que los entornos son similares, es decir que existe un solo tipo de C, N y Cl en el polímero.



**Figura VI.2:** Espectros de XPS del homopolímero de *m*-cloroanilina (PmCLANI).

A partir de cada uno de los espectros, se midieron las áreas de cada pico, seleccionando en todos los casos una línea de base determinada a partir del modelo de Shirley. Dicho modelo resulta más confiable que el que utiliza una aproximación lineal para determinar la línea de base, tal cual ha sido reportado por Tilinin y colaboradores. [Tilinin, 1996].

Una vez determinadas las áreas de pico se procedió a su corrección, teniendo en cuenta las condiciones instrumentales, en cada caso.

A partir de las áreas corregidas para cada elemento, se determinaron las relaciones atómicas (C / N), (Cl / N) y (Cl / C) \* 6. La primera relación corresponde al número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, mientras que las últimas dos relaciones permiten determinar el número medio de átomos de cloro por anillo aromático en el (co)polímero ( $F_{Cl}$ ). A continuación se presentan, en la Tabla VI.1, los resultados obtenidos:

**Tabla VI.1:** Fracciones molares de cada monómero en las soluciones utilizadas para las copolimerizaciones químicas ( $f$ ) y relaciones de áreas de pico C / N, Cl / N y (Cl / C) \* 6 para cada muestra.

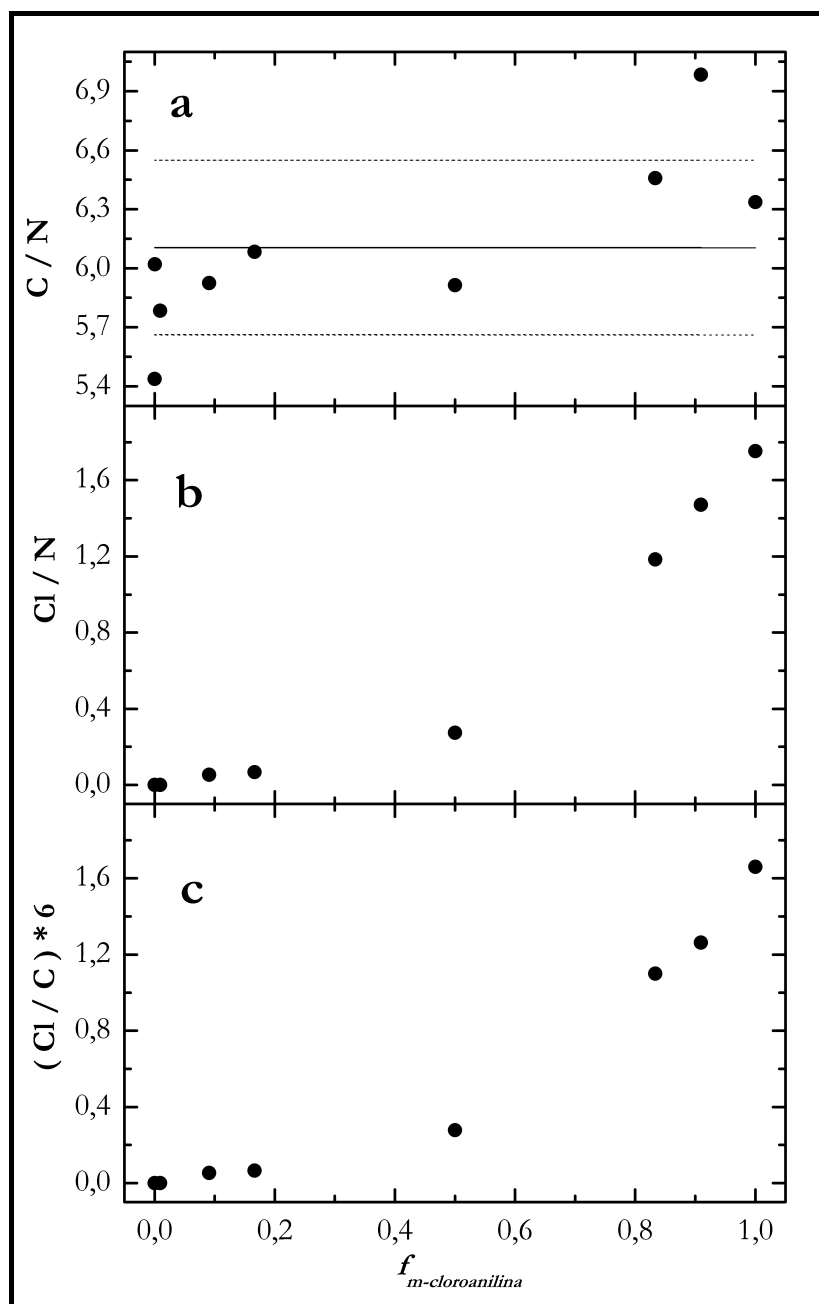
$f_{anilina}$	1,000	0,999	0,990	0,909	0,833	0,500	0,167	0,010	0,000
$f_{m-cloroanilina}$	0,000	0,001	0,010	0,091	0,167	0,500	0,833	0,909	1,000
C / N	5,438	6,021	5,783	5,925	6,082	5,914	6,458	6,985	6,336
Cl / N	0	0	0	0,053	0,067	0,274	1,184	1,452	1,752
(Cl / C) * 6	0	0	0	0,053	0,066	0,278	1,100	1,247	1,659

En la Figura VI.3 se presentan las relaciones C/N (a), Cl/N (b) y (Cl / C) \* 6 (c) en función de la fracción de *m*-cloroanilina en solución ( $f_{m-cloroanilina}$ ), para cada homopolímero y copolímero sintetizado químicamente.

En primer lugar, puede observarse que la relación C/N (a) se mantiene aproximadamente constante y cercana a 6 para siete de las nueve muestras estudiadas, tal cual era de esperarse debido a que por cada anillo aromático (es decir, seis átomos de carbono) cada monómero aporta un átomo de nitrógeno. Si se determina el promedio de dicha relación y se grafica el intervalo de confianza considerando un desvío estándar, puede observarse que tanto el primero como el octavo punto pueden ser considerados *outliers*, y que los restantes siete puntos caen dentro del intervalo de confianza para los valores de C / N. Asimismo, dicho resultado pone de manifiesto la eficiencia de la técnica XPS para su utilización en la cuantificación.

Por otro lado, se observa en (b) que la relación Cl / N se mantiene aproximadamente constante y cercana a cero para  $f_{m-cloroanilina} < 0,2$ , y luego aumenta conforme crece la fracción molar de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. Dicha relación adquiere un valor mayor a 1, tanto para el homopolímero de *m*-cloroanilina como para los copolímeros formados a partir de una solución de proporción  $f_{m-cloroanilina} = 5/6$  y  $f_{m-cloroanilina} = 10/11$ . Es decir, sobre todo para el caso del homopolímero de *m*-cloroanilina, este resultado está manifestando que hay más de un átomo de cloro por átomo de nitrógeno, hecho que en principio no era esperado, ya que cada monómero de *m*-cloroanilina aporta un átomo de nitrógeno y un átomo de cloro.

A partir de la Figura VI.3 (c), donde se grafica la relación  $(Cl / C) * 6$  en función de la fracción de *m*-cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización se llega a la misma conclusión arriba detallada, es decir, los últimos tres puntos dan noción de la presencia de más de un átomo de cloro por anillo aromático. Además, el comportamiento observado y las relaciones atómicas obtenidas resultan prácticamente idénticas al caso (b).



**Figura VI.3:** Relaciones atómicas en función de la fracción molar de *m*-cloroanilina ( $f_{m-cloroanilina}$ ) en la solución de copolimerización. (a) (•)  $C/N$ , (—) promedio de  $C/N$ , (·····) intervalos de confianza de  $C/N$ ; (b)  $Cl/N$ ; (c)  $(Cl/C) * 6$ .

La incorporación de cloro a los anillos aromáticos resultaría posible dado que en el medio de polimerización la concentración de cloruro es 1 M, dada por la incorporación de HCl, y a la vez el medio de reacción es fuertemente oxidante, dado por el persulfato de amonio agregado en concentración equimolar con respecto a la solución de monómeros (ver Capítulo II).

Por otro lado, debe notarse que puede descartarse la presencia de iones cloruro provenientes de la solución de polimerización, dado que Cl<sup>-</sup> aparece a un energía diferente en XPS. Además, luego de la síntesis química, el copolímero obtenido se suspende en una solución acuosa básica.

### VI.3.2.2 Microanálisis

Con el objetivo de determinar la fracción de cloro utilizando otra metodología, y de esta manera efectuar una comparación con los resultados obtenidos a partir de la técnica XPS, se realizaron mediciones de análisis elemental de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina. A partir de los resultados suministrados por el análisis, correspondientes a los porcentajes de nitrógeno (N), carbono (C), hidrógeno (H) y azufre (S) para cada muestra (donde este último resultó nulo en todo los casos), fue posible determinar la fracción molar de cloro en cada (co)polímero estudiado. Para obtener las fracciones molares de cloro a partir de los porcentajes suministrados por el análisis se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos a través de la técnica XPS, donde se encontró que la fracción de cloro resulta mayor que uno para altas proporciones de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. Entonces, la fórmula de la unidad monomérica considerada para efectuar los cálculos resulta ser  $C_6NCl_{F_{Cl}}H_{5-F_{Cl}}$ , donde  $F_{Cl}$  corresponde al número promedio de átomos de cloro por anillo aromático.

Dado que los %C y %N resultan más sensibles al cambio en la composición del copolímero, se eligieron dichos valores para obtener el número promedio de átomos de cloro por anillo aromático en cada uno de los copolímeros. Para ello, teniendo en

cuenta la fórmula molecular de la unidad monomérica se pueden plantear las siguientes ecuaciones (VI.1):

$$\begin{aligned} \%C &= 100 \frac{6Ar_C}{6Ar_C + 1Ar_N + (5 - F_{Cl})Ar_H + F_{Cl}Ar_{Cl}} \\ \%N &= 100 \frac{1Ar_N}{6Ar_C + 1Ar_N + (5 - F_{Cl})Ar_H + F_{Cl}Ar_{Cl}} \end{aligned} \quad (VI.1)$$

En dichas ecuaciones,  $Ar_i$  corresponde a los pesos atómicos respectivos. En el caso del homopolímero de anilina  $F_{Cl} = 0$ , esto es, todas las unidades constituyentes del polímero son monómeros de anilina, reflejándose en la ecuación (VI.1). Por otro lado, es de esperarse que en el homopolímero de *m*-cloroanilina  $F_{Cl} = 1$ , esto es, todas las unidades constituyentes del polímero son monómeros de *m*-cloroanilina, aportando cada una un átomo de cloro. Luego, para situaciones intermedias, es decir, para el caso de copolímeros,  $F_{Cl}$  debería adquirir valores entre 0 y 1.

En la Tabla VI.2 figuran los resultados obtenidos para  $F_{Cl}$  (tanto a partir de %C como de %N), junto con las fracciones molares de los comonómeros en la solución utilizada para la (co)polimerización ( $f_{anilina}$  y  $f_{m-cloroanilina}$ ). Cabe mencionar que en el caso de una solución equimolar en ambos monómeros en la solución utilizada para la copolimerización, se realizaron dos corridas independientes.

**Tabla VI.2:** Fracciones de cada monómero en la solución de copolimerización junto con el número promedio de átomos de cloro por unidad monomérica ( $F_{Cl}$ ) obtenido a partir de las mediciones de microanálisis.

$f_{anilina}$	0,999	0,990	0,909	0,833	0,500	0,167	0,091	0,000
$f_{m-cloroanilina}$	0,001	0,010	0,091	0,167	0,500	0,833	0,909	1,000
$F_{Cl}$ (%C)	0,164	0,149	0,339	0,249	0,442 a 0,339 b	0,882	1,353	1,230
$F_{Cl}$ (%N)	0,219	0,484	0,437	0,282	0,609 a 0,413 b	1,380	1,461	1,822

Se puede observar que a medida que aumenta la proporción de *m*-cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización aumenta la cantidad de cloro en el copolímero. Por otro lado, para el copolímero formado a partir de una solución de  $f_{anilina} = 0,999$ , la suma de %C, %N y %H arroja un valor de 93,6%. Para este copolímero se esperaría que las especies atómicas constituyentes sean únicamente C, N e H, o a lo sumo un porcentaje muy bajo de Cl. Además, los resultados muestran una dispersión importante. Estas discrepancias pueden atribuirse a alguna contaminación (como por ejemplo, residuos de humedad). Por esta razón, los resultados de microanálisis se emplean aquí esencialmente como complementarios de los obtenidos por XPS.

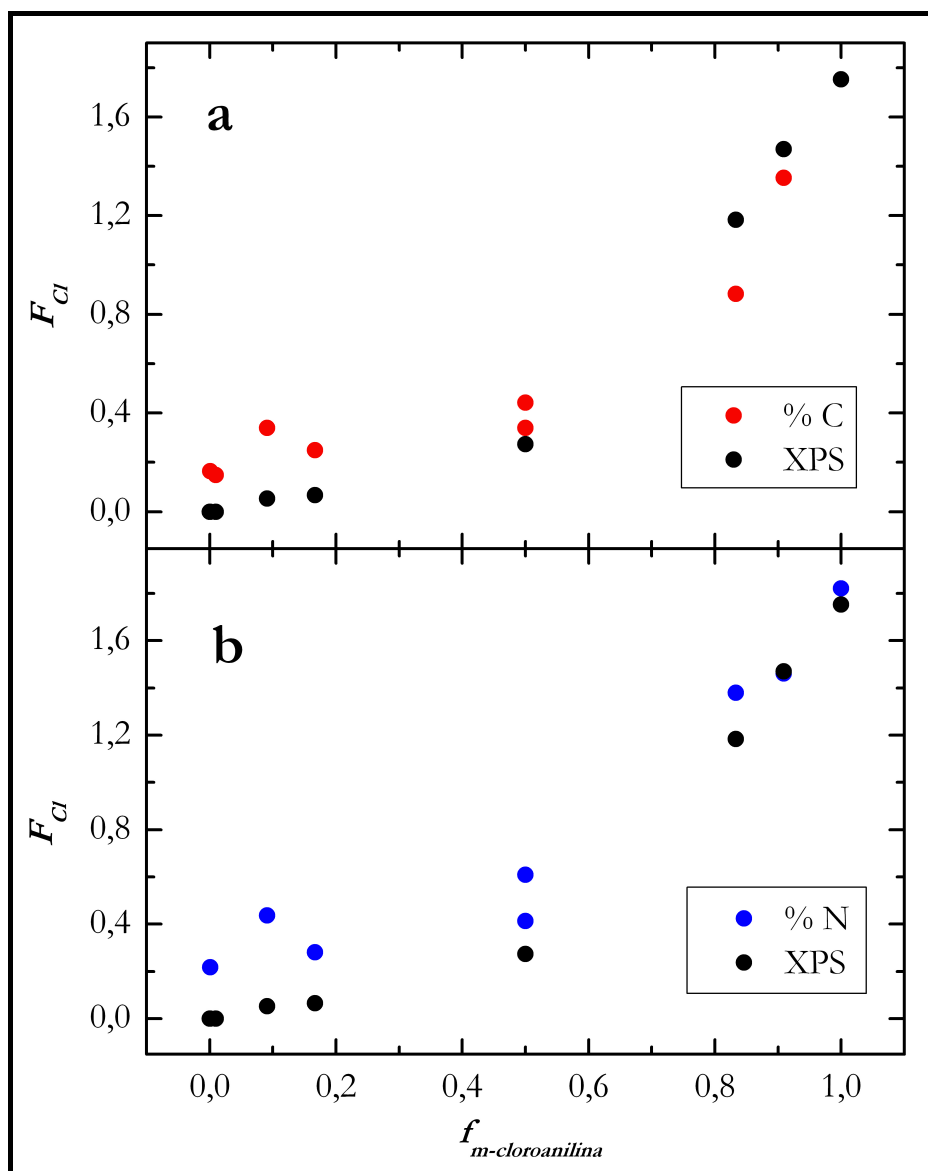
Al igual que en las mediciones de XPS,  $F_{Cl}$  adopta valores mayores a 1 para soluciones con alto contenido de *m*-cloroanilina. Por ejemplo, en el caso del homopolímero de *m*-cloroanilina un valor de  $F_{Cl} > 1$  está informando que por cada anillo aromático hay más de un átomo de cloro. Dado que cada monómero de *m*-cloroanilina aporta un solo átomo de cloro, estos resultados también están indicando la incorporación de cloro a los anillos aromáticos.

Se concluye entonces que ocurre la cloración de los anillos aromáticos, dado que el contenido de cloro en los copolímeros aumenta con el incremento de  $f_{m-cloroanilina}$  hasta cerca de 2 átomos de cloro por unidad monomérica en el homopolímero de *m*-cloroanilina.

Por otro lado, dado que a través de la técnica XPS se está determinando cloro en forma directa, dicha metodología resulta más confiable para la determinación de la composición de los copolímeros. Entonces, es evidente que la cloración ocurre en los anillos de *m*-cloroanilina y no así en los de anilina, ya que para el homopolímero de anilina y copolímeros con alta proporción de anilina la cantidad de cloro resulta nula.

De todos modos, si se comparan los resultados obtenidos mediante ambas técnicas se puede observar una concordancia razonable, si se eliminan puntos evidentemente muy desviados, tal cual se presenta en la Figura VI.4:





**Figura VI.4:** (a) Comparación del número medio de átomos de cloro por anillo en el copolímero obtenida a partir del %C de microanálisis y Cl / N de XPS ; (b) Idem a partir del %N de microanálisis y Cl / N de XPS.

La mayor diferencia entre los resultados obtenidos a partir de microanálisis y XPS corresponde a  $F_{Cl}$  para bajas fracciones molares de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. Como puede observarse en la Figura VI.4 los resultados de microanálisis arrojan valores mayores de cloro en el copolímero que las determinadas a partir de XPS. Debe notarse que las diferencias entre valores obtenidos para una misma muestra por microanálisis (Tabla VI.2,  $f_{anilina} = 0,500$ ) son del mismo orden que los valores de  $F_{Cl}$  de los primeros puntos en la Figura VI.4. Entonces,  $F_{Cl}$  para estos puntos puede considerarse cercano a cero dentro del error experimental. Además, como ya se

comentó anteriormente,  $F_{Cl}$  determinado a partir de las mediciones de microanálisis puede estar influenciada por algún tipo de contaminación en la muestra, sobre todo para bajas  $f_{m\text{-cloroanilina}}$ . Luego, conforme crece  $f_{m\text{-cloroanilina}}$  ambas técnicas se aproximan mejor en sus resultados.

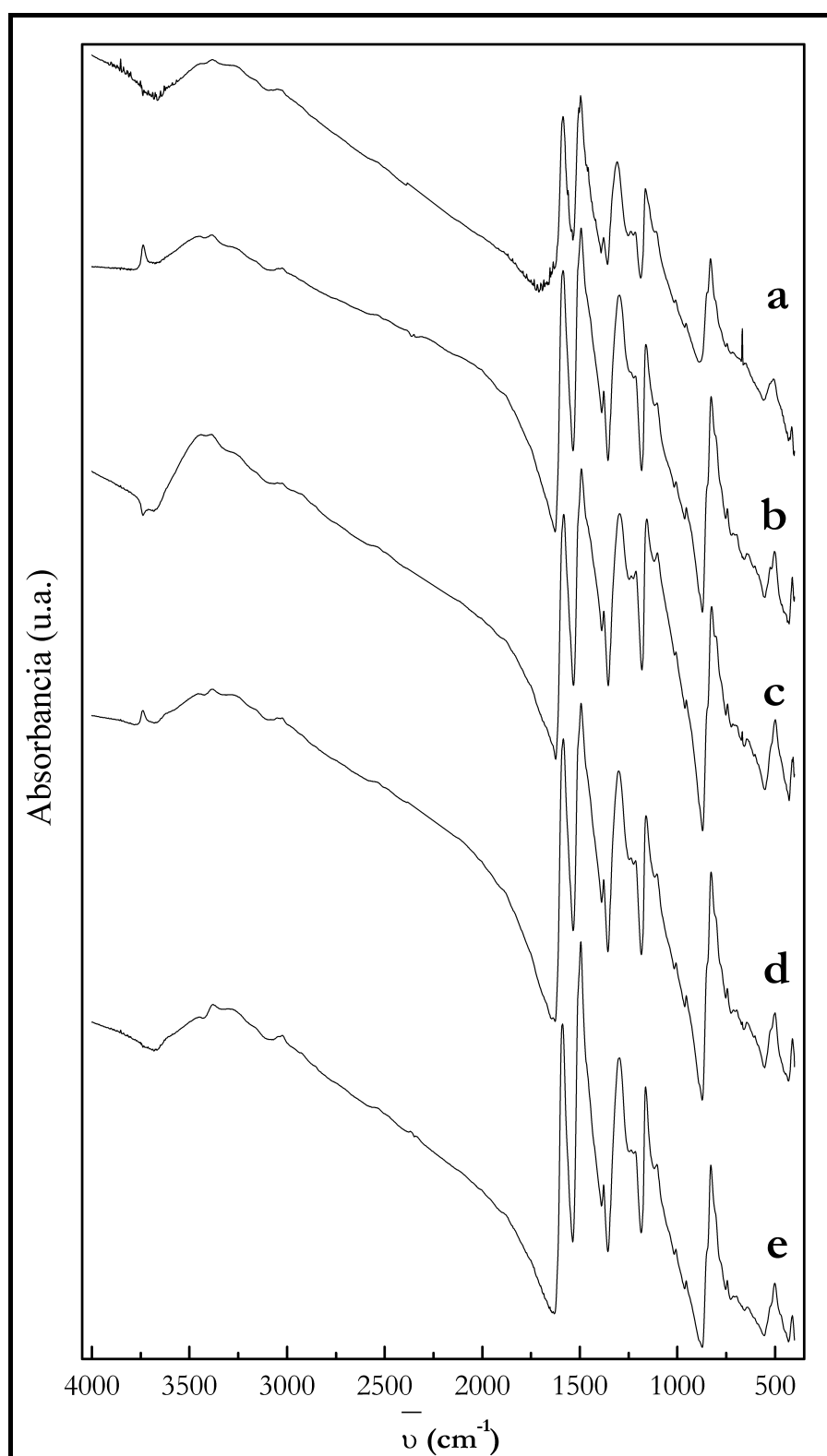
Para terminar de interpretar los resultados obtenidos hasta aquí, y además obtener información acerca de la estructura de los copolímeros sintetizados se realizaron estudios de espectroscopía IR con transformadas de Fourier (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de  $^1H$  ( $^1H$ -RMN), resultados que se presentan en la sección siguiente.

### ***VI.3.3 Estructura de los copolímeros de anilina y $m$ -cloroanilina***

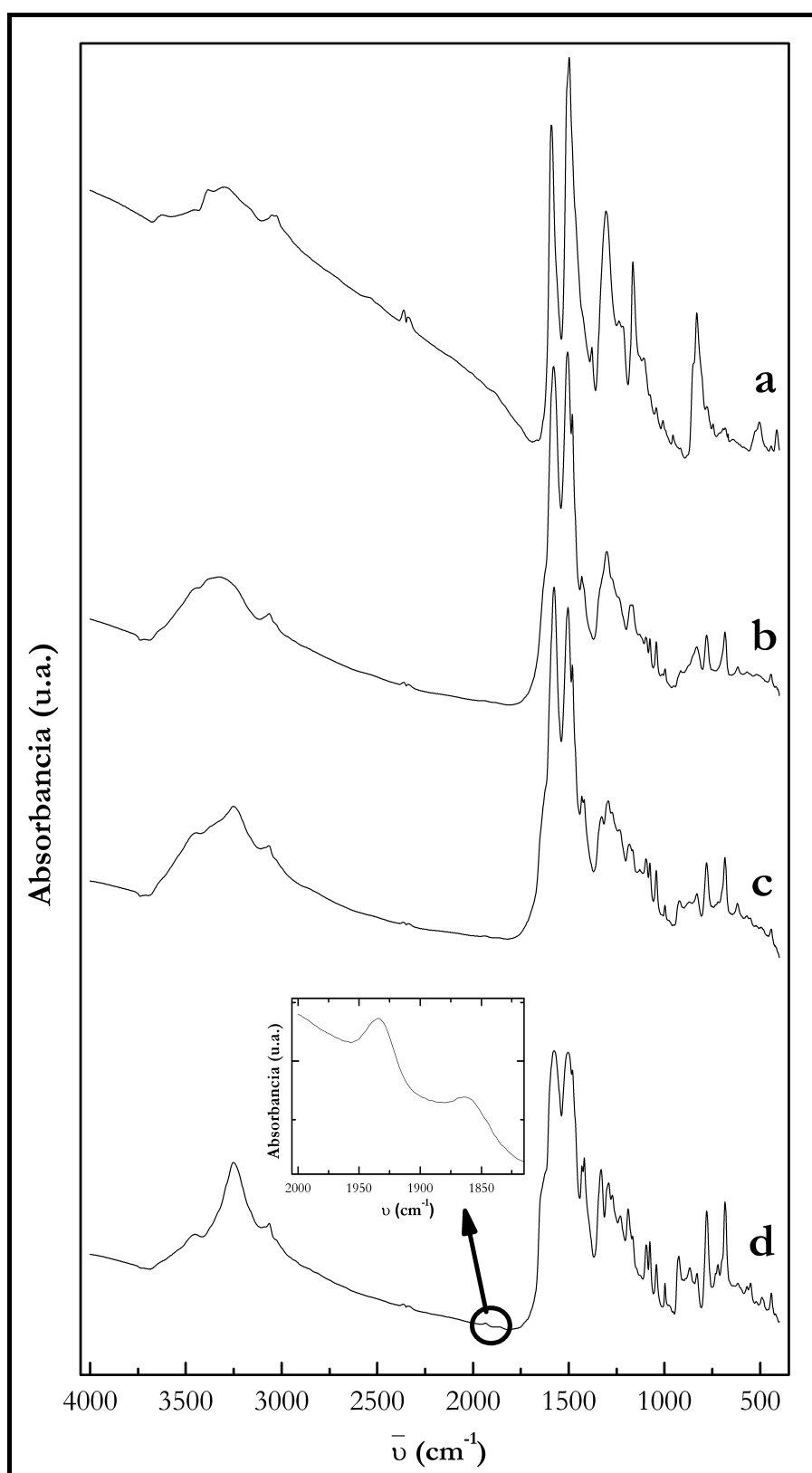
#### ***VI.3.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)***

Los objetivos de estas mediciones son completar la caracterización de los copolímeros sintetizados por vía química como así también obtener información acerca de los enlaces químicos presentes. En este último caso, la información obtenida resulta una herramienta útil en el estudio de la cinética de copolimerización de anilina y  $m$ -cloroanilina.

En la Figura VI.6 se presentan los espectros IR del homopolímero de anilina (a) y de los copolímeros de anilina y  $m$ -cloroanilina con alto contenido de anilina en la solución utilizada para la copolimerización (b-e), mientras que en la Figura VI.7 se presentan los espectros IR del homopolímero de  $m$ -cloroanilina (d) y de los copolímeros de anilina y  $m$ -cloroanilina con alto contenido de  $m$ -cloroanilina en dicha solución (a-c). Además, en la Figura VI.7 se muestra (gráfico insertado) una vista expandida de la región  $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del homopolímero de  $m$ -cloroanilina, la cual ayuda a interpretar el tipo de sustitución en los anillos aromáticos.



**Figura VI.6:** Espectros IR de PANI (a) y de copolímeros con alto contenido de anilina en la solución utilizada para la copolimerización. (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,001$  ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,010$  ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,091$  ; (e)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,167$ .



**Figura VI.7:** Espectros IR de PmCLANI (d) y de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina.  
 (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,500$  ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,833$  ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,909$ .

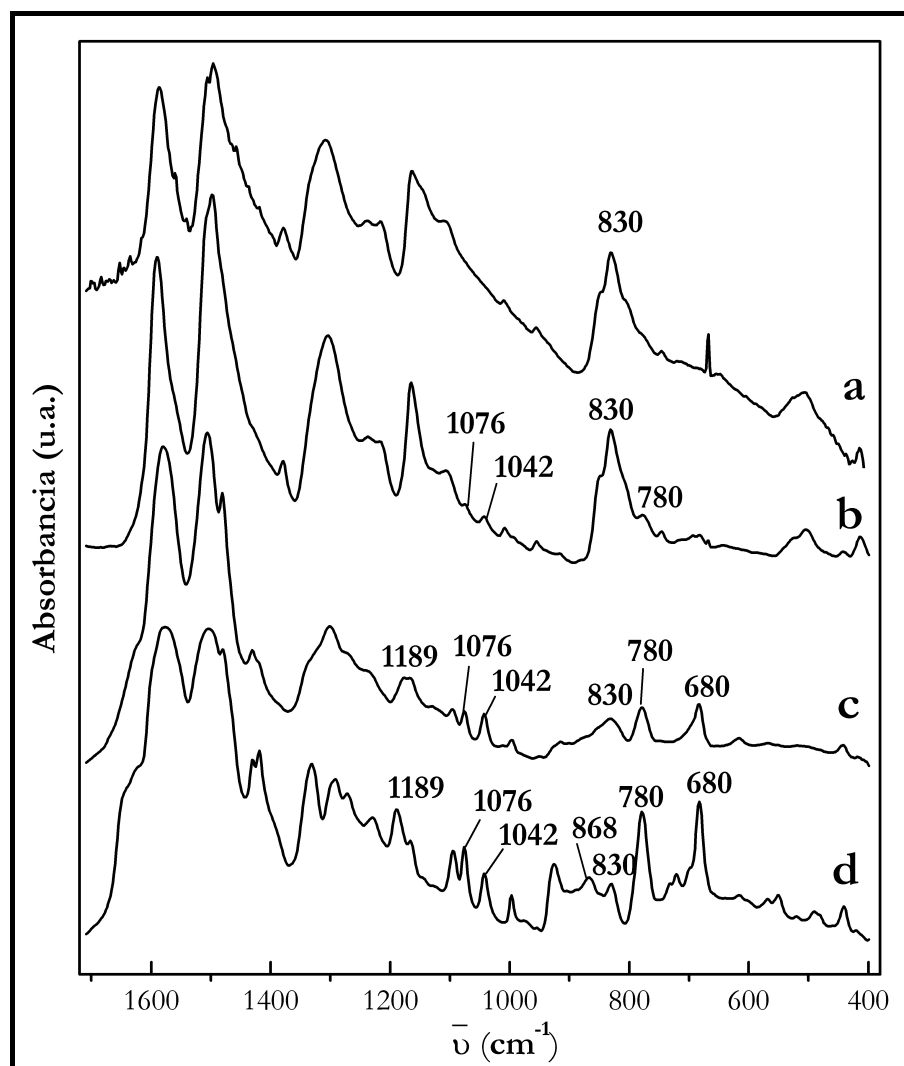
Las características generales de los espectros IR están en acuerdo con publicaciones ya reportadas para este tipo de polímeros [Sariciftci, 1990; Baddour-Hadjean, 1996; Andrade, 1996; Li, 2005; Waware, 2005].

En primer lugar, se observa que a medida que aumenta el contenido de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización disminuye la intensidad de la banda ancha localizada a altas frecuencias. Dicha banda ha sido atribuida a portadores de carga deslocalizados, en la forma conductora de PANI [Sariciftci, 1990]. Entonces, las observaciones concuerdan con la menor conductividad de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina a medida que aumenta la fracción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización [Li, 2005; Waware, 2005].

En la región entre 3000 y 3500 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas usuales ya reportadas en literatura [Baddour-Hadjean, 1996; Andrade, 1996]. La banda a aproximadamente 3200 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento (*stretching*) de los enlaces N-H de las unidades NH<sup>+</sup> y NH<sub>2</sub><sup>+</sup> presentes en las cadenas poliméricas. En el caso de los copolímeros con alto contenido de anilina (Figura VI.6), se observa ensanchada debido a uniones de tipo puente hidrógeno. Luego también pueden observarse las bandas de estiramiento de las unidades del tipo NH a aproximadamente 3400 cm<sup>-1</sup> y del tipo CH aromático a aproximadamente 3000 cm<sup>-1</sup>, ambas solapadas con la banda correspondiente a NH<sup>+</sup>.

En el caso del homopolímero de *m*-cloroanilina (Figura VI.7d) esta última banda se encuentra menos ensanchada, lo cual indica una menor extensión en la formación de enlaces del tipo puente hidrógeno. Este hecho puede estar relacionado con el impedimento estérico causado por los átomos de cloro, los cuales impiden, en cierta medida, el acercamiento de las cadenas poliméricas necesario para la formación de los enlaces del tipo puente hidrógeno.

En la Figura VI.8 se presenta una visión expandida de los espectros IR en la zona 400-1700 cm<sup>-1</sup> del homopolímero de anilina (a), *m*-cloroanilina (d) y de los copolímeros con  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,500$  (b) y 0,833 (c). Claramente, se observan algunas diferencias a medida que el contenido de *m*-cloroanilina aumenta.



**Figura VI.8:** Espectros IR de PANI (a),  $f_m$ -cloroanilina = 0,500 (b),  $f_m$ -cloroanilina = 0,833 (c) y PmCLANI (d) en el rango 400 – 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Los números sobre los gráficos corresponden a los valores de número de onda de los picos de interés.

En primer lugar, comenzando con el espectro IR de PANI (Figura VI.8a), en la región 1450-1600  $\text{cm}^{-1}$  se observan dos bandas principales alrededor de 1600 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, las cuáles han sido asignadas a estiramientos C=C del anillo, y la primera también debida al estiramiento C=N, dada por la estructura quinona-imina [Andrade, 1996]. Otras bandas intensas corresponden al estiramiento C-N cerca de 1300  $\text{cm}^{-1}$ , a la deformación (*rocking*) del enlace C-H a alrededor de 1160  $\text{cm}^{-1}$  y la banda a 830  $\text{cm}^{-1}$  debida a la deformación (*bending*) fuera del plano del enlace C-H, correspondiente a dos átomos de hidrógeno adyacentes. Además, es bien conocido [Bellamy, 1968] que las frecuencias de este tipo de deformaciones (*bending*) se corren

hacia menores números de onda a medida que aumenta el número de hidrógenos adyacentes en el anillo aromático. En el caso de PANI, dado que la polimerización es del tipo cabeza-cola, hay dos pares de hidrógenos adyacentes, lo que da lugar a una sustitución 1,4 del anillo aromático, por lo tanto la banda a  $830\text{ cm}^{-1}$  es la única que se observa [Andrade, 1996].

Además, cabe mencionar que en el espectro IR de PANI no se observan bandas a números de onda correspondientes a estiramientos C-Cl, como así tampoco a otro tipo de sustitución en el anillo. Esta misma observación ya ha sido reportada, en el caso de PANI y con HCl 1 M en el medio de reacción de polimerización [Morales, 1997].

Siguiendo con el espectro IR del homopolímero de *m*-cloroanilina (Figura VI.8d), es evidente su naturaleza más compleja, comparado con el espectro IR de PANI. Claramente, también están presentes las bandas del anillo que se observan en PANI, aunque ensanchadas y/o divididas. Debe notarse la presencia de hasta cuatro bandas en esta zona del espectro, entonces el cambio observado (comparando con PANI) puede ser atribuido a la presencia de los sustituyentes cloro en el anillo. La banda de estiramiento C-N también está presente, pero con menor intensidad. Luego, en la zona de menores números de onda del espectro, donde aparecen las vibraciones C-H fuera del plano, se observa una banda a  $830\text{ cm}^{-1}$  al igual que en PANI, pero con mucha menor intensidad. Además, la banda a  $868\text{ cm}^{-1}$  es consistente con un único hidrógeno aromático entre dos sustituyentes.

Continuando con el análisis, se observan dos nuevas bandas a  $680$  y  $780\text{ cm}^{-1}$ , cuyas intensidades son relativamente altas. Ambas caen en el rango de las vibraciones de estiramiento C-Cl aromático [Bellamy, 1968; Pretsch, 1990]. Además, la intensidad de dichas bandas aumenta conforme crece la fracción molar de *m*-cloroanilina. Sin embargo, la banda a  $680\text{ cm}^{-1}$ , atribuida en algunas publicaciones a estiramientos C-Cl [Li, 2005; Waware, 2005], también es observada en clorobenceno y fluorobenceno, y en otros compuestos con anillos aromáticos sustituidos. Entonces, se atribuye la banda de  $780\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento C-Cl aromático, y la banda de  $680\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones del esqueleto en presencia de sustituyentes halógenos.

Con el objetivo de dilucidar el tipo de sustitución en los anillos aromáticos y la incorporación de cloro durante la polimerización, las observaciones detalladas hasta

aquí son consistentes con varios tipos de estructuras. Una posible es PmClANI, es decir, una sustitución 1,2,4 sin incorporación de cloro en los monómeros de *m*-cloroanilina (un H aislado, y dos H adyacentes). Teniendo en cuenta la incorporación de cloro a los anillos antes detectada, y de acuerdo a las bandas observadas en el espectro IR, también son posibles otras sustituciones. Una, correspondiente a monómeros *o*-diclorados (sustitución del tipo 1,2,3,4, 2 H adyacentes), la otra correspondiente a los monómeros *m*-diclorados (sustitución del tipo 1,3,4,5, 1 H aislado) y la última debida a los monómeros *p*-diclorados (sustitución 1,3,4,6, 1 H aislado) [Pretsch, 1990]. Adicionalmente, hay una banda a 1041 cm<sup>-1</sup> correspondiente a una sustitución *o*-dicloro y otra banda a 1076 cm<sup>-1</sup> compatible con una *m*-dicloro. Sin embargo, en este último caso la banda se observa sólo si no existen otros sustituyentes entre los átomos de Cl. Además, la banda a 1189 cm<sup>-1</sup> que aparece en el espectro del homopolímero de *m*-cloroanilina de la Figura VI.8 se observa frecuentemente en *o*-diclorobencenos.

En la región de 1600 a 2000 cm<sup>-1</sup> se puede obtener más información acerca del tipo de sustitución en los anillos aromáticos. En el espectro del homopolímero de *m*-cloroanilina (ver ampliación en la Figura VI.7d) se observan dos bandas, aunque una parte del espectro está solapada con la banda del anillo a 1600 cm<sup>-1</sup>, de intensidad alta. El esquema observado (una banda intensa a aproximadamente 1900 cm<sup>-1</sup> y una banda débil a alrededor de los 1850 cm<sup>-1</sup>) es consistente con una sustitución 1,2,3,4. Otras tetrasustituciones dan lugar a esquemas que resultan incompatibles con las bandas observadas [Pretsch, 1990], pero la presencia de la banda muy intensa y relativamente ancha a 1600 cm<sup>-1</sup> no permite descartarlas por completo. Además de la sustitución 1,2,3,4, la otra sustitución que puede resultar compatible con las bandas observadas para el homopolímero de *m*-cloroanilina es la 1,2,4. El esquema para dicha sustitución corresponde a una banda débil entre dos bandas intensas, donde la de menor número de onda cae aproximadamente a 1700 cm<sup>-1</sup>. En el espectro de *m*-cloroanilina, dicha banda podría estar solapada con la banda intensa del anillo aromático.

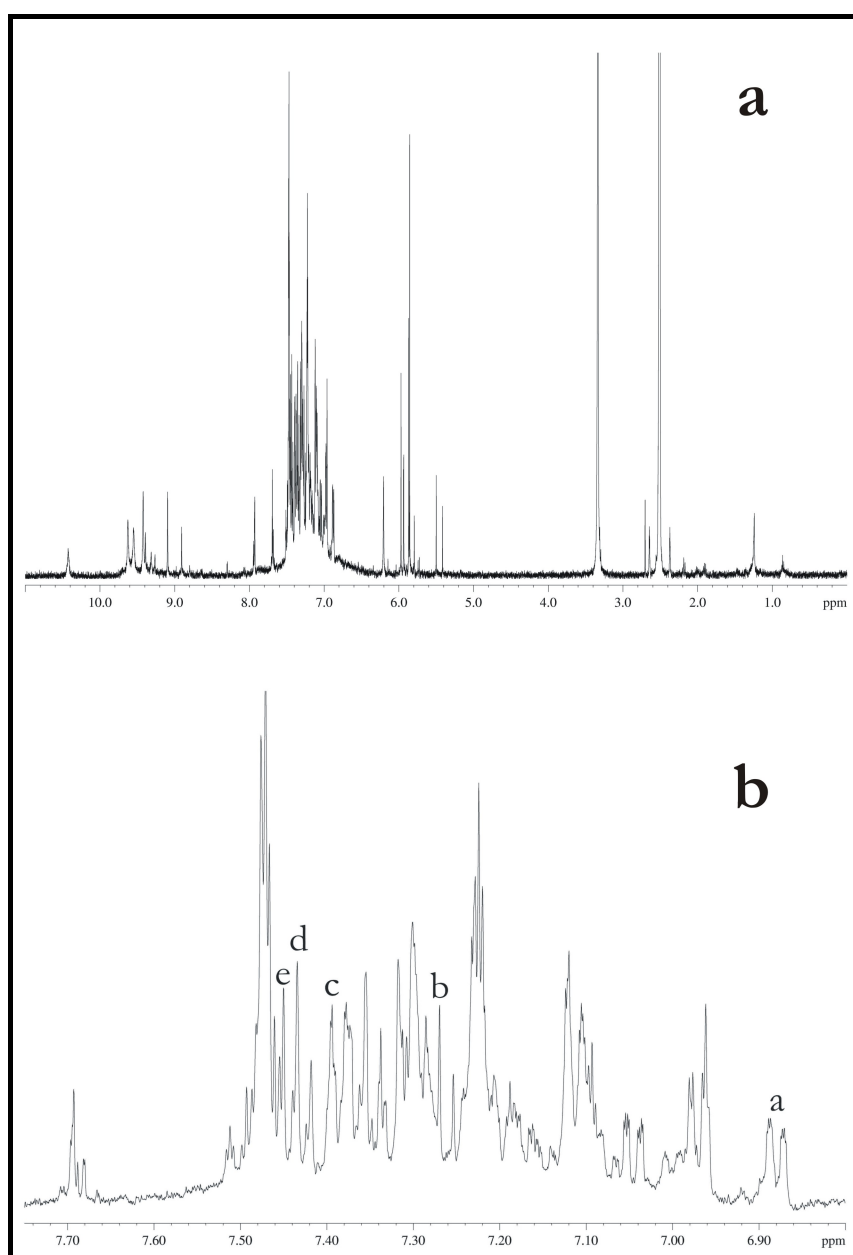
Los espectros IR de los copolímeros de composición intermedia (Figura VI.8, b y c) muestran características intermedias, confirmando la formación del copolímero e indicando una estructura similar para el producto.



VI.3.3.2 Resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN)

Con el objetivo de obtener información complementaria a la obtenida a partir de las mediciones de FTIR y, de esta manera, dilucidar el tipo de sustitución en los anillos aromáticos, se llevaron a cabo mediciones de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ .

En la Figura VI.9a se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el homopolímero de *m*-cloroanilina en DMSO- $d_6$ , mientras en la Figura VI.9b se expone una zona expandida del mismo (de 7,75 a 6,80 ppm).



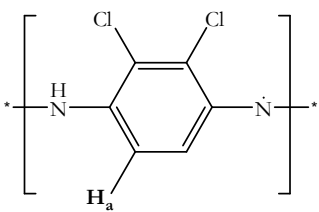
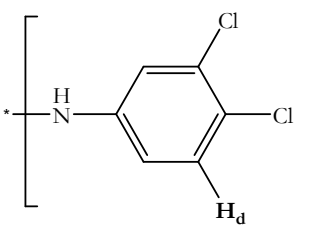
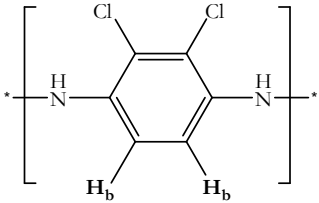
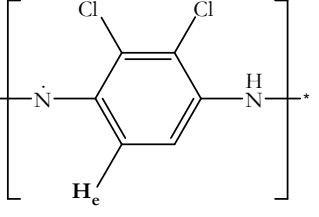
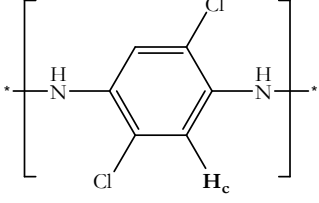
**Figura VI.9:** (a) Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del homopolímero de *m*-cloroanilina en DMSO- $d_6$ ; (b) Zona expandida de 7,75 a 6,80 ppm.

Cabe mencionar que también se ha registrado el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para el copolímero formado a partir de una solución de  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,833$ , resultando el mismo prácticamente idéntico al presentado en la Figura VI.9.

En la Figura VI.9b se observa un gran número de picos, los cuales pueden ser debidos tanto a diferentes estructuras presentes en el polímero como a diferentes estados conformacionales discretos de la cadena polimérica. La complejidad del espectro dificulta la asignación de los picos, especialmente cuando varios de estos aparecen juntos o solapados.

Con el objetivo de asignar los picos, se procedió a simular los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de distintas estructuras poliméricas mono y dicloradas, a través de dos simuladores: el programa ACD/HNMR ([www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com)) y el servicio gratuito SPINUS-WEB ([www2.ccc.uni-erlangen.de/services/spinus/](http://www2.ccc.uni-erlangen.de/services/spinus/)). Las asignaciones que resultan más concluyentes a partir de las simulaciones son aquellas que se presentan en la Tabla VI.3, junto con el tipo de sustitución correspondiente.

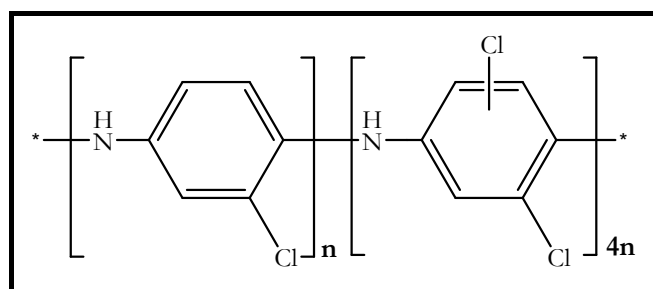
**Tabla VI.3:** Picos de  $^1\text{H}$ -RMN asignados, desplazamientos químicos (en ppm) y estructuras compatibles.

Pico	$\delta$ (ppm)	Estructura	Pico	$\delta$ (ppm)	Estructura
a	6,87 6,89		d	7,44	
b	7,27		e	7,46	
c	7,40				

El hecho importante es la presencia de diversas estructuras de dicloroanilinas, como puede observarse en la Tabla VI.3. Además del sustituyente Cl original en la posición *meta* del anillo, los átomos de Cl adicionales aparecen en las posiciones *orto* y *para* relativas al grupo amino. Esto está de acuerdo con la cloración de los monómeros de *m*-cloroanilina, ya que el grupo amino dirige la sustitución del anillo en esas posiciones.

Entonces, las medidas de RMN confirman la adición de Cl en el producto y muestran que dicha adición tiene lugar en distintas posiciones del anillo aromático. Esto es, en las posiciones 2, 4 o 6 con respecto al grupo amino, aunque de los resultados presentes y los de IR cabría esperar que la sustitución del segundo cloro en el polímero sea preferentemente en la posición 2. Cabe mencionar que el sustituyente Cl en la posición *para* con respecto al grupo amino (pico d, estructura en la Tabla VI.3) dará lugar a un monómero incapaz de ser incorporado a la cadena polimérica propagante, hecho que resulta consistente con menores rendimientos y pesos moleculares observados por Li y colaboradores [Li, 2005].

A partir de las mediciones de XPS se encontró que en el caso del homopolímero de *m*-cloroanilina, la relación Cl / N (esto es, el número promedio de átomos de cloro por anillo aromático) es de aproximadamente 1,8. A partir de este resultado se puede pensar que las características observadas en los espectros IR y RMN resultan consistentes con un polímero que contiene el 80% de los monómeros diclorados y un 20% de monómeros con sustitución 3-cloro, como puede observarse en la Figura VI.10:



**Figura VI.10:** Estructura propuesta para el homopolímero de *m*-cloroanilina.

Entonces, hasta aquí, con los resultados de XPS, microanálisis, FTIR y  $^1\text{H}$ -RMN se confirma la incorporación de cloro a los anillos aromáticos y, además, es posible conocer los sitios del anillo sustituidos por cloro.

### VI.3.4 Espectroscopías de absorbancia y fluorescencia UV-Visible

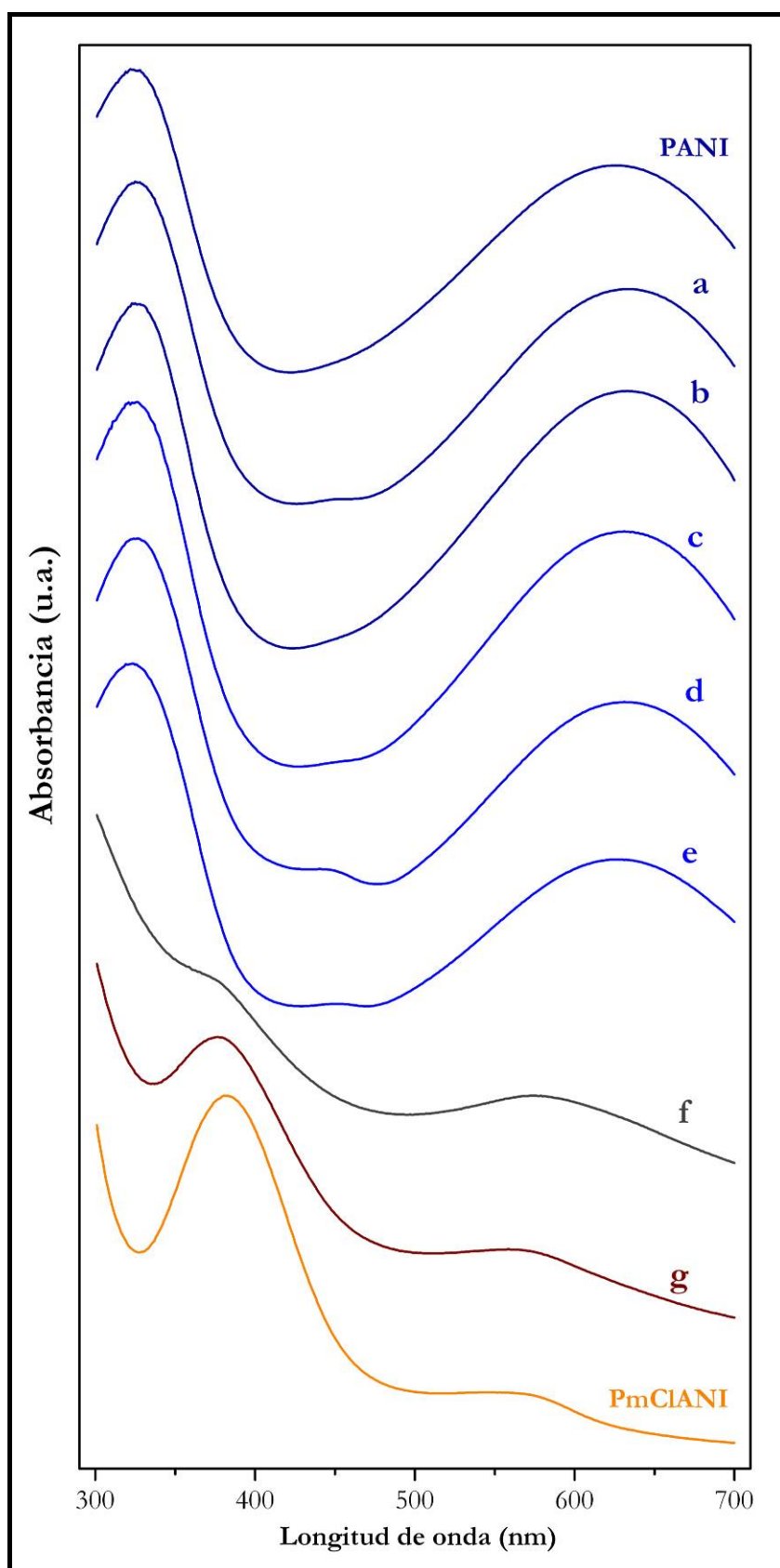
#### VI.3.4.1 Espectroscopía de absorción UV-Visible

Como ya se comentó, se registraron los espectros de absorción UV-Visible de los homopolímeros y copolímeros sintetizados por vía química, en solución de NMP, tanto en sus formas oxidadas como en las reducidas (luego del agregado de hidroxilamina a las soluciones preparadas).

En la Figura VI.11 se presentan los espectros de absorbancia de las formas oxidadas de los homopolímeros de anilina (PANI) y *m*-cloroanilina (PmClANI), y de los copolímeros con distinta proporción de ambos monómeros. El color de cada uno de los espectros de absorbancia corresponde a la coloración de la solución resultante. Desde el espectro de PANI hacia el de PmClANI, es decir, en dirección descendiente en la figura, aumenta el contenido de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización.

En primer lugar, en la Figura VI.11 se observa que los espectros de absorción de PANI y de los copolímeros con alto contenido de anilina en la solución de copolimerización (a-e, donde e corresponde a una solución equimolar de ambos monómeros) resultan prácticamente idénticos desde el punto de vista cualitativo. Todos presentan una banda intensa a aproximadamente 320 nm, correspondiente a una transición del tipo  $\pi-\pi^*$ , es decir, al salto de banda o *band gap*. Además presentan otra banda por encima de los 600 nm, a aproximadamente 625 nm, la cual ha sido asignada a una transición del tipo  $n-\pi^*$ , o banda de transferencia de carga, correspondiente a una excitación de anillos bencenoideos a anillos quinoideos. Estas características ya han sido reportadas para PANI [Stilwell, 1989; Fu, 1994].

Dado que los mencionados espectros (PANI, a-e) se mantienen prácticamente invariables con el aumento del contenido de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización, resulta claro que no hay cambios apreciables ni en el largo de conjugación ni en la estructura de los copolímeros en este rango de fracciones molares de *m*-cloroanilina.



**Figura VI.11:** Espectros de absorción UV-Visible de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en sus formas oxidadas base, sintetizados por vía química, en solución de NMP. De (a) a (g) aumento de la fracción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. (a) 0,001; (b) 0,010; (c) 0,091; (d) 0,167; (e) 0,500; (f) 0,833; (g) 0,909.

A partir del espectro  $f$ , correspondiente a una  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,833$  en la solución de copolimerización, se observan cambios apreciables en las bandas de absorción. En primer lugar, la transición del tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  se corre hacia menores longitudes de onda, hecho que implica un aumento del salto de banda o *band gap*. Esto es debido a la mayor cantidad de sustituyentes cloro en la cadena polimérica, el cual causa un aumento del ángulo de torción, y una evidente disminución de la conjugación. Luego, la banda correspondiente a la transición  $n\text{-}\pi^*$  disminuye en intensidad hasta casi desaparecer, a la vez que se corre hacia menores longitudes de onda, a medida que aumenta el contenido de  $m$ -cloroanilina. En el homopolímero de  $m$ -cloroanilina dicha banda aparece a aproximadamente 560 nm, denotando una clara disminución de la conjugación, hecho que puede darse por la presencia de cadenas poliméricas más cortas a medida que crece el contenido de  $m$ -cloroanilina.

Según ha sido publicado por Li et al. [Li, 2005] a partir de una solución con un 20% de  $m$ -cloroanilina, disminuye el peso molecular del copolímero conforme crece la fracción de dicho comonómero. Es decir, con estos resultados se puede deducir que el corrimiento hacia menores longitudes de onda de la banda  $n\text{-}\pi^*$  está asociada a una disminución del largo de la cadena del copolímero.

Por otro lado, la menor intensidad de la banda correspondiente a la transición  $n\text{-}\pi^*$  (que involucra a las unidades de tipo quinoideas) a medida que aumenta el contenido de  $m$ -cloroanilina en la solución de copolimerización puede ser atribuida, en primer lugar, a la cloración/dicloración de los anillos. Puede pensarse que a medida que aumenta la fracción de  $m$ -cloroanilina en la solución de copolimerización, el copolímero obtenido se encuentra en un estado de oxidación menor con respecto a las soluciones con más alto contenido de anilina. Un menor estado de oxidación implica la presencia de menor cantidad de unidades quinoideas, responsables de la transición  $n\text{-}\pi^*$  y, por lo tanto, una menor intensidad de dicha banda.

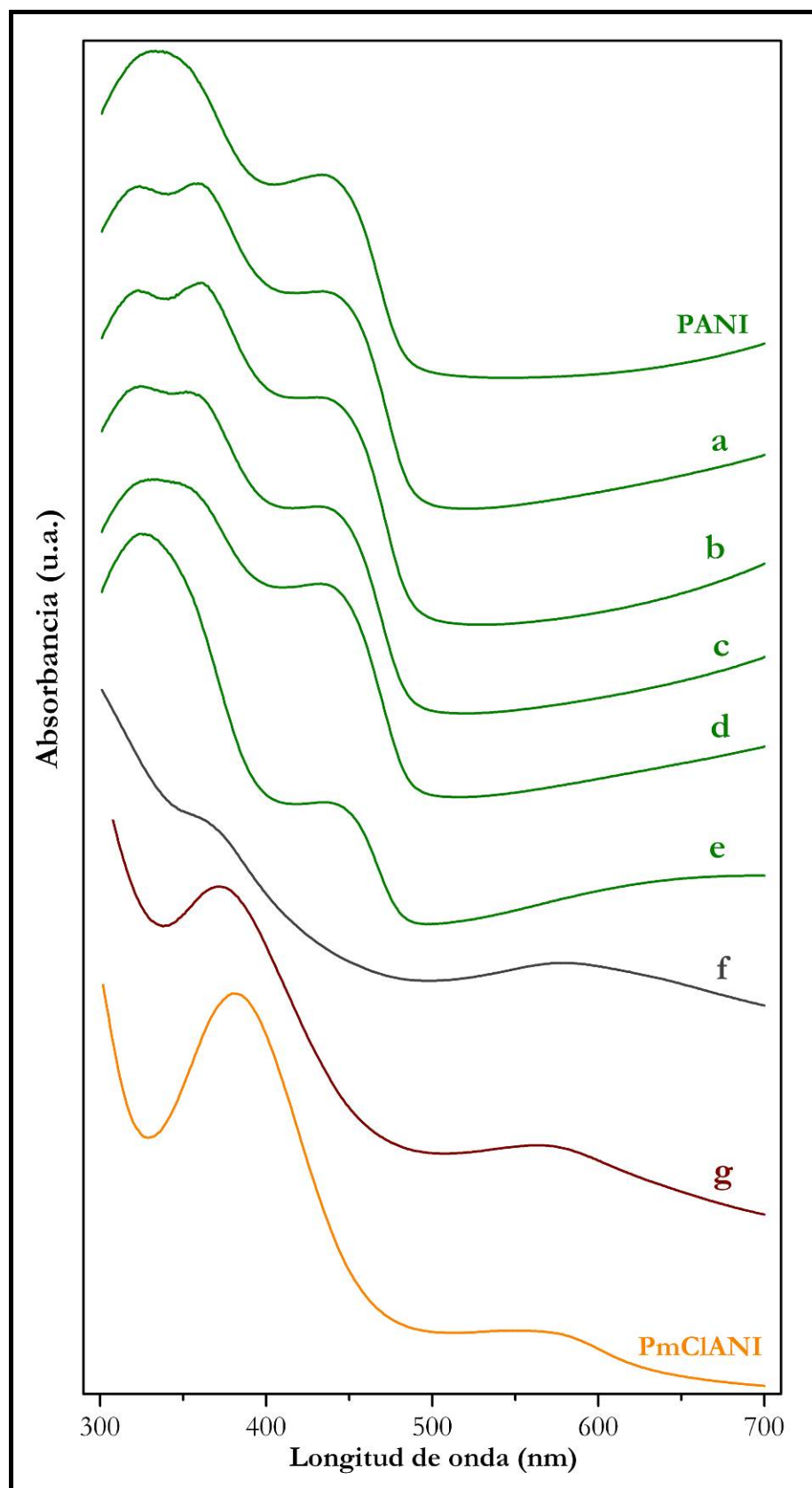
Un hecho que resulta sorprendente es la aparición de una nueva banda de absorción a aproximadamente 380 nm, en los espectros de los copolímeros  $f$  y  $g$ , y del homopolímero de  $m$ -cloroanilina (PmClANI). Díaz y colaboradores [Díaz, 2001]

estudiaron la copolimerización de anilina con dicloroanilinas, y sólo en el caso del copolímero con 2,3 dicloroanilina se observa un espectro de absorción UV-Visible similar al presentado en la Figura VI.11 para el caso de altos contenido de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. Es decir, además de las dos bandas típicas, aparece una banda adicional a aproximadamente 380 nm.

De forma análoga, en la Figura VI.12 se presentan los espectros de absorbancia de las formas reducidas, luego del tratamiento con el agente reductor. Aquí también el color de cada uno de los espectros de absorbancia corresponde a la coloración de la solución resultante, notándose que en las últimas tres soluciones, se mantiene invariable con respecto al caso oxidado. Desde el espectro de PANI hacia el de PmClANI, es decir, en dirección descendiente en la figura, aumenta el contenido de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización.

En la Figura VI.12, entonces, se puede observar que a partir del agregado de agente reductor los espectros de los (co)polímeros con altos contenido de anilina muestran el comportamiento esperado [Stilwell, 1989]: desaparece la banda a 620 nm y, a su vez, se observa una nueva banda a aproximadamente 450 nm. Como ya se comentó, la banda a aproximadamente 620 nm corresponde a una transición del tipo  $n-\pi^*$ , la cual involucra a las unidades del tipo quinoideas, que se reducen a unidades bencenoideas por el agregado de hidroxilamina. La banda a aproximadamente 450 nm se ha atribuido a la forma protoesmeraldina de PANI, y su espectro de absorbancia UV-Visible se ha presentando en la Figura III.15. Es decir, el agregado de hidroxilamina no provoca la reducción completa a leucoesmeraldina (que daría lugar a un único pico a aproximadamente 320 nm en el espectro de absorbancia UV-Visible), sino a un estado de oxidación intermedio.

Por otro lado, los espectros para los copolímeros con  $f_{m\text{-cloroanilina}} > 0,500$  no muestran cambios con respecto a los de la Figura VI.11, hecho que indica que el estado de oxidación de esos copolímeros no cambia apreciablemente, aún con exceso de hidroxilamina.



**Figura VI.12:** Espectros de absorción UV-Visible de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en sus formas reducidas base sintetizados por vía química, en solución de NMP. De (a) a (g) aumento de la fracción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. (a) 0,001; (b) 0,010; (c) 0,091; (d) 0,167; (e) 0,500; (f) 0,833; (g) 0,909.



Con el objetivo de explicar la aparición de la banda a 380 nm conforme crece la cantidad de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización (y en el copolímero final) se realizaron simulaciones computacionales a través del programa HyperChem<sup>®</sup> versión 7.03, la cual incluye los parámetros de cloro apropiados.

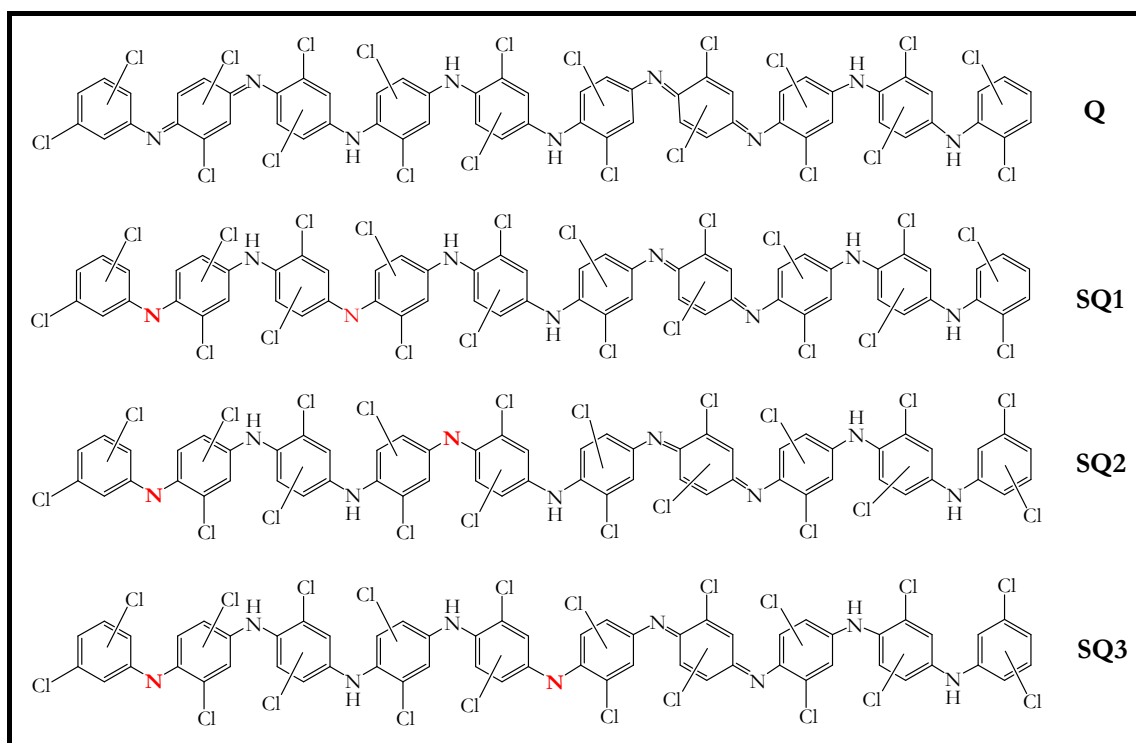
Las simulaciones de los espectros de absorción fueron realizadas para oligómeros de anilina, *m*-cloroanilina y dicloroanilinas, siguiendo el siguiente protocolo:

- 1) Dibujo de los distintos tetrámeros y octámeros, todos terminados en fenilo.
- 2) Optimización de geometría molecular mediante el método semiempírico PM3.
- 3) Cálculo de los espectros de absorción a través del método ZINDO/S, con interacción de configuraciones (simplemente excitado).

El método PM3 es una reparametrización del AM1 (Austin Method 1), que resulta ser el más exacto de los métodos semiempíricos para el cálculo de las geometrías y de los calores de formación. Además el método PM3 está extensamente probado y es especialmente adecuado para moléculas orgánicas. El método ZINDO/S está específicamente parametrizado para el cálculo de espectros de absorción electrónicos. Esta metodología produce resultados satisfactorios para polianilinas, según se encuentra reportado en literatura [*de Oliveira, 2000*].

Se estudiaron tetrámeros y octámeros terminados en fenilo, ya que se encuentra reportado que son modelos adecuados para estudiar las propiedades del polímero [*de Oliveira, 2000; Sadighi, 1998*]. En los cálculos de interacción de configuraciones (CI) se incluyeron de 300 a 800 configuraciones, dependiendo del oligómero. De todas maneras, las características principales de los espectros no resultaron fuertemente dependientes del número de configuraciones.

En la Figura VI.13 se presentan algunas de las estructuras estudiadas. Se trata de octámeros de dicloroanilina terminados en fenilo (diClAni-8), donde un átomo de cloro está en posición meta, mientras que el otro puede estar tanto en *orto* como en *para* con respecto al átomo de nitrógeno.

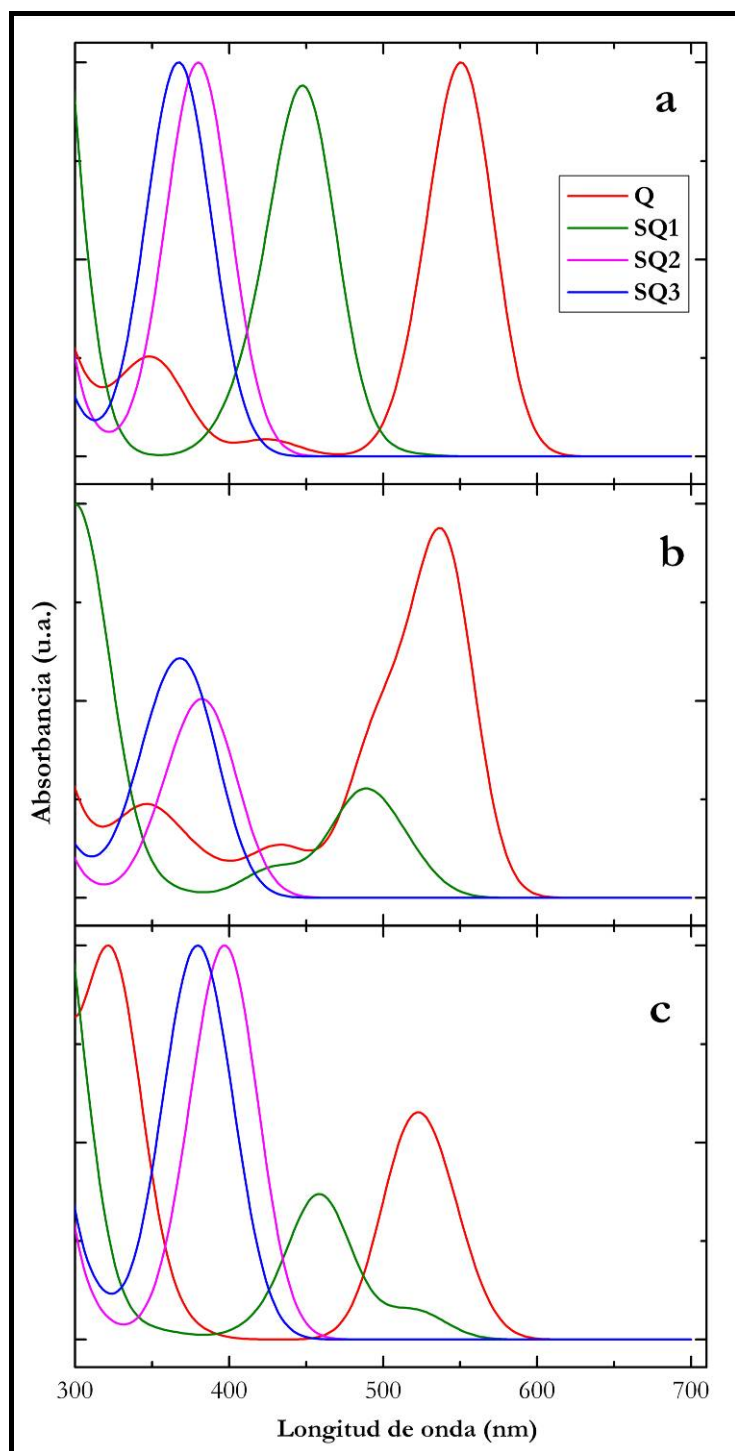


**Figura VI.13:** Estructuras estudiadas para el octámetro de di-cloroanilina (diClAni-8). Ver el texto para detalles.

También fueron estudiados oligómeros equivalentes, constituidos por *m*-cloroanilina sin cloración adicional (mClAni-8), y por anilina únicamente (Ani-8). Los tetrámeros correspondientes terminados en fenilo (diClAni-4, mClAni-4 y Ani-4) también fueron utilizados para los cálculos. Todas las simulaciones fueron llevadas a cabo para el estado oxidado esmeraldina. Un número de diferentes estructuras han sido propuestas en literatura para la forma esmeraldina, las cuales incluyen: unidades quinona-imina, semiquinona catión radical (polaron, dobletes y tripletes) y semiquinonas de spin nulo [Josefowicz, 1989; Monkman, 1991; Genoud, 1991; Wienk, 1996; Varela Álvarez, 2008].

En base a esto y luego de la realización de cálculos preliminares, las estructuras de los oligómeros presentadas en la Figura VI.13 fueron examinadas en detalle. Para cada octámero se asumió que el estado de oxidación podía ser: forma Q, una unidad quinona-imina como es considerada usualmente; forma SQ1, una semiquinona donde dos átomos de nitrógeno “semiquinónicos” (marcados en color rojo en la Figura VI.13) están separados por dos anillos (entonces, por un nitrógeno amínico normal); formas SQ2 y SQ3, donde los átomos de nitrógeno semiquinónicos están separados por dos y tres átomos de nitrógeno amínicos, respectivamente.

Los espectros electrónicos simulados para los octámeros de anilina, *m*-cloroanilina y dicloroanilina se presentan en la Figura VI.14. Cabe mencionar que los espectros simulados para los tetrámeros resultan prácticamente idénticos.



**Figura VI.14:** Espectros de absorción simulados con ZINDO/S para distintos octámeros. (a) *Ani-8*; (b) *mCLAni-8*; (c) *diCLAni-8*. Estructuras: *Q* = esmeraldina base (quinona-imina) normal; *SQ1* = grupos semiquinona singletes con dos anillos (un grupo amino) entre ellos; *SQ2* = grupos semiquinona singletes entre dos grupos amino; *SQ3* = idem con tres grupos amino entre ellos.

Como puede observarse en la Figura VI.14, los espectros para las estructuras Q presentan las características del espectro experimental de PANI base en su forma esmeraldina, y además está de acuerdo con los resultados experimentales y teóricos de literatura para oligómeros de anilina [de Oliveira, 2000 (a); Sadighi; 1998; de Oliveira, 2000 (b); Zun, 2001; Chen, 2005]. En primer lugar, se observan dos bandas, a aproximadamente 340 y 500 nm, respectivamente.

Las estructuras SQ1 presentan espectros diferentes, no coincidentes con los experimentales para PANI y PmClANI. Las formas SQ2 y SQ3, por otro lado, presentan una banda centrada cerca de los 380 nm, mientras que la banda en la región del rojo está ausente, en acuerdo con las observaciones experimentales. Tanto Ani-8, mClAni-8 como diClAni-8 muestran las mismas características en las variantes SQ2 y SQ3, al igual que los tetrámeros. Entonces, estas simulaciones predicen que los sustituyentes cloro no afectan sustancialmente los espectros, sólo la configuración del esqueleto del polímero. Debe remarcarse que estos espectros fueron solo predichos para las estructuras singletes (sin spin). Los cálculos con oligómeros dobletes y tripletes no muestran la banda a 380 nm, en cambio muestran una banda a alrededor de 500-550 nm.

A continuación, en la Tabla VI.4, se presentan los calores de formación calculados, para las distintas estructuras estudiadas, expresados en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

**Tabla VI.4:** Calores de formación predichos a través de PM3, de oligómeros de anilina y cloroanilina ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Estructura	Q	SQ1	SQ2	SQ3
Ani-4	703	715	771	--
mClAni-4	564	603	561	--
diClAni-4	495	508	489	--
Ani-8	1170	1176	1178	1172
mClAni-8	1079	1100	957	943
diClAni-8	812	920	750	751

Como puede apreciarse, para los oligómeros de anilina la estructura Q resulta ser la más estable, mientras que para los oligómeros sustituidos con cloro, especialmente los diclorados, las formas SQ2 y SQ3 parecen ser las más estables.

Estos resultados predicen que los sustituyentes cloro estabilizan los grupos semiquinona sin spin, hecho que está en acuerdo con la observación experimental acerca de la banda a 380 nm que aparece para altas relaciones mClAni : Ani. Previamente, las formas semiquinona sin spin fueron solamente predichas para estados particulares de la forma esmeraldina sal [Varela Álvarez, 2008]. Según los cálculos realizados en esta tesis, los espectros de absorbancia UV-Visible con  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,833, 0,909$  y  $1,000$  de la Figura VI.11 pueden explicarse a través de un incremento en la proporción de segmentos de polímero que contienen anillos diclorados. Dichas proporciones están relacionadas con la intensidad de la banda de absorción a aproximadamente 380 nm. Además, los menores calores de formación de las estructuras SQ2/3 sugieren fuertemente una mayor estabilidad, lo cual puede explicar que el tratamiento con hidroxilamina no reduce los copolímeros con altas relaciones mClAni : Ani. Estos resultados son consistentes con el hecho de que los sustituyentes cloro en posición *orto* relativa al grupo amino participan en la estructura de resonancia y, entonces, estabilizan las unidades semiquinona.

Entonces, con los resultados obtenidos a partir de las simulaciones computacionales se deduce que para el homopolímero de anilina y los copolímeros con alto contenido de anilina, la estructura estable corresponde a la forma esmeraldina base. Es por ello que los espectros de absorbancia UV-Visible presentan las dos bandas típicas a aproximadamente 340 nm y 540 nm. A medida que aumenta el contenido de *m*-cloroanilina, la estructura con unidades semiquinoideas separadas entre sí por dos y/o tres nitrógenos amínicos se ve estabilizada, y esto resulta en la aparición de la banda de absorción a aproximadamente 380 nm.

#### VI.3.4.2 Espectroscopía de emisión de fluorescencia

En la Figura VI.15 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia corregidos, de los homopolímeros de anilina (PANI) y *m*-cloroanilina (PmClANI) y de sus copolímeros, en sus formas bases oxidadas, en solución de NMP. En la Figura VI.16 se

presentan los espectros de emisión de fluorescencia corregidos, luego del agregado de hidroxilamina.

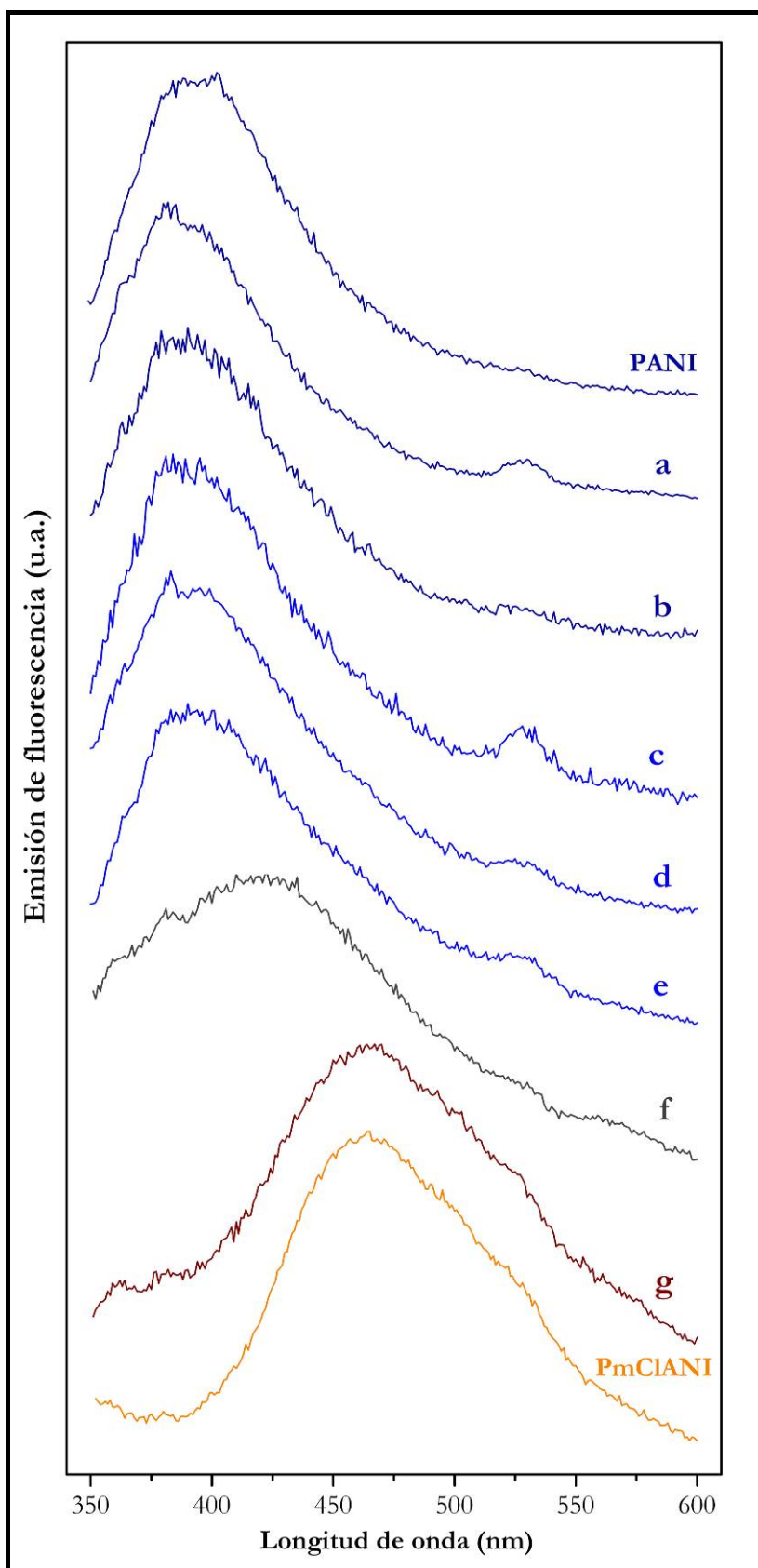
La corrección de dichos espectros se realizó en base a la ecuación (VI.2), que tiene en cuenta el fenómeno de reabsorción, junto con la geometría del sistema [López Arbeloa, 1980; Vieira Ferreira, 1991]:

$$I_{m,c} = I_m \left[ \frac{A(\lambda_0) + A(\lambda_e)}{A(\lambda_0)} \right] \left[ \frac{1 - e^{-2,303 A(\lambda_0)}}{1 - e^{-2,303 (A(\lambda_0) + A(\lambda_e))}} \right] \quad (\text{VI.2})$$

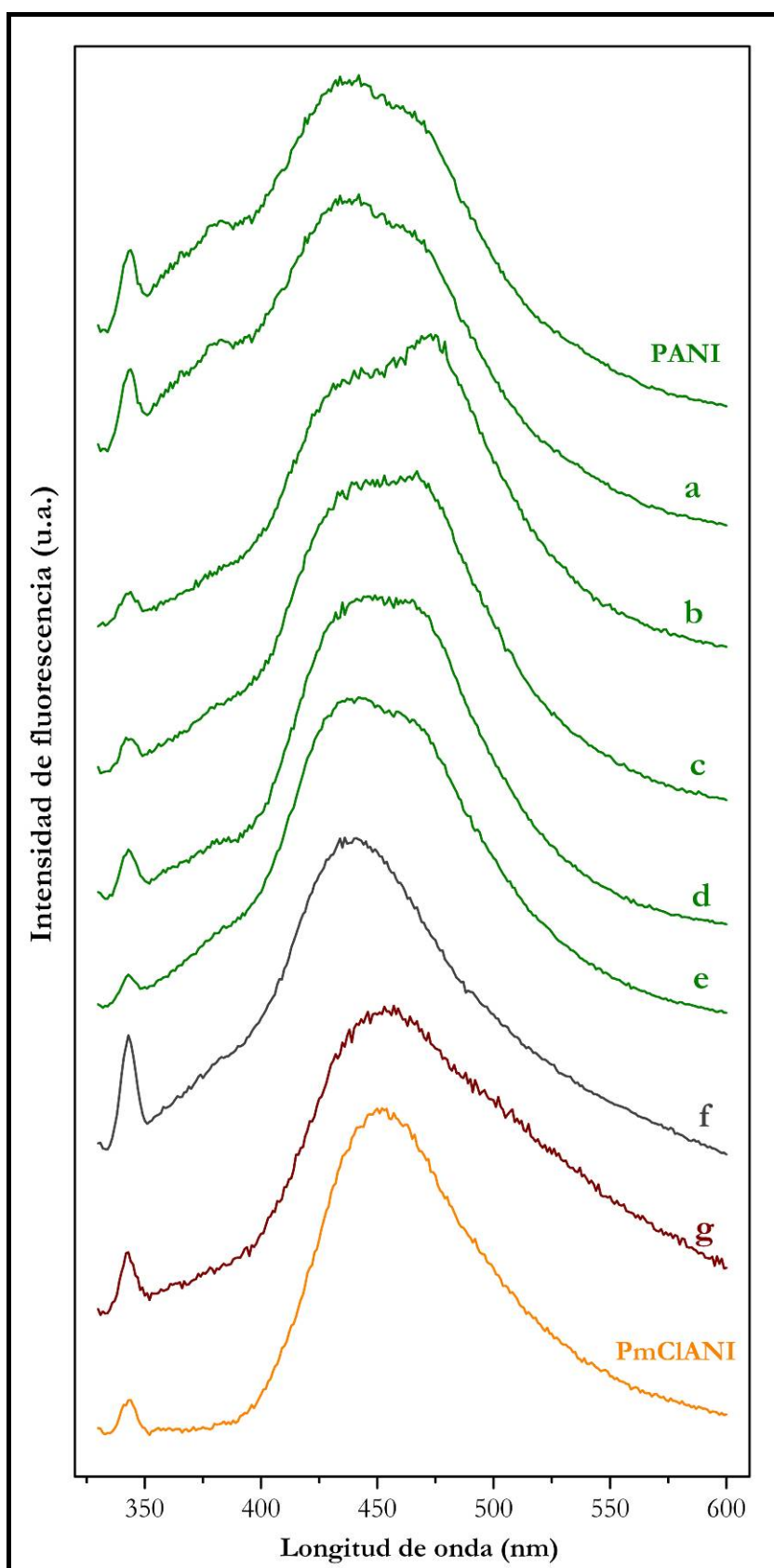
Donde  $I_{m,c}$  corresponde al espectro de emisión corregido por reabsorción,  $I_m$  es el espectro de emisión observado,  $A(\lambda_0)$  es la absorbancia de la solución de copolímero a la longitud de onda de excitación (310 nm) y  $A(\lambda_e)$  en el rango de emisión (330-600 nm). Cabe mencionar que los espectros de absorbancia UV-Visible presentados en la Figura VI.11 y VI.12 corresponden a las mismas soluciones de homo/copolímero cuyos espectros de emisión han sido registrados y presentados, luego de la corrección, en las Figura VI.15 y VI.16.

Las características generales de la emisión de fluorescencia de PANI está de acuerdo con la literatura [Son, 1989; Shimano, 2001] y con los resultados presentados en otros capítulos de esta tesis.

La forma reducida (Figura VI.16) presenta un máximo de emisión alrededor de los 450 nm (2,8 eV), es decir, 1,2 eV por debajo de la banda principal de absorción a 4 eV. La forma oxidada (Figura VI.15) presenta un máximo de emisión centrado en aproximadamente 390 nm (3,2 eV), con un corrimiento hacia al azul de 0,4 eV comparado con el polímero reducido. Este corrimiento puede ser atribuido a una nueva banda de energía que surge por la presencia de unidades quinona-imina. Los copolímeros con alto contenido de anilina presentan el mismo comportamiento, pero a medida que aumenta  $f_{m\text{-cloroanilina}}$  los espectros de fluorescencia de la Figura VI.15 muestran un corrimiento gradual hacia el rojo.



**Figura VI.15:** Espectros de emisión de fluorescencia de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina sintetizados por vía química, en solución de NMP, en sus formas base oxidadas. De (a) a (g) aumento de la fracción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. (a) 0,001; (b) 0,010; (c) 0,091; (d) 0,167; (e) 0,500; (f) 0,833; (g) 0,909.



**Figura VI.16:** Espectros de emisión de fluorescencia de homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina sintetizados por vía química, en solución de NMP, en sus formas base reducidas. De (a) a (g) aumento de la fracción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización. (a) 0,001; (b) 0,010; (c) 0,091; (d) 0,167; (e) 0,500; (f) 0,833; (g) 0,909.



El homopolímero de *m*-cloroanilina presenta una banda de emisión centrada en 460 nm (Figura VI.15), coincidente con el espectro de emisión luego del agregado de hidroxilamina de la Figura VI.16. Además, todos los copolímeros “reducidos” de la Figura VI.16 muestran aproximadamente espectros coincidentes.

Estos resultados son consistentes con la ausencia de unidades del tipo quinona-imina en los (co)polímeros con alta *f<sub>m-cloroanilina</sub>*, los cuales no muestran cambios evidentes cuando se los trata con agente reductor.

Para determinar los rendimientos cuánticos relativos de los homo y copolímeros en solución fue necesaria la elección de un estándar de fluorescencia adecuado. Para ello se seleccionó como estándar una solución de antraceno en etanol ( $10^{-4}$  M), cuyo rendimiento cuántico es conocido,  $\phi_{AN} = 0,29$  [Guilbault, 1990]. Se midió el espectro de emisión de fluorescencia de dicha solución, seleccionando la misma longitud de onda y el mismo rango de emisión que para el caso de las soluciones de los homo y copolímeros. Asimismo, se registró su espectro de absorbancia UV-Visible.

Entonces, para determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia de los homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina,  $\phi$ , se empleó la ecuación (VI.3):

$$\phi = \phi_{AN} \frac{\int I_{m,c} d\lambda}{\int I_{m,c,AN} d\lambda} \frac{\eta^2}{\eta_{AN}^2} \frac{A_{AN}(\lambda_0)}{A(\lambda_0)} \quad (VI.3)$$

En primer lugar, en esta ecuación los términos con subíndice AN corresponden al estándar de fluorescencia, es decir, a la solución de antraceno en etanol. Luego  $\int I_{m,c} d\lambda$  corresponde a la integral del espectro de emisión de fluorescencia corregido,  $\eta$  es el índice de refracción de la solución, y  $A(\lambda_0)$  es la absorbancia de la solución a la longitud de onda de excitación (310 nm).

Entonces, el rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\phi$ , de cada homo/copolímero en solución fue obtenido integrando los espectros de emisión mostrados en las Figuras

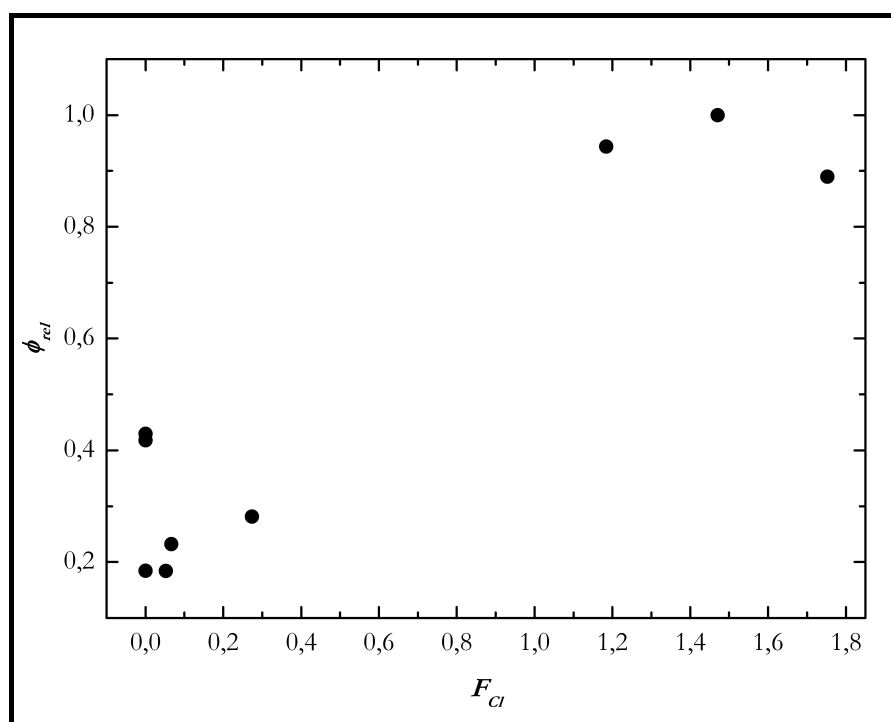
VI.15 y VI.16 y el de antraceno en etanol, midiendo las absorbancias correspondientes a  $\lambda_0$ .

Con el objetivo de estudiar la dependencia del rendimiento cuántico de fluorescencia con la fracción de cloro en el copolímero se determinaron los rendimientos cuánticos relativos,  $\phi_r$ , a partir de la siguiente expresión:

$$\phi_r = \frac{\phi}{\phi_{\max}} \quad (\text{VI.4})$$

Donde  $\phi$  corresponde al rendimiento cuántico del homo/copolímero, y  $\phi_{\max}$  es el rendimiento cuántico máximo observado.

En la Figura VI.17, entonces, se presentan los rendimientos cuánticos relativos ( $\phi_r$ ) para las formas oxidadas, como función del número medio de átomos de cloro por anillo aromático para cada copolímero ( $F_{Cl}$ ), determinado a partir de la técnica XPS.



**Figura VI.17:** Rendimientos cuánticos de fluorescencia relativos ( $\phi_r$ ) en función de  $F_{Cl}$  para los homo y copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en sus formas base oxidadas.

Como puede verse, para  $F_{Cl}$  menores a 0,4,  $\phi_r$  adquiere valores entre 0,2 y 0,4. Luego, para  $F_{Cl}$  mayores a uno,  $\phi_r$  resulta prácticamente constante y cercano a uno.

A partir de la Figura VI.17 se deduce que el rendimiento cuántico de fluorescencia para las formas oxidadas aumenta conforme crece el contenido de cloro en el polímero. El aumento es más dramático al pasar del copolímero con  $F_{Cl} = 0,274$  ( $f_{m-cloroanilina} = 0,500$ ) al copolímero con  $F_{Cl} = 1,184$  ( $f_{m-cloroanilina} = 0,833$ ). Este cambio es consistente tanto con los cambios observados en los espectros de absorbancia UV-Visible (Figura VI.11) como en los espectros de emisión de fluorescencia (Figura VI.15).

También se han determinado los rendimientos cuánticos relativos de los homo y copolímeros en sus formas base reducidas. Se observó que se mantienen prácticamente constantes, independientemente de  $F_{Cl}$ . Dado que el tratamiento con hidroxilamina no reduce completamente a los polímeros a su estado leucoesmeraldina (tal cual pudo observarse cuando se presentaron los espectros de absorbancia UV-Visible), la dispersión observada es apreciable. A pesar de ello, como se comentó más arriba, la tendencia es que el rendimiento cuántico de fluorescencia presenta el mismo valor para todos los homo y copolímeros estudiados, a pesar de la variación en el contenido de cloro en los mismos.

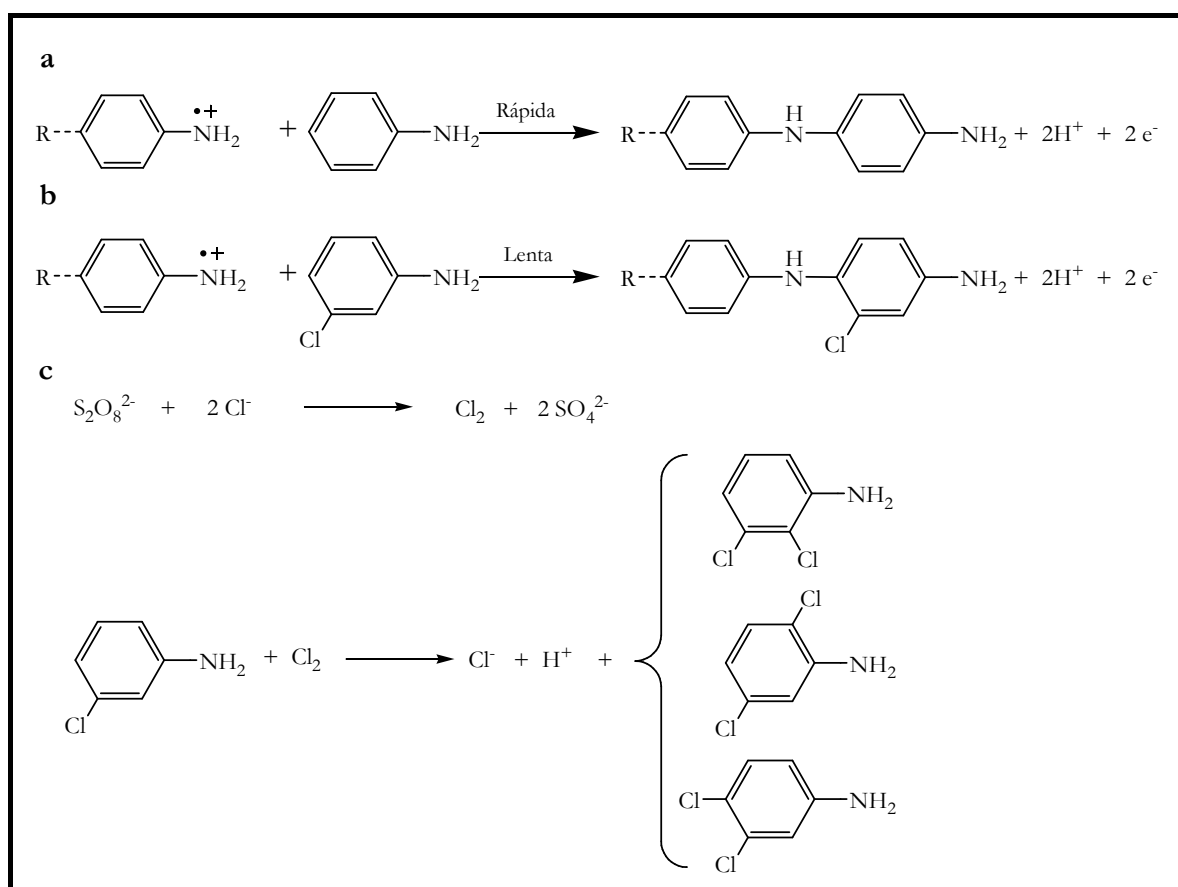
Es decir, las unidades quinoideas (presentes en el homopolímero de anilina y en los copolímeros con alto contenido de anilina, a-e) desactivan la emisión de fluorescencia, a través de la introducción de nuevos niveles de energía en la banda prohibida (*band gap*). Para las formas oxidadas, con el aumento en el contenido de cloro los copolímeros ya no presentan unidades del tipo quinona-imina, entonces la emisión de fluorescencia crece apreciablemente, no viéndose desactivada.

## VI.4 Discusión general

Se atribuye la cloración adicional de los monómeros a la cinética lenta de polimerización de *m*-cloroanilina, como ya ha sido reportado por Li y colaboradores [Li, 2005], y observado cualitativamente en los experimentos presentados en este capítulo. En el caso de PANI, Morales y colaboradores [Morales, 1997] estudiaron la cinética de polimerización a altas concentraciones de HCl, encontrando una menor

velocidad y una incorporación de Cl en el polímero hasta 8% p/p. Adams y colaboradores [Adams, 1996] polimerizaron anilina en un medio de HCl, a bajas temperaturas hasta  $-35^{\circ}\text{C}$ , también encontrando Cl en el producto a las más bajas temperaturas de reacción. Estos resultados sugieren que el cloro es incorporado lentamente en el monómero, proceso favorecido por una polimerización lenta, debido tanto a un menor consumo del monómero como a una acumulación del agente oxidante. Esto favorece la oxidación de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  [Morales, 1997]. Se descarta la incorporación de Cl en el polímero dado que, en los experimentos presentados en esta tesis, PANI polimeriza rápido y no se encuentra cloro en el producto, aún cuando el mismo permanece en el baño de síntesis en presencia de exceso de oxidante por varias horas.

Entonces, la competencia entre la adición de un monómero a una cadena propagante y la adición de cloro al monómero determina la composición, como se representa esquemáticamente en la Figura VI.18:



**Figura VI.18:** Esquema de las reacciones de polimerización y de la cloración de los anillos propuesto para la copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina.

Generalmente es aceptado [Stilwell, 1988 (a); Wei, 1990; Yang, 1992; Petr, 1992] que estos polímeros crecen a través de un ataque electrofílico de una cadena oxidada a una molécula de monómero (Figura VI.18a). En el caso de *m*-cloroanilina, la adición similar presenta una menor velocidad de reacción (Figura VI.18b). Esto último permite la cloración de *m*-cloroanilina. Asumiendo que dicha cloración procede a través de una sustitución electrofílica por Cl<sub>2</sub> [Morales, 1997], el grupo amino debería orientar a las posiciones *orto* y *para*, aún con el cloro situado en *meta*, como se muestra en la Figura VI.18c. Los dos primeros casos resultarán en un monómero diclorado, que puede ser incorporado a la cadena polimérica, en acuerdo con las asignaciones de RMN (estructuras a, b, c y e de la Tabla VI.3). Por otro lado, la adición en *para* da lugar a un monómero incapaz de polimerizar (en principio es posible la polimerización en posición *orto*, pero esto tiene restricciones estéricas importantes).

Li y colaboradores [Li, 2005] encontraron que con altas  $f_{m\text{-cloroanilina}}$  se obtienen productos de menor peso molecular y con bajo rendimiento. Ambos hechos son consistentes con la interpretación propuesta en esta tesis. También, Sayyah y colaboradores [Sayyah, 2000] encontraron una disminución en el peso molecular promedio con el aumento en la concentración de agente oxidante, hecho que puede ser explicado también como debido a una cloración (parcial) del monómero en la posición *para*.

Diaz y colaboradores [Diaz, 2001] sintetizaron copolímeros de anilina y dicloroanilina en condiciones de bajo rendimiento, dado por una relación oxidante : monómero baja. Si se comparan los espectros de absorbancia UV-Visible en [Diaz, 2001] con aquellos presentados en esta tesis, se observa que los de anilina-co-2,3-dicloroanilina son similares a los presentados en la Figura VI.11, con  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,833$ . Las otras dicloroanilinas no presentan espectros de absorción similares a los obtenidos. Este hecho sugiere, junto con los resultados de RMN e IR, que el homopolímero de *m*-cloroanilina y los copolímeros con alta  $f_{m\text{-cloroanilina}}$  tienen, preferentemente, unidades con sustitución 2,3 dicloro. Además, estos autores reportaron un incremento en la reactividad para 2,3 y 2,5 dicloroanilinas, hecho que resulta consistente con el alto valor de Cl/N encontrado (cercano a dos) a través de las medidas de análisis elemental y XPS.

Entonces, si tienen mayor reactividad, los monómeros diclorados serán incorporados a la cadena polimérica propagante preferentemente sobre los monómeros de *m*-cloroanilina.

Varios autores [Diaz, 2001; Li, 2005; Waware, 2005] reportaron una fuerte disminución (cerca de cinco órdenes de magnitud) en la conductividad eléctrica de las formas dopadas de estos polímeros, yendo de PANI hacia PmClANI. Esta disminución ha sido atribuida a un impedimento estérico de los átomos de cloro, los cuales causan una rotación relativa de los anillos aromáticos y, entonces, una disminución de la conjugación. De todas formas, a partir de los resultados presentados en esta tesis, surge otra explicación, que no excluye la recién citada. La estabilización de las estructuras semiquinonas en lugar de las quinona-imina podría también impedir la conjugación a través de la cadena polimérica, dando lugar a una importante reducción de la conductividad eléctrica.

Como es esperable, los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina muestran una mayor solubilidad en un número de solventes [Diaz, 2001; Li, 2005; Waware, 2005], en comparación con el homopolímero de anilina. Este hecho da lugar a una mejora en la procesabilidad del material polimérico. De todas maneras, las propiedades y el comportamiento de anilina-co-*m*-cloroanilina con relaciones mClANI : ANI mayores a 1 : 1 son muy diferentes de las de PANI, entonces estos materiales no resultan buenos reemplazantes de PANI.

Los resultados obtenidos indican entonces que la incorporación de unidades *m*-cloroanilina o, más probablemente, dicloroanilinas, en la cadena de polianilina da lugar a unidades o segmentos donde la formación de estructuras quinoideas está desfavorecida y por lo tanto se introducen interrupciones en la conjugación y en la capacidad de desactivar la emisión de fluorescencia. En el capítulo siguiente se aplicarán estos copolímeros para procurar dilucidar el alcance de la desactivación.

### VI.5 Conclusiones del capítulo

Las siguientes conclusiones se deducen a partir de los resultados presentados en este capítulo:

1. La polimerización química de *m*-cloroanilina y la copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina en un medio de HCl da lugar a la adición de cloro en la cadena polimérica, consistente con la menor velocidad de polimerización de *m*-cloroanilina.
2. Los resultados indican que las unidades dicloradas en la cadena lo están preferentemente en las posiciones 2,3.
3. La presencia de sustituyentes cloro en la cadena polimérica estabiliza las estructuras del tipo semiquinona singlete, las cuales resultan más estables que las estructuras del tipo quinona-imina. Este tipo de estructuras semiquinoideas no pueden reducirse con agentes reductores usuales.

## Capítulo VII

Propiedades ópticas de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en forma de film. Estudio de la cinética de copolimerización.



## Capítulo VII

### Propiedades ópticas de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en forma de film. Estudio de la cinética de copolimerización.

#### VII.1 Detalles experimentales

Luego de sintetizar cada copolímero por vía electroquímica utilizando la técnica galvanostática, tal cual fue explicado en el Capítulo II, se procedió a la caracterización e investigación de la emisión de fluorescencia de cada film de copolímero en función del potencial aplicado.

En una primera instancia se efectuaron las medidas de emisión de fluorescencia, para ver si efectivamente un cambio en la composición del film de copolímero provocaba un cambio en la fluorescencia observada en función del potencial aplicado. Para dichas medidas se seleccionó como longitud de onda de excitación,  $\lambda_0$ , 330 nm, ya que en los *films* sintetizados sobre FTO la banda de absorción correspondiente a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  sufre un ligero corrimiento hacia el rojo, como ya ha sido observado en el Capítulo V. En consecuencia, el rango de emisión,  $\lambda_e$ , fue fijado entre 350 y 600 nm. El rango de potenciales aplicados fue de 0,1 a 0,9 V para cada uno de los copolímeros sintetizados.

Una vez registrada la emisión de fluorescencia de cada copolímero sintetizado, a cada uno de los distintos potenciales aplicados, se procedió a sintetizar nuevamente los distintos copolímeros con el objetivo de realizar la caracterización por espectroscopía de absorción UV-Visible. En este caso se registraron los espectros de absorbancia entre 300 y 700 nm, al igual que en las medidas de polianilina y de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina en solución, ya descriptas en esta tesis. El objetivo de las medidas de absorbancia a los distintos potenciales aplicados fue, en primer lugar realizar una caracterización espectroscópica, y posteriormente poder obtener la composición de cada copolímero a partir de la descomposición espectral por métodos quimiométricos. Para ello se tomaron los espectros de absorción a  $E = 0,1$  V para cada copolímero

sintetizado. A dicho potencial el copolímero se encuentra prácticamente en su totalidad en el estado más reducido, leucoesmeraldina. También se registraron los espectros de los homopolímeros de anilina y *m*-cloroanilina.

De esta manera, y a través del uso del programa Bilinear Deluxe, fue posible descomponer los espectros de absorción de cada copolímero en función de los espectros de los homopolímeros puros.

## VII.2 Resultados

### VII.2.1 Emisión de fluorescencia a distintos potenciales aplicados

Como ya se comentó, se registraron los espectros de emisión de fluorescencia de los homopolímeros y de los copolímeros sintetizados electroquímicamente a partir de las siguientes proporciones de monómeros en solución:

***Tabla VII.1:*** *Proporciones de monómeros elegidas para la síntesis electroquímica de los copolímeros.*

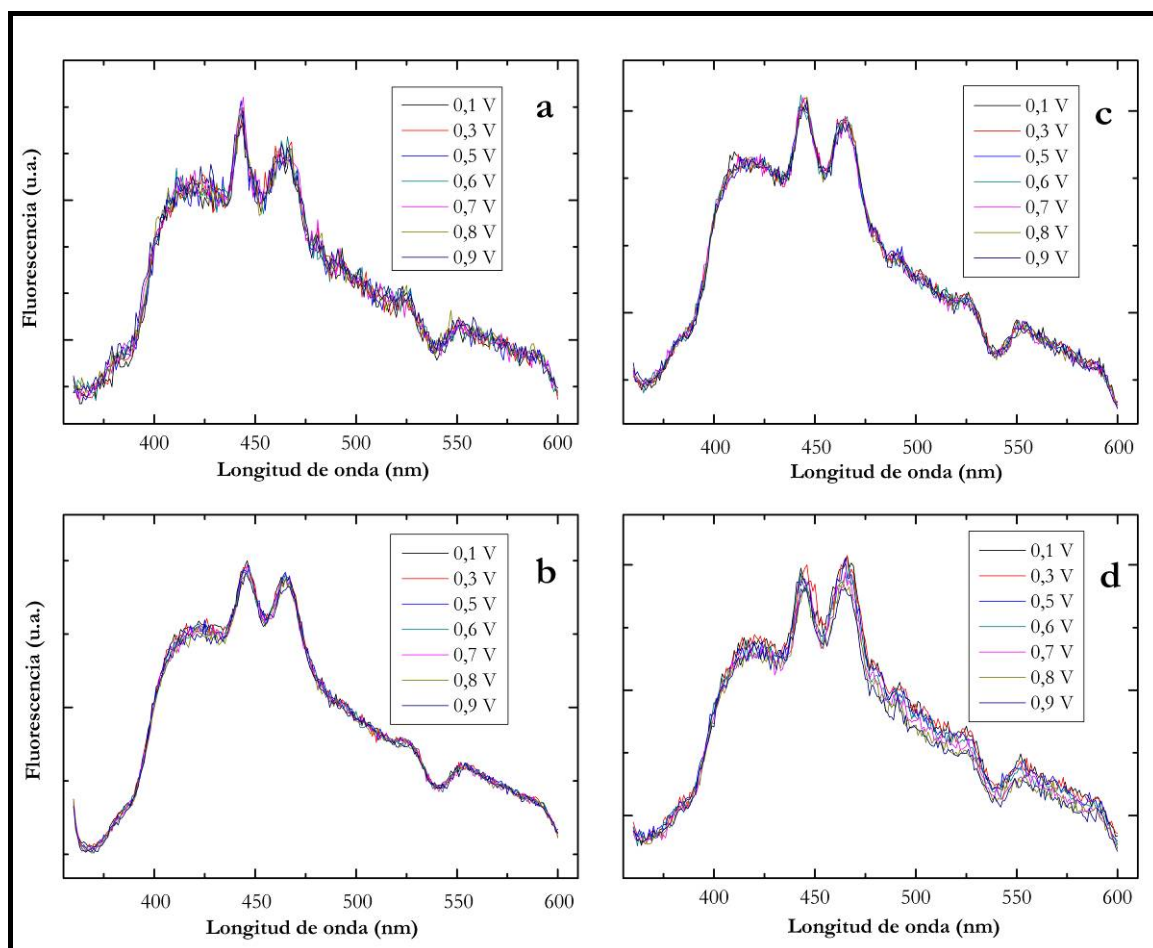
<b>Anilina</b>	1	1	1	1	5	10	50	100	1000	10000
<b>m-Cl-Anilina</b>	50	10	5	1	1	1	1	1	1	1

En primer lugar (Figura VII.1) se presentan los espectros de emisión de fluorescencia para aquellas proporciones de monómeros en las cuales no se observan cambios en los espectros con el aumento del potencial aplicado. Dichos espectros corresponden al homopolímero de *m*-cloroanilina y a los copolímeros sintetizados a partir de una proporción de *m*-cloroanilina alta en la solución de monómeros.

En la Figura VII.1a se presentan los espectros de fluorescencia a los distintos potenciales aplicados para el caso del homopolímero de *m*-cloroanilina. Como puede observarse, la fluorescencia del film no se ve modificada por el cambio en el potencial aplicado, ocurriendo lo mismo para el caso de los copolímeros con alta proporción de *m*-cloroanilina y baja proporción de anilina (Figuras VII.1b y VII.1c).

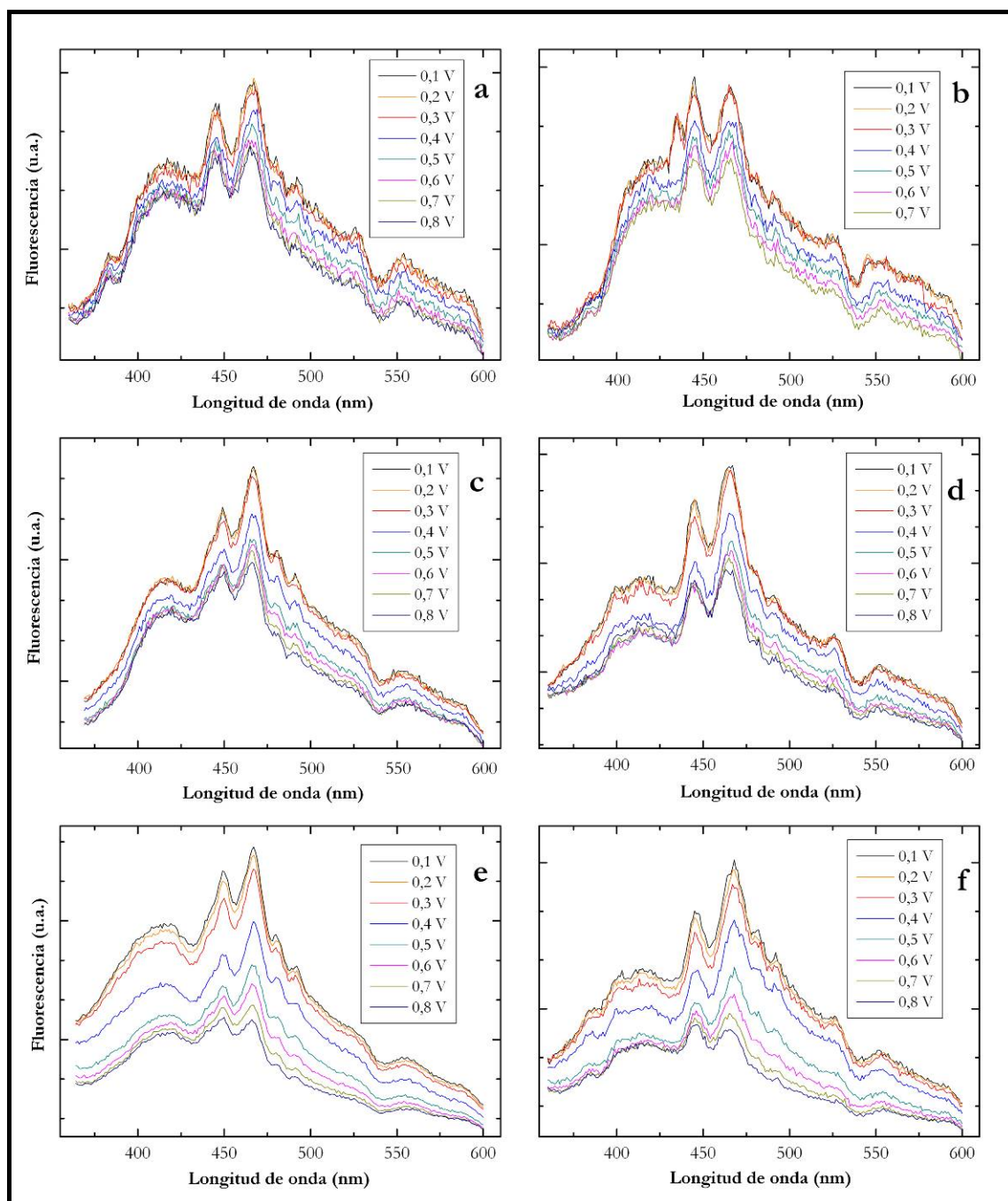
En el caso de la Figura VII.1d se observa una pequeña disminución de la fluorescencia con el aumento del potencial aplicado, sobre todo a partir de los 480 nm.

A medida que va aumentando la proporción de anilina en la solución utilizada para la copolimerización se observa que la emisión de fluorescencia disminuye cada vez más a medida que se va oxidando al copolímero.



**Figura VII.1:** Espectros de emisión de fluorescencia a distintos potenciales aplicados de films de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina de distinta proporción de monómeros en la solución de copolimerización. (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 1,00$ ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,91$ ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,83$ ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,50$ . Referencias del potencial aplicado, dentro de cada gráfico.

En la Figura VII.2 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia de los copolímeros a distintos potenciales aplicados, para el caso de proporciones de anilina más altas en la solución de copolimerización. Se puede observar que la emisión de fluorescencia sufre un mayor decaimiento a medida que se va oxidando el copolímero con proporciones crecientes de anilina en la solución de monómeros.



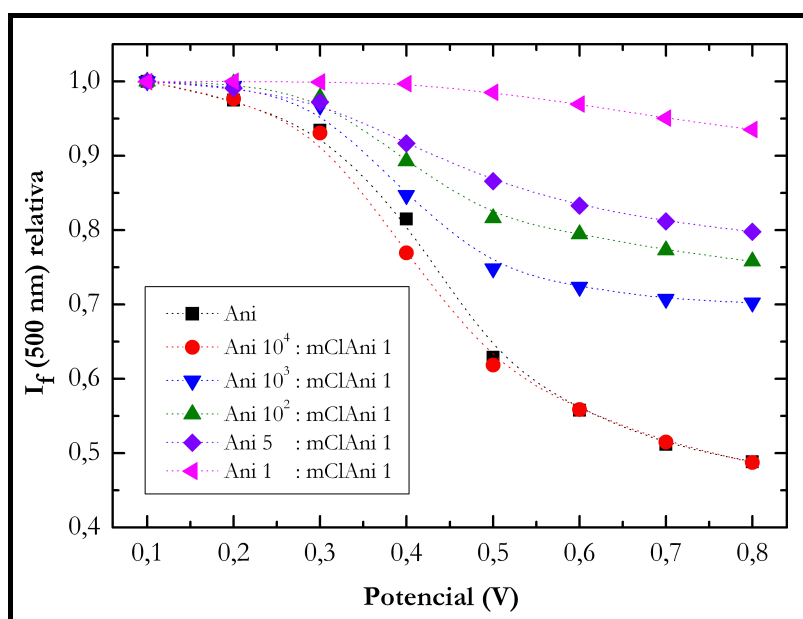
**Figura VII.2:** Espectros de emisión de fluorescencia a distintos potenciales aplicados de films de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina de distinta proporción de monómeros en la solución de copolimerización. (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,17$ ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,09$ ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,01$ ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 1 \cdot 10^{-3}$ ; (e)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ; (f)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,00$ . Referencias del potencial aplicado, dentro de cada gráfico.

En base a los resultados presentados en las Figuras VII.1 y VII.2 resulta claro que para copolímeros con alta proporción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización la emisión de fluorescencia no se ve desactivada con el aumento del potencial aplicado.

Luego, a medida que aumenta la proporción de anilina en la solución de copolimerización, la fluorescencia decae con el aumento del potencial aplicado, siendo mayor la desactivación cuánto más grande es la proporción de anilina.

Estos resultados están de acuerdo con los ya presentados en el Capítulo VI, en el estudio de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina sintetizados por vía química. Allí se observó que tanto para el homopolímero de *m*-cloroanilina como para los copolímeros con alta  $f_{m\text{-cloroanilina}}$ , la emisión de fluorescencia y el rendimiento cuántico relativo se mantienen prácticamente constantes a pesar del agregado de un agente reductor.

A partir de los espectros de emisión de fluorescencia presentados en las Figuras VII.1 y VII.2 y considerando los resultados obtenidos en el Capítulo VI, es posible deducir que para el homopolímero de *m*-cloroanilina y los copolímeros con  $f_{m\text{-cloroanilina}} \geq 0,83$  el material no sufre un cambio redox en el rango de potenciales aplicados (0,1 a 0,9 V vs. ENH). En la Figura VII.3 se presenta el comportamiento de la intensidad de fluorescencia relativa,  $I_{f,r}$ , a 500 nm, en función del potencial para algunos de los copolímeros sintetizados, donde  $I_{f,r} = I_f(E)/I_f(0,1 \text{ V})$  (es decir, la intensidad de fluorescencia a 500 nm a cada potencial aplicado dividida la intensidad de fluorescencia a 500 nm y potencial aplicado 0,1 V).



**Figura VII.3:** Intensidad de emisión de fluorescencia a 500 nm y relativa a la intensidad de emisión de fluorescencia a 0,1 V ( $I_{f,r}$ ) en función del potencial aplicado para distintos copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina. Referencias dentro de la figura. (Ani = anilina; mClAni = *m*-cloroanilina).

En esta figura se puede apreciar que recién cuando la proporción anilina : *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización es  $10^4 : 1$ , el comportamiento observado es prácticamente idéntico al homopolímero de anilina. También puede observarse que la atenuación de la fluorescencia (es decir, la diferencia entre  $I_f$  a 0,8 V e  $I_f$  a 0,1 V) va aumentando a medida que aumenta la proporción de anilina en la solución de copolimerización.

Se cuenta con varios argumentos que permiten explicar los resultados presentados hasta aquí (Figuras VII.1, VII.2 y VII.3). El primero, tiene que ver con lo presentado en el estudio de la fluorescencia de *films* de PANI en función del potencial aplicado (Capítulo IV). Allí se dedujo que con el aumento del potencial el polímero se vuelve conductor eléctrico (al pasar a su estado esmeraldina sal), disminuyendo de esta manera la emisión de fluorescencia. Es decir, la reestructuración de las bandas de energía por la oxidación de la película desactiva la emisión de fluorescencia. En el caso de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, el sustituyente cloro en posición meta actúa como atrayente de electrones, haciendo que dichos *films* sean poco conductores eléctricos, como ya ha sido reportado [Li, 2005; Waware, 2005].

Además, en base a los resultados presentados en el Capítulo VI, se puede deducir que en los *films* de copolímeros con alto contenido de cloro la emisión de fluorescencia no se ve desactivada con el aumento del potencial aplicado dado que los mismos no forman estructuras quinoideas. Por otro lado, el copolímero adquiere una conformación menos ordenada que en el caso del homopolímero de anilina, entonces la conjugación y por ende la atenuación de fluorescencia también se ven desfavorecidas por este hecho.

En los resultados obtenidos en el Capítulo VI, en el estudio de los copolímeros sintetizados por vía química, se encontró, a través de las simulaciones realizadas, que la presencia de cloro en los anillos aromáticos estabiliza estructuras con unidades semiquinoideas frente a las unidades quinona-imina. Entonces, en el caso de copolímeros con alto contenido de cloro, la fluorescencia no se ve afectada con el aumento del potencial (al menos en el rango de potenciales estudiado aquí) dado que las

unidades semiquinoideas no dan lugar a la conjugación de las cadenas necesaria para la aparición de estados en la banda prohibida.

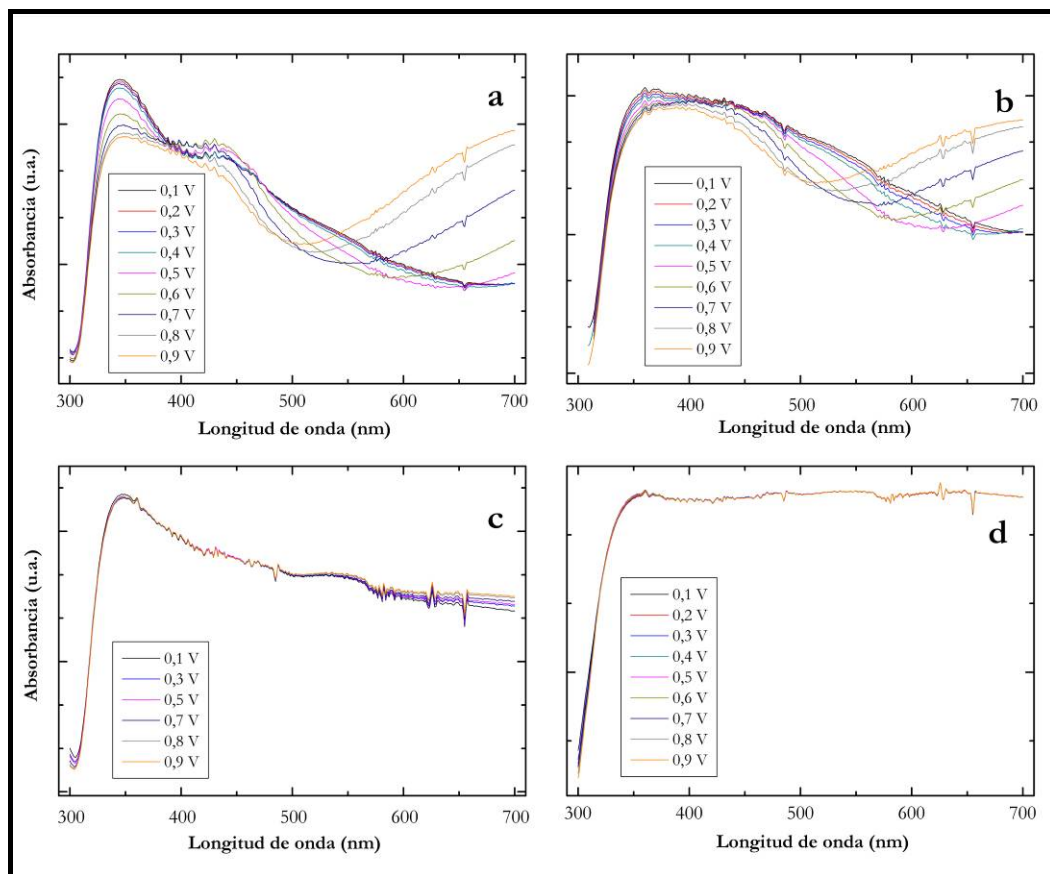
Siguiendo con el análisis de la Figura VI.3 y de acuerdo a los resultados presentados en el estudio de la fotoluminiscencia de *films* de PANI sintetizados por voltametría cíclica (Capítulo IV),  $\Phi_{\text{lim}}$ , es decir, el rendimiento cuántico relativo en el estado completamente conductor, adquiere valores entre 0,12 y 0,29 para *films* de  $Q$  desde 30,9 a 9,8 mC cm<sup>-2</sup>, respectivamente. En el caso de PANI sintetizada por vía galvanostática se observa que la intensidad de fluorescencia límite y relativa a 500 nm adquiere un valor de 0,47. La diferencia radica justamente en las distintas metodologías de síntesis; mientras que por voltametría cíclica se obtienen *films* más ordenados y poco ramificados, utilizando la técnica galvanostática no es posible tener un control ni en el orden de las cadenas ni en la ramificación de las mismas. Estos últimos *films* resultan, entonces, menos conductores eléctricos que los sintetizados a partir de la técnica voltametría cíclica. Entonces, a través del estudio de la emisión de fluorescencia en función del potencial, también se pueden discriminar o diferenciar *films* de PANI de diferente morfología, la cual incluye ordenamiento y ramificación de cadenas.

Todos los resultados expuestos hasta aquí son consistentes con que el decaimiento de fluorescencia con el aumento del potencial sea debido a la aparición de zonas conductoras (del tipo metálicas), como ya se ha sugerido en la presentación y discusión de resultados del comportamiento de la emisión de fluorescencia con el potencial para el homopolímero de anilina sintetizado por voltametría cíclica (Capítulo IV).

Visto de otra forma, a mayor conductividad eléctrica en el estado dopado (que en el caso del estudio de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina significa mayor proporción de anilina en el copolímero), mayor es la desactivación de la emisión de fluorescencia con el aumento del potencial. Asimismo, a medida que crece el contenido de cloro en el copolímero se estabilizan las estructuras con unidades semiquinoideas (Capítulo VI), las cuales no sufren ningún cambio redox, al menos en el rango de potenciales empleado aquí.

## VII.2.2 Absorbancia a distintos potenciales aplicados

Se registraron los espectros de absorbancia de cada copolímero sintetizado a los distintos potenciales aplicados. En la Figura VII.4 se presentan algunos de ellos:



**Figura VII.4:** Espectros de absorbancia de algunos de los copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina a los distintos potenciales aplicados (ver referencias del potencial dentro de la figura). (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,00$ ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,01$ ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,50$ ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 1,00$ .

En la Figura VII.4a se puede observar que al igual que en el caso de polianilina sintetizada por voltametría cíclica, el espectro de absorbancia cambia a medida que se oxida al polímero. La banda de absorción alrededor de los 330 nm corresponde a una transición del tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  (como ya se ha comentado), la cual disminuye en intensidad a medida que aumenta el potencial. A la vez, con el aumento del potencial aparece una banda más débil a partir de los 600 nm, debida a una transición de tipo  $n\text{-}\pi^*$ . Dicha banda está relacionada con la aparición de estructuras quinoideas y conductividad en el film del copolímero, a medida que aumenta el potencial.



A medida que aumenta la proporción de *m*-cloroanilina en la solución de copolimerización los espectros de absorbancia sufren menos cambios con el aumento del potencial, al igual que ha sido observado en las medidas de emisión de fluorescencia, y en el estudio de los (co)polímeros en solución (Capítulo VI). En el caso del homopolímero de *m*-cloroanilina (Figura VII.4d) directamente no hay cambios en la absorbancia con el aumento del potencial, lo cual indica que probablemente el polímero no sufra ninguna modificación estructural con el cambio del potencial, al menos en el rango de potenciales estudiado.

Otro hecho que se observa es que los espectros de absorbancia UV-Visible tanto para el homopolímero de *m*-cloroanilina como para los copolímeros con alto contenido de ese monómero, resultan significativamente diferentes a los obtenidos en el caso de las medidas en solución (Capítulo VI). Esto estaría indicando que las estructuras de los copolímeros obtenidos por la técnica galvanostática resultan diferentes a las obtenidas a partir de la síntesis química. Debe señalarse, sin embargo, que debe producirse la incorporación de Cl en el polímero tal como se vio en el Capítulo VI, por el medio fuertemente oxidante (en este caso la aplicación de una densidad de corriente alta) y la presencia de una alta concentración de HCl. Por una parte, la *m*-cloroanilina es menos reactiva que algunos monómeros diclorados como la 2,3-dicloroanilina [Diaz, 2001]. Por otra parte, para lograr la síntesis por vía galvanostática (mucho más energética que la voltametría cíclica) es necesario que esté presente el HCl: ensayos realizados con *m*-cloroanilina en un medio con HClO<sub>4</sub> en las mismas condiciones no produjeron ninguna polimerización. Además este monómero directamente no es soluble en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en las condiciones de electropolimerización, por precipitación de la sal respectiva. Desafortunadamente, no pudo realizarse el análisis de los copolímeros por XPS u otro método, de manera que no es posible realizar una comparación cuantitativa con los resultados del Capítulo VI.

Dado que, de acuerdo a dichos resultados, se conoce que los monómeros de *m*-cloroanilina sufren en un alto porcentaje una cloración adicional, de aquí en adelante cuando se haga referencia a los monómeros en el copolímero, se hablará genéricamente de anilina y cloroanilina, para tener en cuenta tanto a los monómeros mono como diclorados.

### VII.2.3 Descomposición espectral – Utilización de métodos quimiométricos – Regresión bilineal.

La cantidad de material polimérico depositado sobre el electrodo de trabajo resulta insuficiente para determinar su composición a partir de las técnicas análisis elemental y/o XPS (como se efectuó en el caso de los copolímeros sintetizados por vía química, Capítulo VI). Entonces, se estimaron las proporciones de cada monómero en cada film de copolímero a partir de los espectros de absorbancia medidos correspondientes, y el método de descomposición espectral, que se explica más abajo.

Para obtener la descomposición espectral se utilizó el software *Bilinear Deluxe*, basado en un procedimiento de regresión bilineal [San Román, 1989]. Esto es, la absorbancia puede ser considerada como una forma bilineal de concentraciones y coeficientes de absorción, es decir, puede ser escrita según puede verse en la ecuación (VII.1):

$$[A_{jk}] = [\epsilon_{ji}][C_{ik}] \quad (\text{VII.1})$$

La matriz  $[A_{jk}]$  contiene a la absorbancia experimental de la muestra  $k$  a la longitud de onda  $j$ ,  $[\epsilon_{ji}]$  contiene a los coeficientes de absorción molar a la longitud de onda  $j$  de cada especie  $i$ , y  $[C_{ik}]$  contiene a las concentraciones de cada especie  $i$  en cada muestra  $k$ . En el caso del estudio de los copolímeros,  $k$  corresponde a cada copolímero, mientras que  $i$  corresponde a los monómeros constituyentes, es decir a anilina y cloroanilina.

En primer lugar, para construir las matrices  $[\epsilon_{ji}]$  y  $[C_{ik}]$ , debe asumirse el número de especies observables  $i$  (en el caso del estudio de copolímeros,  $i = 2$ , como se comentó más arriba.). Luego, se lleva a cabo una regresión lineal iterativa sobre toda la información experimental, con el objetivo de encontrar matrices arbitrarias  $[\epsilon_{ji}]$  y  $[C_{ik}]$ , de acuerdo a la ecuación (VII.1). Es decir, el procedimiento está basado en la determinación alternada de las matrices  $[\epsilon_{ji}]$  y  $[C_{ik}]$ , a partir de la regresión lineal múltiple, llevada a cabo de forma iterativa hasta la convergencia. En el estudio de los copolímeros se desconoce la concentración o proporción de cada comonómero, es

decir, se desconocen los valores contenidos en  $[C_{ik}]$ . Es más, justamente dichos valores son los que se desean averiguar por medio de esta metodología. Entonces, en este caso, se asigna un valor inicial para la matriz  $[\epsilon_{ji}]$ , que corresponde a una matriz de  $j$  filas e  $i$  columnas, dada por los espectros de absorción de cada especie  $i$  pura, es decir, de los homopolímeros de anilina y cloroanilina. Luego se aplica la condición de cuadrados mínimos para determinar la matriz  $[C_{ik}]$  resultante, y el proceso se repite de forma iterativa. La matriz  $[\epsilon_{ji}]$  es determinada fila por fila y la matriz  $[C_{ik}]$  columna por columna, minimizando la matriz error,  $d_{jk}$ . Considerando el error experimental, la ecuación (VII.1) puede ser reescrita como:

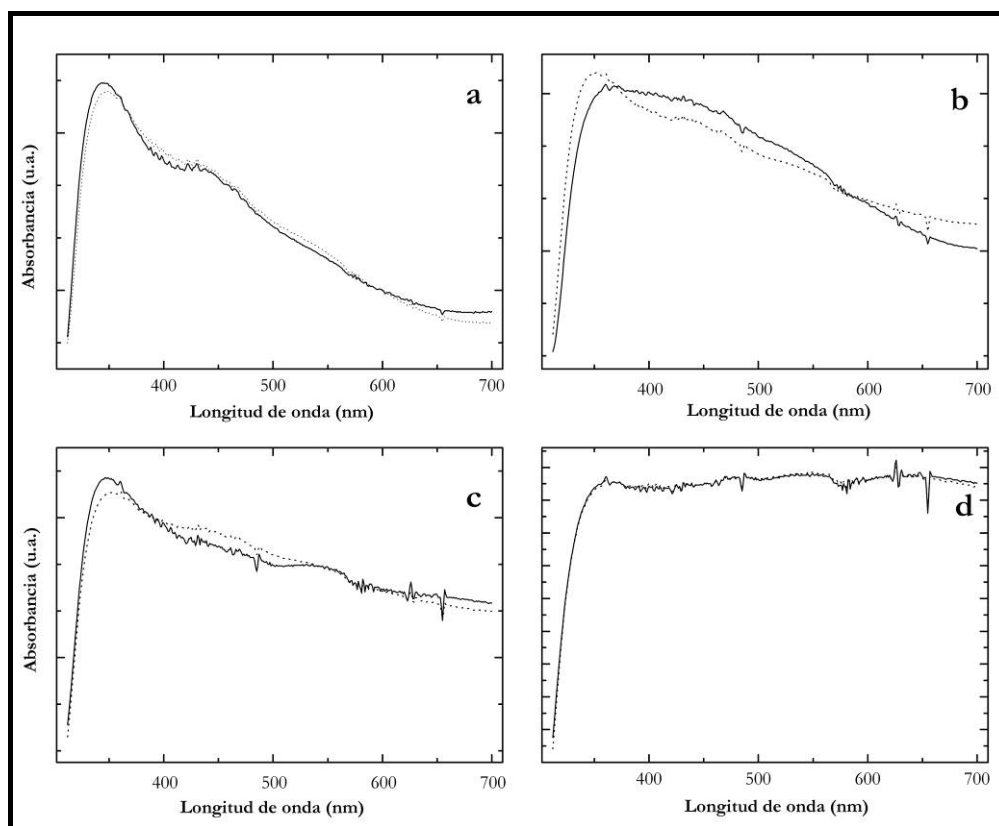
$$[A_{jk}] = [\epsilon_{ji}][C_{ik}] + [d_{jk}] \quad (\text{VII.2})$$

De esta manera, además de obtener la concentración de cada especie  $i$  en cada copolímero, esta metodología permite calcular los espectros de absorción de cada muestra, a través de la condición de cuadrados mínimos, y entonces es posible compararlos con los espectros de absorbancia experimentales, para verificar la validez del método.

Aplicando, entonces, la metodología recién explicada, se pudo obtener la matriz  $[C_{ik}]$ , y de esta manera la descomposición de los espectros de absorbancia de cada copolímero como una combinación lineal de los espectros de los homopolímeros.

En la Figura VII.5 se presentan los espectros de absorbancia a 0,1 V, tanto experimentales como calculados a partir de la regresión bilineal comentada, y la condición de cuadrados mínimos. Como puede observarse, el análisis de regresión bilineal resultó razonablemente satisfactorio, existiendo una aceptable concordancia entre los espectros experimentales y calculados.

Entonces, esta metodología resulta apropiada para estimar la composición de los copolímeros a partir de combinaciones lineales de los espectros de absorbancia UV-Visible de los homopolímeros correspondientes.



**Figura VII.5:** Espectros de absorbancia experimentales (—) y calculados a través del software *Bilinear Deluxe* (····) de algunos de los copolímeros de anilina y cloroanilina sintetizados. (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,00$ ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,01$ ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,50$ ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 1,00$ .

A partir de esta descomposición espectral fue posible, entonces, estimar las fracciones de cada monómero en cada uno de los copolímeros sintetizados ( $F_{\text{anilina}}$  y  $F_{\text{cloroanilina}}$ ). Dichas fracciones corresponden a los coeficientes por los que se multiplicaron a los espectros de absorbancia de los homopolímeros para obtener, por combinación lineal, los espectros de cada uno de los copolímeros. Estos resultados se presentan en la Tabla VII.2 junto con las fracciones molares de cada comonómero en la solución de partida ( $f_{\text{anilina}}$  y  $f_{m\text{-cloroanilina}}$ ).

Claramente, puede observarse que a medida que disminuye la fracción de anilina en la solución utilizada para la copolimerización, también disminuye la fracción de este monómero en el copolímero. Asimismo, para los homopolímeros la fracción molar del monómero constituyente es prácticamente unitaria, lo cual confirma la veracidad del método de descomposición espectral.

**Tabla VII.2:** Fracciones de cada monómero en los distintos copolímeros de anilina y cloroanilina, obtenidas a partir de las medidas de absorbancia y el método de descomposición espectral.

$f_{anilina}$	1,00	0,99	0,91	0,50	0,09	0,00
$f_{m-cloroanilina}$	0,00	0,01	0,09	0,50	0,91	1,00
$F_{anilina}$	1,00	0,85	0,62	0,59	0,15	0,00
$F_{cloroanilina}$	0,00	0,15	0,38	0,41	0,85	1,00

Por otro lado, si bien los espectros de absorbancia UV-Visible denotan que las estructuras de los copolímeros resultan diferentes según el tipo de síntesis, a partir de las fracciones molares obtenidas para cada monómero se puede inferir que parte de los monómeros estarán diclorados. Esto es, *m*-cloroanilina resulta muy poco reactiva [Waware, 2005; Li, 2005], mientras que la dicloración aumenta significativamente la reactividad, sobre todo en las posiciones 2,3 y 2,5 [Díaz, 2001]. Entonces, aún a bajas proporciones de *m*-cloroanilina en solución, la fracción incorporada al copolímero resulta mayor, justamente porque parte de los monómeros incorporados a la cadena propagante estarán en su forma diclorada, más reactiva.

Con el objetivo de estudiar la cinética de copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina, así como también intentar interpretar la relación entre la fracción de cloroanilina en el polímero y la fracción en solución, se presenta a continuación el análisis de los resultados obtenidos en base a la teoría de copolimerización de radicales libres, presentada en I.4.

#### VII.2.4 Uso del modelo terminal para el análisis de los resultados obtenidos

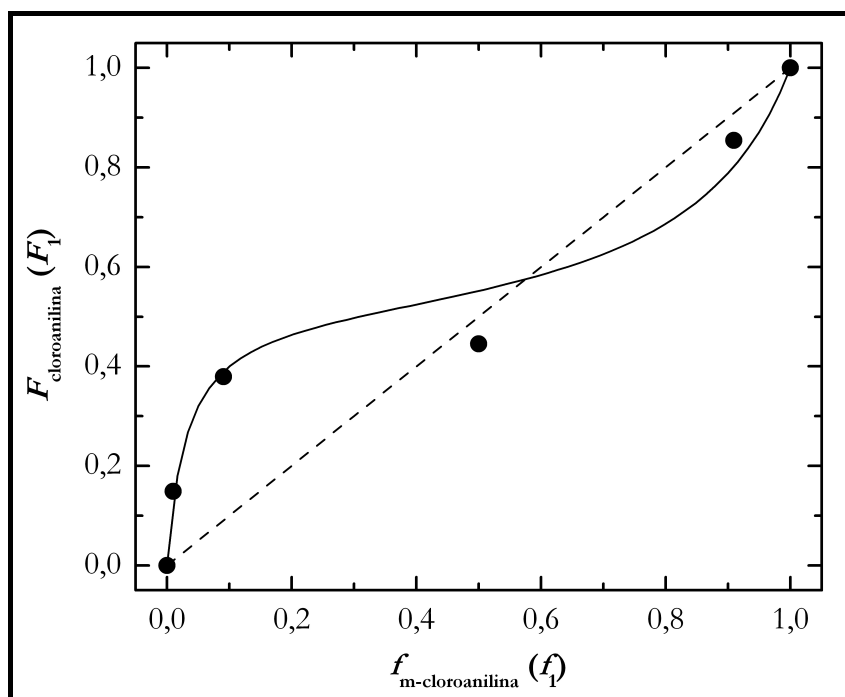
Se seleccionaron como datos experimentales para la fracción molar de cloroanilina en el copolímero a los obtenidos a partir de las medidas de absorbancia y la descomposición espectral.

En el modelo terminal, se eligió  $M_1$  = cloroanilina y  $M_2$  = anilina. Luego se graficó la fracción molar de cloroanilina en el copolímero (equivalente a  $F_1$  en la ecuación (I.4))

en función de la fracción molar de *m*-cloroanilina en solución (equivalente a  $f_1$  en la ecuación (I.4)). A través del uso del software Origin, se ajustaron dichos datos experimentales con la ecuación (I.4) modificada, resultando en la ecuación (VII.3):

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1(1 - f_1)}{r_1 f_1^2 + 2f_1(1 - f_1) + r_2(1 - f_1)^2} \quad (\text{VII.3})$$

De esta manera, quedan como variables  $r_1$  y  $r_2$ , las cuales pueden ser determinadas a partir de los resultados del ajuste, tal cual puede observarse en la Figura VII.6:



**Figura VII.6:** (•) Fracción de cloroanilina en copolímero determinada por absorbancia UV-Visible ( $F_{\text{cloroanilina}}$ ) vs. fracción de *m*-cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización ( $f_{\text{m-cloroanilina}}$ ). (—) Ajuste por la ecuación (VII.3), con  $r_1 = 0,307$  y  $r_2 = 0,062$ . (---) Caso de copolimerización azeotrópica, donde  $r_1 = r_2 = 1$ .

Como puede observarse en la Figura VII.6, el ajuste por la ecuación (VII.3) resulta satisfactorio, obteniéndose de esta manera  $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0,307$  y  $r_2 = k_{22}/k_{21} = 0,062$ .

En líneas punteadas se presenta el comportamiento en el caso de que ambas relaciones de reactividad sean iguales a 1. Esta condición da lugar a una copolimerización

perfectamente al azar, donde las dos especies propagantes (cadenas radicalarias terminadas en  $M_1$  y  $M_2$ , respectivamente) muestran exactamente la misma preferencia por la incorporación de cada tipo de monómero. En otras palabras, las cadenas radicalarias que crecen no prefieren adicionar a alguno de los monómeros frente al otro, lo cual resulta en una incorporación perfecta al azar dentro del copolímero. En este caso, la composición del copolímero refleja directamente la composición de la solución utilizada para la copolimerización, dando como resultado lo que también se conoce como copolimerización azeotrópica. Claramente, esto daría lugar a que el copolímero tenga igual composición que la solución de monómeros utilizada para la copolimerización para todo el rango de fracciones molares, tal cual puede visualizarse en la línea de puntos de la Figura VII.6.

Observando los valores obtenidos para las relaciones de reactividad a partir del ajuste por el modelo terminal, es posible explicar, al menos cualitativamente los resultados de fluorescencia.

En primer lugar, es claro que, según  $r_2$ , resulta mucho más favorable desde el punto de vista cinético que para una cadena radicalaria terminada en anilina (2) se adicione un monómero de cloroanilina (1) en lugar de un monómero de anilina (2). Este resultado obtenido para  $r_2$  era esperado, de acuerdo al comportamiento de la Figura VII.6, donde para fracciones molares bajas de *m*-cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización, la fracción resultante en el copolímero resulta notablemente más alta.

Siguiendo con el análisis de los valores de  $r_1$  y  $r_2$  obtenidos, queda claro que la copolimerización de anilina y cloroanilina resulta entre “ideal” y “alternada”, tal cual ocurre para el mecanismo de las más típicas copolimerizaciones. Tal es el caso, ya que el producto  $r_1 r_2$  cae entre 0 y 1, entonces la composición del copolímero puede ser controlada por la variación de la proporción de monómeros en la solución utilizada para la copolimerización.

También se deduce, a partir de la Figura VII.6, que existe una única composición de monómeros en solución que da lugar a la misma composición en el copolímero

(conocida como composición azeotrópica), y corresponde al punto de cruce del ajuste de los datos experimentales y de la recta donde  $r_1 = r_2 = 1$ . Dicho punto corresponde a  $f_{m\text{-cloroanilina}} = F_{\text{cloroanilina}} = 0,57$ . Para fracciones molares de *m*-cloroanilina en solución menores a 0,57, la fracción de cloroanilina en el copolímero resulta mayor a la de la solución utilizada para la copolimerización, y lo contrario ocurre para fracciones de *m*-cloroanilina en solución mayores a 0,57.

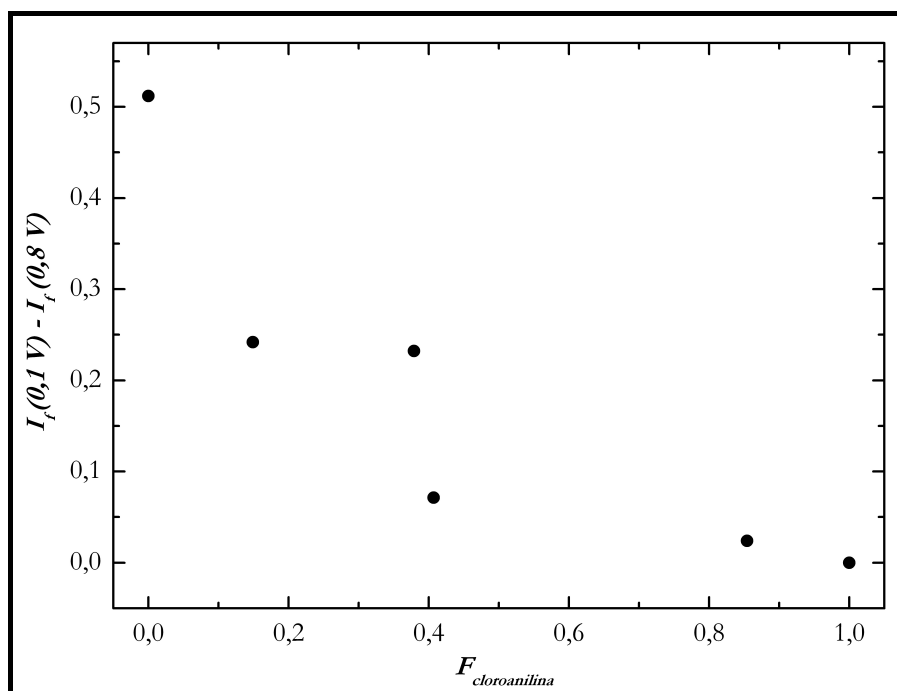
Además, con los resultados obtenidos a partir del empleo del modelo terminal, es posible entender cualitativamente el comportamiento de la emisión de fluorescencia en función del potencial aplicado. En la Figura VII.3 se observó que recién para una proporción en solución de anilina : *m*-cloroanilina de  $10^4 : 1$ , el comportamiento observado es idéntico al del homopolímero de anilina. Es decir, aún para proporciones en solución de anilina  $10^3$  ó  $10^2$  frente a 1 de *m*-cloroanilina, esta última está influyendo en el comportamiento de fluorescencia del copolímero, justamente por la alta velocidad de incorporación de los monómeros diclorados a la cadena radicalaria propagante. En otras palabras, aún a bajas concentraciones de *m*-cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización, dada la alta velocidad de incorporación de dicloroanilina a la cadena radicalaria propagante, la misma se incorpora con gran eficiencia, resultando en copolímeros con mayor proporción de cloroanilina a la esperada.

### **VII.2.5 Atenuación de la emisión de fluorescencia en función de la fracción de cloroanilina en el copolímero**

Resulta interesante, ahora, ver la dependencia entre la atenuación de la fluorescencia (que, como ya se comentó, se determina a partir de la diferencia entre  $I_f$  a 0,1 V e  $I_f$  a 0,8 V) y la fracción estimada de cloroanilina en el copolímero.

Para ello se determinó la atenuación máxima de la fluorescencia para cada copolímero sintetizado, a partir de la Figura VII.3 y se utilizaron los datos de fracciones molares de cloroanilina estimadas a partir de los espectros de absorbancia UV-Visible. Esta información se presenta en la Figura VII.7:





**Figura VII.7:** Atenuación máxima de la fluorescencia (diferencia entre  $I_f$  a 0,1 V e  $I_f$  a 0,8 V) vs la fracción molar de cloroanilina en el copolímero ( $F_{\text{cloroanilina}}$ ) determinada por las medidas de absorbancia UV-Visible y el método de descomposición espectral.

Como ya ha sido observado en la Figura VII.3, la atenuación de la emisión de fluorescencia disminuye a medida que aumenta la fracción de cloroanilina en el copolímero. La magnitud de dicha atenuación puede tomarse como una indicación de cuan “similar a PANI” es un dado copolímero y, por lo tanto, es interesante examinar su dependencia con la composición del mismo. En una primera instancia el comportamiento se puede relacionar con que la presencia de monómeros de cloroanilina hace que el film sea menos conductor eléctrico. Según está reportado en literatura, en un trabajo de caracterización de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina [Waware, 2005], la conductividad eléctrica de PANI es  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , mientras que la de PmClANI es  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ . La menor conductividad de PmClANI es explicada allí en base al sustituyente cloro en la posición meta del anillo bencénico. Este cloro produce una conformación no plana, la cual aumenta el desorden de las cadenas, restringiendo la movilidad de los electrones. Todo esto disminuye la conjugación y la deslocalización electrónica, por lo que disminuye la conductividad eléctrica, y también disminuiría la atenuación de la fluorescencia. En otro trabajo, también acerca de copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina [Li, 2005], ha sido reportado que la conductividad de los

copolímeros de *m*-cloroanilina y anilina disminuye monótonamente hasta cuatro órdenes de magnitud con el aumento de la fracción de *m*-cloroanilina en el copolímero. Similarmente a Waware y Umare, este comportamiento ha sido atribuido a varias razones, siendo la más factible la que afirma que los sustituyentes cloro causan una distorsión de las cadenas, la cual reduce la coplanaridad. Esto resulta en una barrera para la transferencia de electrones intracadena y para el salto de los electrones entre cadenas, disminuyendo de esta manera el largo de la conjugación. También han reportado en el mismo trabajo que el sustituyente cloro (atraente de electrones) puede tener influencia en el diagrama de energía de bandas y en la distribución de los electrones a lo largo de las cadenas del polímero.

Claramente, todo lo expuesto hasta aquí permite interpretar el comportamiento de la emisión de fluorescencia para los distintos copolímeros de anilina y cloroanilina. Dado que a medida que aumenta la fracción de cloroanilina en el copolímero el film se vuelve más desordenado y menos conductor eléctrico, desaparece la desactivación de la fluorescencia con el aumento del potencial. En general, resulta que la menor desactivación de la fluorescencia está acompañada con una menor conductividad en el estado dopado.

Todo esto está en principio de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo VI. Allí se observó que a medida que aumenta la fracción de cloroanilina en el copolímero, se estabilizan estructuras con unidades semiquinoideas separadas por al menos dos nitrógenos amínicos. La menor cantidad de anillos del tipo quinoideo, disminuye la conjugación de las cadenas, hecho que causa una menor conductividad eléctrica. Por lo que puede verse en la Figura VII.7, la atenuación de fluorescencia es mayor para PANI y disminuye, es decir la desactivación de la emisión es menor, a medida que aumenta la fracción de cloroanilina en el copolímero. La mayor diferencia se encuentra entre la atenuación de PANI y la del copolímero con  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,15$ . Es decir, la incorporación de unas pocas unidades de cloroanilina ya causa un importante efecto en la conformación y en el ordenamiento de las cadenas. Luego, hay una importante disminución de la atenuación de la fluorescencia al pasar de  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,38$  a  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,41$ . Para poder interpretar estas observaciones se recurrió a otra herramienta, como

lo es la simulación por el método Monte Carlo, el cual será descripto y sus resultados presentados a continuación.

## VII.2.6 *Estudio de la copolimerización de anilina y m-cloroanilina por el método de simulación de MonteCarlo.*

### VII.2.6.1 *Introducción*

Muchas de las propiedades físicas y químicas de los copolímeros no están influenciadas por su composición global, sino por su microcomposición o distribución de secuencia monomérica a lo largo de las cadenas poliméricas. Diferentes métodos y técnicas analíticas, como RMN, espectroscopías UV e IR, análisis por rayos X, etc, están limitadas a casos muy especiales y no son capaces de predecir la secuencia de monómeros en el polímero, ya que solo dan valores promedio de sus propiedades. En las últimas décadas, las simulaciones de MonteCarlo han mostrado ser una herramienta poderosa para investigar la cinética de polimerización [Tobita, 1993; Tobita 1997]. Recientemente, diferentes grupos de investigación han estudiado la habilidad del método de Monte Carlo para predecir las propiedades de sistemas de copolímeros. Anantawaraskul y colaboradores [Anantawaraskul, 2003] han investigado la distribución en la composición química de copolímeros multicomponentes por esta aproximación estadística. Utilizando algunas suposiciones, desarrollaron expresiones analíticas para la distribución en la composición química de copolímeros binarios al azar, terpolímeros y copolímeros multicomponente. En otro trabajo más reciente [Mohammadi, 2005] se estudió el efecto de las relaciones de reactividad y de la composición inicial de monómeros en la solución utilizada para la copolimerización, en las reacciones de copolimerización binarias. La simulación no solo confirma las ecuaciones analíticas del Modelo Terminal sino que además permite un mejor entendimiento de los diferentes aspectos de las reacciones de copolimerización.

De acá en adelante, se toma como base lo publicado en dicho artículo, para estudiar la copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina por el método de MonteCarlo.

### VII.2.6.2 *Suposiciones de la simulación*

Para comenzar, cabe mencionar que los datos y condiciones asociados a la simulación fueron programados utilizando Visual Fortran 6.0. En primer lugar se enunciarán las suposiciones, basadas, como ya se comentó, en el trabajo de Mohammadi y colaboradores [Mohammadi, 2005].

- 1) La adición de un monómero a un macroradical es dependiente de la última unidad monomérica del macroradical o cadena radical propagante. Esta suposición esta basada en el conocido modelo terminal, el cual ha sido aplicado en la sección VII.2.4.
- 2) Las reacciones elementales no están controladas por difusión, entonces se asume que las constantes de velocidad de las etapas de propagación se mantienen constantes durante el curso de la simulación.
- 3) Todas las cadenas generadas poseen el mismo número de unidades monoméricas, independientemente de la proporción de monómeros en la solución de copolimerización. En todos los casos se ha trabajado con  $n = 20000$ , es decir, con la incorporación de 20000 monómeros.
- 4) Las concentraciones de los respectivos monómeros en solución se suponen constantes durante la polimerización. Esto está de acuerdo con la electropolimerización realizada, que se detiene mucho antes de que se agote cualquier monómero.

### VII.2.6.3 *Procedimiento de la simulación*

El fundamento de la simulación de Monte Carlo está basado en la generación de números aleatorios. En esta tesis se utilizó la subrutina *zufall* (paquete de números aleatorios), publicada por Petersen [Petersen, 1994]. Dicho paquete contiene distribuciones uniforme, normal y de Poisson. El módulo básico, el generador

uniforme, utiliza un generador de series de Fibonacci retardadas (*lagged Fibonacci series generator*), y fue el elegido para la simulación.

Además se ha fijado, en todos los casos, que para cada proporción de monómeros en solución el programa realice la simulación 100 veces. Esto quiere decir que al final de cada experiencia para cada proporción de monómeros se cuenta con 100 cadenas de (n+1) monómeros, entonces es posible realizar un análisis estadístico para tener resultados representativos.

En primer lugar, para la etapa de *iniciación* se eligió comenzar con un monómero de anilina. Es decir, para todas las simulaciones de cada proporción de monómeros en solución, las copolimerizaciones comienzan con un monómero de anilina.

Siguiendo con las etapas de *propagación*, y siempre comenzando con un radical monomérico de anilina (simbolizada con el número 2, al igual que cuando se aplicaron las ecuaciones del modelo terminal), el siguiente paso es la generación de un número aleatorio, entre 0 y 1. Dicho número se simboliza con la letra r, es decir,  $0 < r < 1$ . Entonces, se tiene un radical anilina que se propaga. En base al modelo terminal se compara el valor de dicho número aleatorio con la probabilidad de que se incorpore una anilina ( $P_{22}$ ) y con la probabilidad de que se incorpore una cloroanilina ( $P_{21}$ ). Claramente,  $P_{21} = 1 - P_{22}$ . Dichas probabilidades están relacionadas con las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$ , ya determinadas a partir de las ecuaciones del modelo terminal:

$$P_{22} = \frac{r_2 M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (\text{VII.4})$$

En esta ecuación,  $M_i$  corresponde a la concentración de cada monómero en la solución utilizada para la copolimerización y se supone que se mantienen constantes durante toda la simulación, como ya se ha comentado.

Entonces, el valor del número aleatorio generado se compara con las probabilidades  $P_{22}$  y  $P_{21}$ . Si r es menor o igual a  $P_{22}$ , entonces se incorpora una anilina, caso contrario se incorpora una cloroanilina. El proceso de incorporación de monómeros continúa, pero

a partir de esta primera adición la cadena radicalaria propagante puede terminar tanto en anilina (2) como en cloroanilina (1). Nuevamente, se genera un número aleatorio. En caso de que la cadena propagante termine en anilina, el procedimiento es análogo al explicado recién, pero si termina en cloroanilina el número aleatorio generado debe compararse ahora con la probabilidad de que se incorpore una cloroanilina ( $P_{11}$ ) y con la probabilidad de que se incorpore una anilina ( $P_{12}$ ). En este caso,  $P_{11}$  y  $P_{12}$  están dadas por:

$$P_{11} = \frac{r_1 M_1}{r_1 M_1 + M_2} \quad (\text{VII.5})$$

$$P_{12} = 1 - P_{11} \quad (\text{VII.6})$$

Si  $r$  es menor o igual a  $P_{11}$ , entonces se incorpora una cloroanilina, caso contrario se incorpora una anilina.

Todo este procedimiento se repite cada vez, es decir, luego de la incorporación de un monómero se genera un nuevo número aleatorio que se compara con las probabilidades de incorporación de monómeros. Si el número aleatorio generado es menor o igual a  $P_{ii}$ , entonces un monómero de tipo  $i$  se incorpora a la cadena radicalaria propagante terminada en  $i$ . Caso contrario, el monómero  $j$  se seleccionará para reaccionar con la cadena radicalaria propagante.

El proceso se da por terminado cuando se han incorporado  $n$  monómeros, donde  $n$  fue fijado en 20000 en todos los casos.

Además de todos los detalles de la simulación comentados hasta aquí, también se han programado otros cálculos para obtener más información acerca de las cadenas generadas. Dichos cálculos son:

- 1) Determinación de  $F_1$ , es decir, de la fracción molar de cloroanilina en el copolímero generado.

- 2) Determinación del factor de aleatoriedad de las cadenas de copolímero generadas,  $f_{12}$ .
- 3) Conteo o Histograma de cada “oligómero” de anilina presente en la cadena del copolímero generado.

Para la determinación de  $F_1$  se utiliza la siguiente expresión:

$$F_1 = \frac{n_1}{n+1} \quad (\text{VII.7})$$

Donde  $n_1$  corresponde al número de unidades cloroanilina en el copolímero y  $(n+1)$  es el número total de unidades monoméricas que forman el copolímero ( $n$  corresponde 20000, es decir, al número de monómeros incorporados para formar el copolímero, y el 1 se debe a que la copolimerización comienza con un monómero de anilina). Afortunadamente, el método de Monte Carlo y la determinación de  $F_1$  a partir de la ecuación (VII.7) concuerdan muy satisfactoriamente con las ecuaciones analíticas deducidas para el modelo terminal de copolimerización, especialmente con la ecuación (VII.3), como ya se mostrará cuando se presenten los resultados de la simulación.

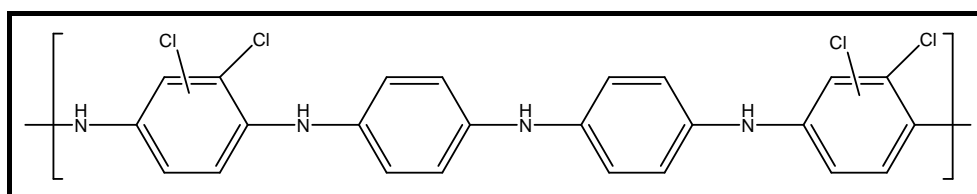
Luego, el factor de aleatoriedad,  $f_{12}$ , fue calculado con el fin de caracterizar el arreglo de monómeros en la cadena del copolímero, a partir de la siguiente expresión:

$$f_{12} = \frac{N_{12}}{N_{12} + N_{11} + N_{22}} \quad (\text{VII.8})$$

Donde  $N_{12}$  corresponde al número de dímeros anilina – cloroanilina,  $N_{11}$  al número de homodímeros de cloroanilina y  $N_{22}$  al número de homodímeros de anilina, presentes en la cadena del copolímero.

Por último, el conteo o recuento de cada “oligómero” de anilina en la cadena del copolímero consiste en lo siguiente. Cada copolímero generado está compuesto tanto por unidades anilina como por unidades cloroanilina. En principio, y dependiendo de la proporción de monómeros en la solución utilizada para la copolimerización, es posible

que el copolímero esté compuesto por segmentos de anilinas de distinto largo, separados entre sí por unidades o segmentos de cloroanilina. Lo que hace el programa es contar la cantidad de cada segmento de anilina (u “oligómero” de anilina), y realizar el histograma correspondiente. Por ejemplo, en el caso de la Figura VI.8 se tiene un oligómero o bloque de dos monómeros de anilina.



**Figura VII.8:** Tetrámero de anilina y cloroanilina. En este caso, el oligómero o bloque de anilina está compuesto por dos unidades monoméricas de anilina.

#### VII.2.6.4 Resultados de la simulación

En primer lugar se presentan, en la Tabla VII.3, los resultados de las fracciones molares de anilina y cloroanilina obtenidas ( $F$ ), para cada proporción de monómeros en solución ( $f$ ):

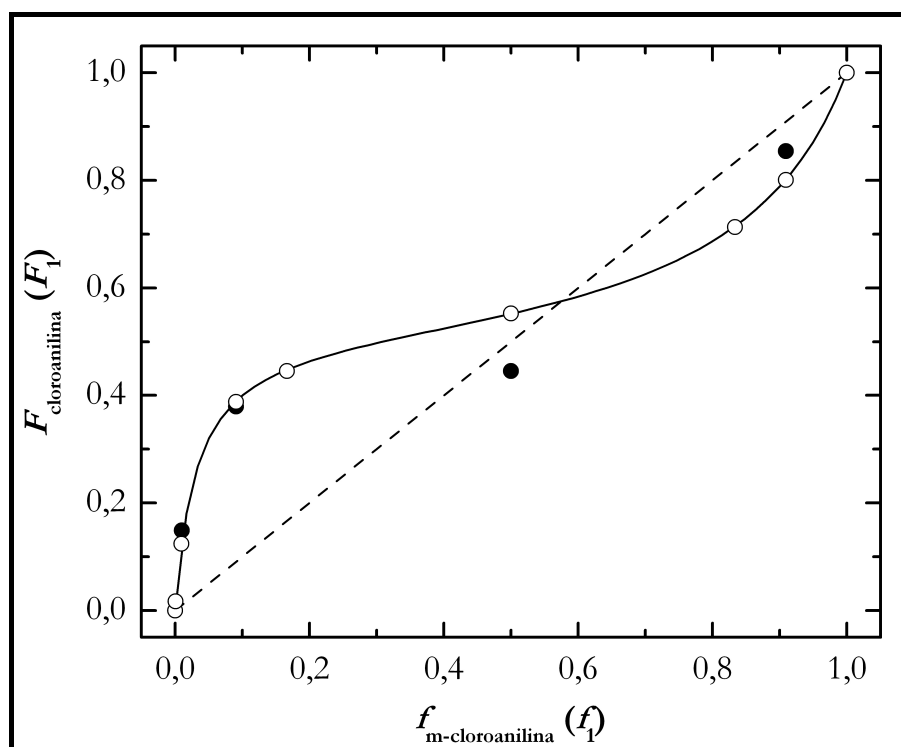
**Tabla VII.3:** Fracciones molares de anilina y cloroanilina en el copolímero, obtenidas por el método de Monte Carlo, junto con las proporciones y fracciones molares en solución.

$f_{anilina}$	0,999	0,990	0,909	0,833	0,500	0,167	0,091
$f_{m-cloroanilina}$	0,001	0,010	0,091	0,167	0,500	0,833	0,909
$F_{anilina}$	0,983	0,876	0,612	0,554	0,447	0,287	0,199
$F_{cloroanilina}$	0,017	0,124	0,388	0,446	0,553	0,713	0,801

En la Figura VII.9 se presenta la representación de  $F_{cloroanilina}$  en función de  $f_{m-cloroanilina}$  estimada por el método de Monte Carlo y por las medidas de absorbancia UV-Visible, para su comparación. Como puede observarse, los puntos correspondientes a la simulación por el método de Monte Carlo se ajustan perfectamente por la ecuación del modelo terminal, con  $r_1 = 0,307$  y  $r_2 = 0,062$ . De esta manera, se demuestra que la



simulación de Monte Carlo permite obtener resultados confiables para el estudio de la copolimerización por radicales libres.



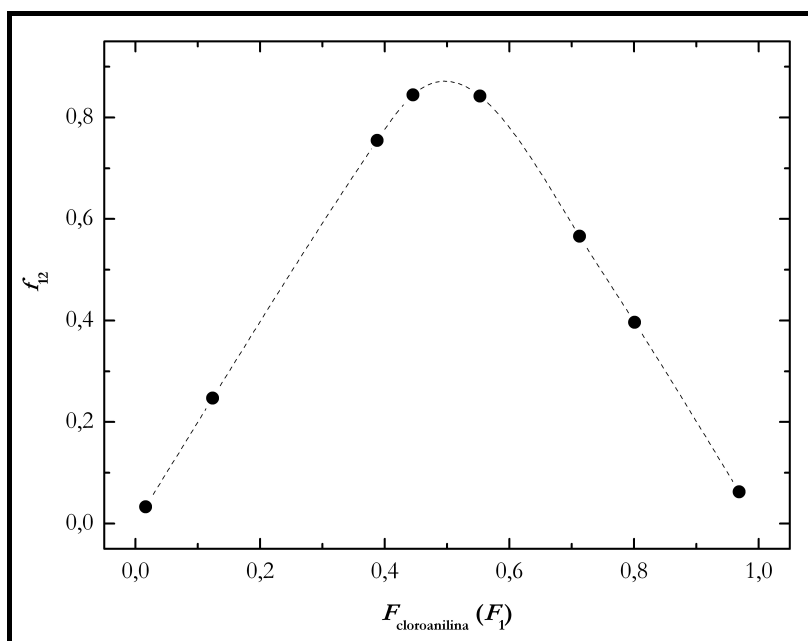
**Figura VII.9:** Fracción de cloroanilina en copolímero ( $F_{\text{cloroanilina}}$ ) vs. fracción de  $m$ -cloroanilina en la solución utilizada para la copolimerización ( $f_{m\text{-cloroanilina}}$ ), estimada por absorción UV-Visible (•) y por el método de Montecarlo (o). (—) Ajuste por la ecuación (VII.7), con  $r_1 = 0,307$  y  $r_2 = 0,062$ . (---) Caso de copolimerización azeotrópica, donde  $r_1 = r_2 = 1$ .

También se ha graficado el factor de aleatoriedad de las cadenas de copolímero generadas, como función de la fracción molar de cloroanilina en el copolímero, para continuar con el análisis de la copolimerización de anilina y  $m$ -cloroanilina. Los resultados pueden observarse en la Figura VII.10.

De acuerdo al trabajo de Mohammadi y colaboradores [Mohammadi, 2005], según el valor de  $f_{12}$  se puede conocer el tipo de copolímero resultante. Si  $f_{12} = 0$  se trata de un copolímero de bloque, con  $f_{12} = 0,5$  se tiene un copolímero aleatorio o al azar, en cambio si  $f_{12} = 1$  el copolímero resultante es alternado.

En base a los valores de  $f_{12}$  obtenidos para los distintos copolímeros de anilina y cloroanilina se puede deducir que para aquellos sistemas donde  $F_{\text{cloroanilina}}$  es cercana a 0 ó a 1 (en el primer caso se tiene prácticamente el homopolímero de anilina, mientras que

en el segundo su análogo de cloroanilina), se trata de copolímeros de bloque. Este hecho no resulta sorprendente, dado que se puede pensar que, en estas condiciones, el copolímero está constituido por bloques largos del monómero predominante, separados entre sí por bloques de uno o unos pocos monómeros del componente minoritario.



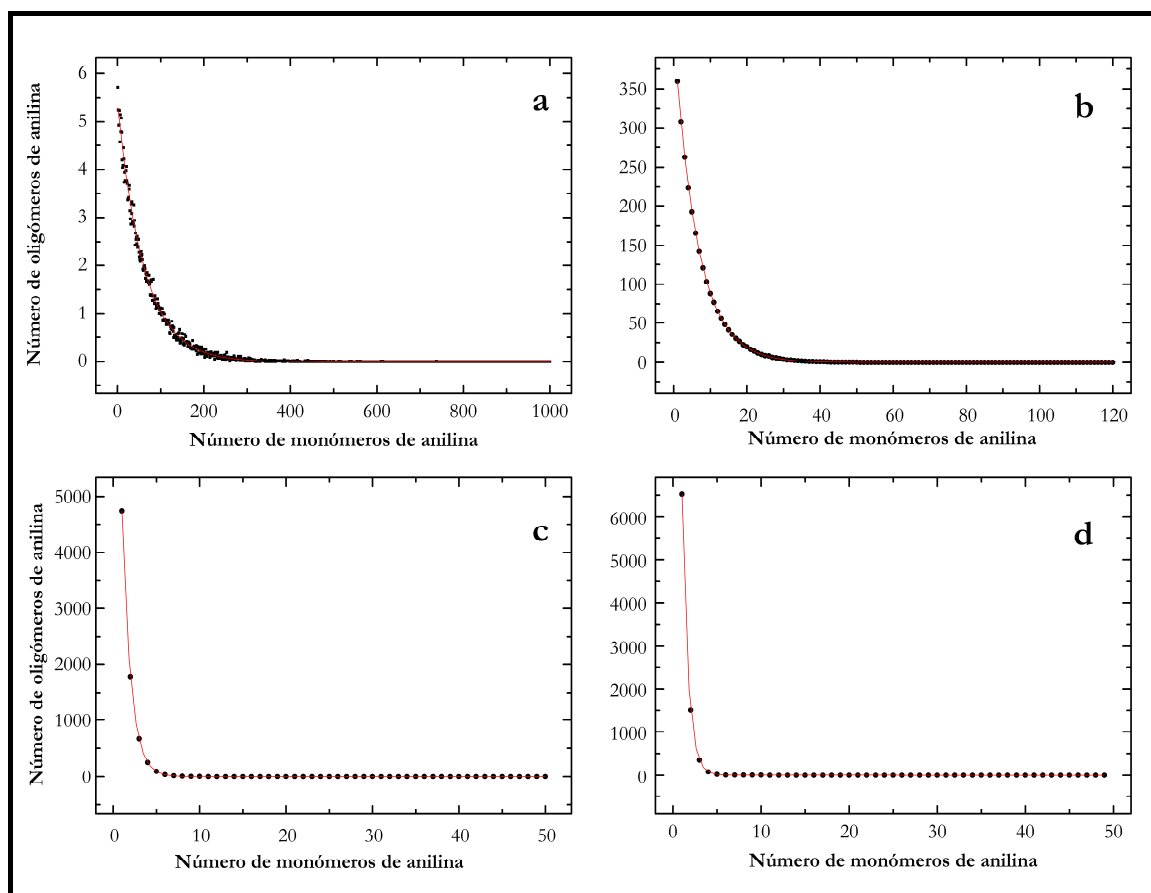
**Figura VII.10:** Factor de aleatoriedad ( $f_{12}$ ) de las cadenas de copolímero en función de la fracción molar de cloroanilina en el copolímero ( $F_{\text{cloroanilina}}$ ) a partir del método de Monte Carlo.

Luego, para  $F_{\text{cloroanilina}}$  menores a 0,2 o mayores a 0,8 se tienen valores de  $f_{12}$  entre 0 y 0,5. Esto quiere decir que el sistema se encuentra entre un copolímero de bloque y uno aleatorio. Por último, para  $F_{\text{cloroanilina}}$  cercanas a 0,5 el valor de  $f_{12}$  se encuentra entre 0,5 y 1, es decir, se trata de copolímeros entre aleatorios y alternados.

Todos estos resultados resultan coherentes en base a las fracciones molares de cada comonómero en el copolímero.

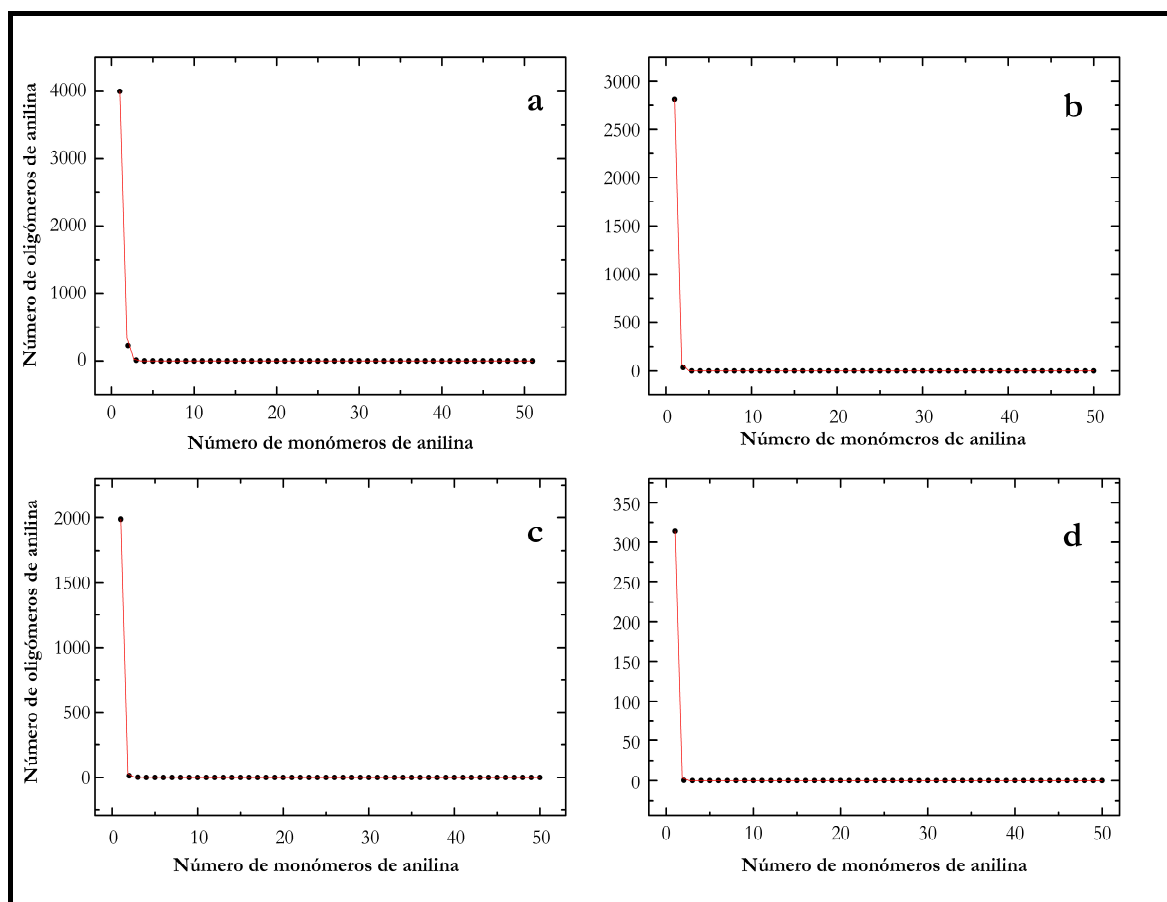
También como resultado de la simulación de Monte Carlo se ha obtenido, para cada copolímero generado, el conteo o Histograma de cada “oligómero” de anilina presente en la cadena. Es decir, se puede pensar que la cadena del copolímero está compuesta por bloques u “oligómeros” de anilina separados entre sí por bloques de cloroanilina. Esta información resulta de gran utilidad, dado que da noción de la estructura de cada

copolímero generado. En las Figuras VII.11 y VII.12 se presentan, entonces, el número de unidades de cada “oligómero” de anilina en función del número de monómeros de anilina por oligómero.



**Figura VII.11:** Número o cantidad de cada oligómero o bloque de anilina como función del número de monómeros de anilina por oligómero para proporciones de anilina mayores a *m*-cloroanilina. (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,001$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,02$ ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,01$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,12$ ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,09$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,39$ ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,17$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,45$ .

En la Figura VII.11 se observan los histogramas para aquellos copolímeros generados a partir de proporciones de anilina mayores a las de *m*-cloroanilina. Claramente, a medida que disminuye la proporción de anilina también disminuye la cantidad de dicho monómero por oligómero o bloque. En (a) donde la proporción en solución es de  $10^3$  anilina a 1 *m*-cloroanilina se tienen oligómeros hasta con 200 monómeros de anilina, aproximadamente, mientras que en (d) donde la proporción en solución es de 5 anilina a 1 *m*-cloroanilina, la cantidad de oligómeros con cuatro o más anilinas resulta despreciable.

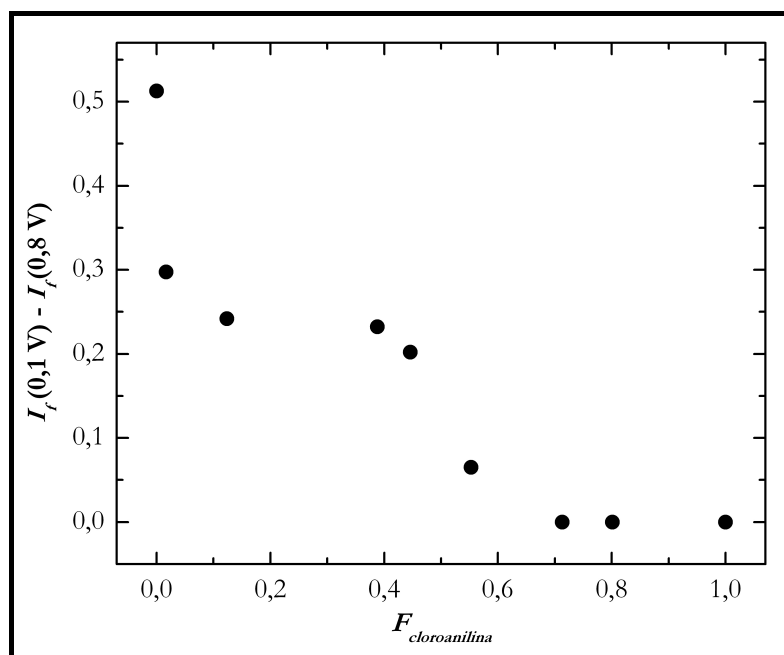


**Figura VII.12:** Número o cantidad de cada oligómero o bloque de anilina como función del número de monómeros de anilina por oligómero para proporciones de anilina menores o iguales a *m*-cloroanilina. (a)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,50$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,55$ ; (b)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,83$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,71$ ; (c)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,91$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,80$ ; (d)  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,99$ ,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,97$ .

En la Figura VII.12 se observa que sólo para la solución equimolar en anilina y *m*-cloroanilina (a), existe un número apreciable de oligómeros con dos monómeros de anilina, mientras que en los restantes se observan solo monómeros de anilina aislados.

### VII.2.7 Relación entre la atenuación de fluorescencia para cada copolímero y los resultados a partir de las simulaciones de Monte Carlo

En primer lugar se presenta, en la Figura VII.13, la atenuación de fluorescencia observada en cada copolímero, en función de la fracción molar de cloroanilina en el copolímero, obtenidas a partir de las simulaciones de Monte Carlo.



**Figura VII.13:** Atenuación de fluorescencia (diferencia entre  $I_f$  a 0,1 V e  $I_f$  a 0,8 V) vs la fracción molar de cloroanilina en el copolímero ( $F_{\text{cloroanilina}}$ ) determinada por simulaciones de Monte Carlo.

En esta figura se cuenta con más datos de fracción molar de cloroanilina en el copolímero en comparación con la Figura VII.7, pero de todos modos el comportamiento es análogo al observado allí. Es decir, en el caso del homopolímero de anilina (esto es,  $F_{\text{cloroanilina}} = 0$ ) la atenuación es máxima y adquiere un valor de 0,513. El siguiente punto corresponde a una proporción en solución  $10^3$  anilina a 1 *m*-cloroanilina y  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,017$ . Si bien la cantidad de cloroanilina incorporada al copolímero resulta muy baja, la influencia en la atenuación de la fluorescencia resulta muy importante, dando un valor de 0,298. Es decir, la incorporación de unas pocas unidades de cloroanilina causa un importante efecto en la cadena del copolímero, alterando marcadamente la estructura electrónica y, de esta manera, las propiedades luminiscentes. Luego, la atenuación de fluorescencia se mantiene aproximadamente constante (con un leve decaimiento a medida que aumenta  $F_{\text{cloroanilina}}$ ), a pesar de aumentar la fracción molar de cloroanilina en el copolímero. Esto puede deberse a que en ese rango de  $F_{\text{cloroanilina}}$  el copolímero no sufre un importante cambio en su estructura y morfología, por lo que la fluorescencia no se ve afectada notoriamente. Un cambio importante en el valor de la atenuación de fluorescencia se observa al pasar de  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,446$  (atenuación = 0,202) a  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,553$  (atenuación = 0,065). Este hecho

también ha sido observado en la Figura VII.7 y, como se comentó, no puede ser explicado en base a argumentos simples. Por lo tanto se tratará de dilucidar las posibles causas de este comportamiento, en el que puede tener influencia la cantidad de monómeros de anilina por bloque de anilina. Es decir, se cree que es necesaria una dada cantidad de monómeros de anilina juntos (sin interrupción por un monómero o bloque de cloroanilina) para que la emisión de fluorescencia se vea afectada por el aumento del potencial. Por último, para cantidades crecientes de cloroanilina en el copolímero, la atenuación es prácticamente nula, hecho que se debe, como ya se comentó, a que el copolímero resultante no presenta estructuras quinoideas (además de ser muy desordenado), entonces no se observa desactivación de la emisión de fluorescencia.

En la Figura VII.14 se presenta la atenuación de fluorescencia en función del número promedio de monómeros de anilina por oligómero o bloque de anilina que conforman al copolímero. Dicho número promedio, se obtuvo a partir de los resultados de las simulaciones de Monte Carlo, a partir de la siguiente expresión:

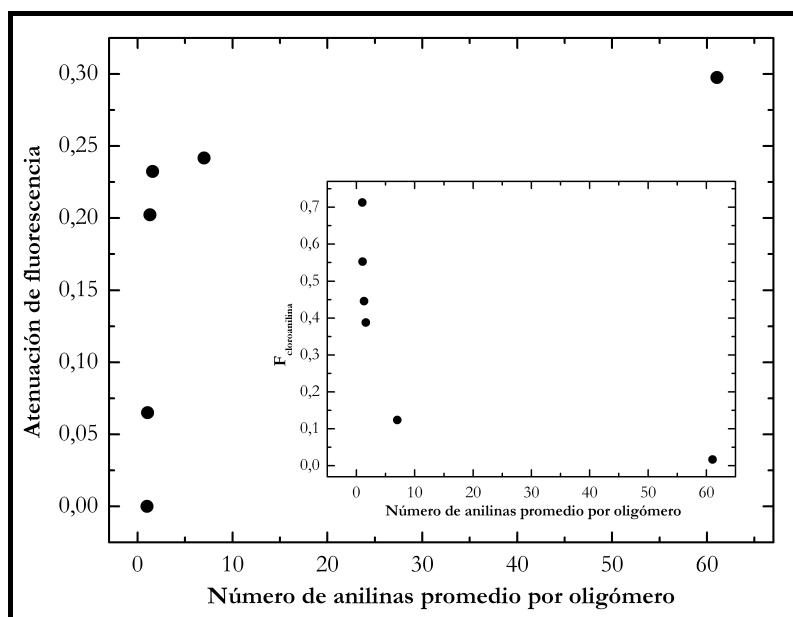
$$\bar{n} = \frac{\sum i n_i}{\sum n_i} \quad (\text{VII.9})$$

Donde  $i$  corresponde al número de monómeros de anilina en cada oligómero o bloque de anilina,  $n_i$  es la cantidad de cada oligómero o bloque de anilina y  $\bar{n}$  es justamente el número promedio de monómeros de anilina por oligómero o bloque de anilina.

Dentro, se presenta  $F_{\text{cloroanilina}}$  en función de  $\bar{n}$ .

En esta figura se puede observar que a medida que aumenta el número promedio de monómeros de anilina por oligómero o bloque de anilina, también aumenta la atenuación de la emisión de fluorescencia, lo que es de esperar en vista de la Figura VII.13.

También puede observarse en el gráfico dentro de la Figura VII.14 que la fracción de cloroanilina en el copolímero disminuye a medida que aumenta el largo promedio de los oligómeros o bloques de anilina en el mismo. Es decir, a mayor fracción molar de cloroanilina en el copolímero, menor es el número promedio de monómeros de anilina por oligómero o bloque de anilina en el copolímero.



**Figura VII.14:** Atenuación de la emisión de fluorescencia en función del número de monómeros de anilina promedio por oligómero o bloque de anilina ( $\bar{n}$ ). *Dentro:* Fracción de cloroanilina en el copolímero ( $F_{\text{cloroanilina}}$ ) en función de  $\bar{n}$ .

Otro hecho que puede deducirse de esta figura es que para copolímeros con fracciones molares de cloroanilina menores a 0,1, aumenta notoriamente el promedio de monómeros de anilina por oligómero o bloque de anilina.

Si, como se dijo antes, se toma la atenuación máxima de fluorescencia en el estado excitado como un indicación de cuan "similar a PANI" es un dado copolímero, entonces vemos que, luego del descenso observado en la Figura VII.13 al introducir *m*-cloroanilina, la atenuación se mantiene casi constante para  $\bar{n} \geq 1,60$  ( $F_{\text{cloroanilina}} = 0,39$ ,  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,09$ ), pero por debajo de ese valor desciende bruscamente para prácticamente anularse cuando  $\bar{n} = 1$  ( $F_{\text{cloroanilina}} = 0,71$ ,  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,83$ ). Con la información de la Figura VII.14 no es posible, sin embargo, explicar el quiebre y el descenso rápido que presenta la atenuación de fluorescencia para  $\bar{n} < 1,6$ , dado que alrededor de ese punto, en promedio, los oligómeros o bloques de anilina tienen prácticamente la misma cantidad de monómeros de anilina.

Según puede observarse en las Figuras VII.11 y VII.12, donde se graficó el número de bloques de monómeros de anilina como función del número de dichos monómeros, **se**

ve que para  $f_{m\text{-cloroanilina}} \leq 0,09$  el número de unidades anilina en cada bloque disminuye rápidamente: para  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,01$  existe un número importante de cadenas de hasta aproximadamente 20 monómeros, pero para  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,01$  se encuentran muy pocas cadenas con más de 6 unidades anilina, con  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,17$  no más de 3 unidades, y para mayores contenidos de cloroanilina prácticamente solo se encuentran monómeros aislados de anilina. Por otra parte, como se discutió en el Capítulo IV, la fluorescencia se extingue en forma prácticamente total dentro o en las cercanías de los dominios cuasicristalinos, mientras que disminuye pero no se extingue en zonas desordenadas en el estado esmeraldina. En función de dicha interpretación, los resultados de este capítulo se pueden racionalizar como sigue:

1. La atenuación de fluorescencia disminuye marcadamente con la introducción de alrededor del 2% de unidades cloroanilina en el polímero ( $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,001$ ;  $F_{\text{cloroanilina}} = 0,017$ ). Estas unidades cloradas, aunque en pequeño número, serán suficientes para dificultar el ordenamiento de cadenas en dominios cuasicristalinos por impedimento estérico, de manera que ya con esta proporción de cloroanilinas la cantidad y extensión de dichos dominios disminuye, con lo que el copolímero se diferencia de PANI y no se produce la misma atenuación.
2. A medida que aumenta la proporción de cloroanilinas, los dominios cuasicristalinos disminuyen y desaparecen rápidamente (de acuerdo con la marcada disminución de la conductividad, [Li, 2005; Waware, 2005]) y la atenuación de la fluorescencia es debida a la oxidación a esmeraldina (con menor rendimiento cuántico) de los bloques tipo PANI.
3. Para  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,17$ , todavía se observa algo de atenuación, mientras que para  $f_{m\text{-cloroanilina}} = 0,83$  ya no. Observando las Figuras VII.11d y VII.12a, se ve que en el primer caso todavía existe una cierta proporción de bloques con 3 unidades de anilina consecutivas ( $\approx 5,3\%$ ), mientras que en el segundo es mucho menor ( $0,3\%$ ). Dado que se necesitan 3 unidades consecutivas para formar un grupo quinona-imina, para  $f_{m\text{-cloroanilina}} > 0,17$  ya no se encuentran 3 unidades consecutivas en forma apreciable y por lo tanto prácticamente no aparece la forma esmeraldina, y el polímero no guarda similitud con PANI.



Parecería ser, en síntesis, que es necesario al menos un 5% de oligómeros o bloques de tres anilinas para que la atenuación de fluorescencia con el aumento del potencial sea observable. Se puede inferir que los oligómeros con al menos tres monómeros de anilina juntos presentan, en su estructura de bandas, un nivel electrónico localizado dentro del *band gap*, que da lugar a la conducción eléctrica y, asimismo, a la desactivación de la emisión de fluorescencia con el aumento del potencial aplicado.

### VII.3 Conclusiones del Capítulo

Las siguientes conclusiones se deducen a partir de los resultados presentados en este capítulo:

1. La atenuación de la emisión de fluorescencia disminuye a medida que aumenta la fracción de cloroanilina en el copolímero, hecho que se atribuye a una menor extensión de los dominios cuasicristalinos a bajas proporciones de cloroanilina, y a una menor cantidad de unidades del tipo quinoideas a mayores proporciones.
2. El Modelo Terminal de Copolimerización permite establecer que la cloroanilina resulta más reactiva, lo cual está de acuerdo con las conclusiones del Capítulo VI, donde se vio que la *m*-cloroanilina sufre cloración dando un monómero diclorado más reactivo.
3. La introducción de una pequeña cantidad de monómeros clorados dificulta la formación de dominios cuasicristalinos, lo que se evidencia por un marcado descenso de la atenuación de fluorescencia. A medida que aumenta la proporción de cloroanilina, el copolímero es relativamente similar a polianilina mientras que se encuentre un número importante de bloques de 5-6 monómeros de anilina. Pasado este punto, el polímero se hace muy distinto de polianilina y la atenuación disminuye hasta que desaparece (es decir la intensidad de emisión se hace independiente del potencial) cuando la proporción de bloques de al menos 3 unidades de anilina se hace muy baja (menor del 5 %).

# **Capítulo VIII**

## **Conclusiones generales**

## Capítulo VIII

### Conclusiones generales

Los polímeros de aril aminas, como polianilina y poli-*o*-anisidina, presentan fotoluminiscencia con rendimientos cuánticos bajos, tanto en solución como en forma de película sobre una superficie. La intensidad de emisión de fluorescencia de *films* de polímeros de aril aminas sobre superficies metálicas en el estado reducido muestra las dos siguientes características particulares: es función del estado de oxidación (o sea, del potencial cuando está depositado sobre un electrodo bajo control potencioestático) y del espesor del film.

En el último caso, cuando el film está sobre un electrodo metálico, para espesores bajos se produce una desactivación de la emisión de fluorescencia. Luego de un espesor crítico la emisión crece rápidamente, luego alcanza un máximo y finalmente decae hacia un valor límite. Cuando esta emisión es corregida teniendo en cuenta la absorción por el polímero y la reflexión del haz en el metal, se encuentra que, luego del espesor mínimo o crítico donde no se observa emisión, ésta aumenta en forma aproximadamente lineal dentro del rango de espesores alcanzable con las técnicas experimentales empleadas. Por otra parte, si se deposita el film sobre una superficie conductora no metálica (como lo es un óxido semiconductor, por ejemplo SnO<sub>2</sub>), no se observa un espesor crítico sino que la emisión aumenta linealmente desde espesor nulo. Esto último se interpreta por el simple aumento del número de fluoróforos presentes en la película. En el caso del metal, la extinción a bajos espesores resulta producida por la interacción del campo electromagnético de los dipolos emisores (fluoróforos) con el campo reflejado en el metal. Aunque éste es un efecto puramente electromagnético sin relación directa con la naturaleza de los fluoróforos presentes en el polímero, la interpretación requiere considerar una distribución de orientaciones de los dipolos. Dicha orientación debe ser paralela a la superficie para las primeras capas de polímero y luego evolucionar hacia una distribución con componentes paralelas y perpendiculares. Considerando la dependencia con el estado de oxidación, se encontró que el rendimiento cuántico de fluorescencia relativo de *films* de PANI soportados sobre

platino es máximo para el estado completamente reducido (leucoesmeraldina) y decae principalmente entre 0,3 y 0,4 V, hasta alcanzar un valor mínimo y límite a 0,6 V. Este comportamiento es interpretado en términos de tres estados de oxidación: leucoesmeraldina, protoesmeraldina y esmeraldina, cada forma con diferentes características de absorción y emisión. La forma esmeraldina presenta una morfología compuesta de dominios ordenados, cuasicristalinos, que poseen conducción metálica o casi metálica, separados por regiones desordenadas. La presencia de dominios conductores cuasicristalinos desactiva completamente la emisión de los excitones localizados dentro de esos dominios o dentro de una distancia igual a la longitud de deslocalización del electrón. Lejos de dichos dominios, la forma esmeraldina presenta emisión pero con menor rendimiento cuántico, como se observa en solución.

Para profundizar la investigación sobre las características de emisión, se estudiaron copolímeros de anilina y *m*-cloroanilina, con el objeto de introducir en la polianilina unidades (*m*-cloroanilina) que interrumpan la conjugación en el estado esmeraldina. Se realizó en primer lugar el estudio de la copolimerización química. La polimerización química de *m*-cloroanilina y la copolimerización de anilina y *m*-cloroanilina en un medio de HCl da lugar a la adición de cloro en la cadena polimérica, consistente con la menor velocidad de polimerización de *m*-cloroanilina. Los resultados indican que las unidades dicloradas en la cadena lo están preferentemente en las posiciones 2,3 de los anillos aromáticos. La presencia de sustituyentes cloro en la cadena polimérica estabiliza las estructuras del tipo semiquinona singlete, las cuales resultan más estables que las estructuras del tipo quinona-imina. Este tipo de estructuras semiquinoideas no pueden reducirse con agentes reductores usuales.

Finalmente se realizó la copolimerización sobre electrodos de FTO, estudiando la dependencia de la emisión con el potencial. Se encontró que la atenuación de la emisión de fluorescencia disminuye a medida que aumenta la fracción de cloroanilina en el copolímero, hecho que se atribuye a una menor extensión de los dominios cuasicristalinos para bajas proporciones de cloroanilina, y a una menor cantidad de unidades del tipo quinoideas para mayores proporciones. Se aplicó, además, el Modelo Terminal de Copolimerización, el cual permitió establecer que la cloroanilina resulta

más reactiva, hecho que está de acuerdo con lo estudiado en la polimerización química, donde se vio que la *m*-cloroanilina sufre cloración dando un monómero diclorado más reactivo. A través de simulaciones por el método de Monte Carlo, se obtuvieron las distribuciones de monómeros de anilina en el copolímero para distintas composiciones. Considerando la atenuación de la fluorescencia como una medida de la similitud de los copolímeros con el homopolímero de anilina, se concluye que la introducción de una pequeña cantidad de monómeros clorados dificulta la formación de dominios cuasicristalinos, lo que se evidencia por un marcado descenso de la atenuación de fluorescencia. A medida que aumenta la proporción de cloroanilina, el copolímero es relativamente similar a polianilina mientras que se encuentre un número importante de bloques de 5-6 monómeros de anilina. Pasado este punto, el polímero se hace muy distinto de polianilina y la atenuación disminuye hasta que desaparece (es decir la intensidad de emisión se hace independiente del potencial) cuando la proporción de bloques de al menos 3 unidades de anilina se hace muy baja (menor del 5 %). Esto se relaciona con el hecho de que son necesarias al menos 3 unidades para posibilitar la formación de estructuras quinona-imina.

Del estudio de los copolímeros se desprende además que existe una relación estrecha entre la capacidad de conducción eléctrica y las características de la fluorescencia.

De todo el trabajo presentado aquí, puede verse que el estudio de la fotoluminiscencia de poliaril aminas en relación con sus propiedades electroquímicas permite obtener información sobre su estructura y comportamiento más allá de las propiedades ópticas.

## Referencias

- [Abd-Lefdil, 2007] M. Abd-Lefdil, R. Diaz, H. Bihri, M. Ait Aouaj, F. Rueda, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38 (2007) 219.
- [Adams, 1996] P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, *Synth. Met.* 76 (1996) 157.
- [Ahmed, 2008] S. M. Ahmed, *J. Solut. Chem.* 27 (2008) 919.
- [Alfrey, 1952] T. Alfrey, J. J. Bohrer, H. Mark, *Copolymerization*, Interscience, New York, 1952.
- [Anantawaraskul, 2003] S. Anantawaraskul, P. M. Wood-Adams, J. B. P. Soares, *Macromol. Theory Simul.* 12 (2003) 229.
- [Andrade, 1996] E. M. Andrade, F. V. Molina, M. I. Florit, D. Posadas, *J. Electroanal. Chem.* 419 (1996) 15.
- [Angelopoulos, 1996] M. Angelopoulos, Y.-H. Liao, B. Furman, T. Graham, *Macromolecules* 29(8) (1996) 3046.
- [Athawale, 1997] A. A. Athawale, S. F. Patil, B. Deore, R. C. Patil, K. Vdayamohanan, *Polym. J.* 29(10) (1997) 797.
- [Ayad, 2007] M. M. Ayad, N. A. Salahuddin, A. K. Abou-Seif, M. O. Alghaysh, *Eur. Polym. J.* 44 (2007) 426.
- [Baddour-Hadjean, 1996] R. Baddour-Hadjean, F. Fillaux, P. Colombari, A. Gruger, A. Regis, S. Parker, T. Yu, *Synth. Met.* 81 (1996) 211.
- [Baker, 2008] C. O. Baker, B. Shedd, P. C. Innis, P. G. Whitten, G. M. Spinks, G. G. Wallace, R. B. Kaner, *Adv. Mater.* 20 (2008) 155.
- [Bard, 2001] A. J. Bard; L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 2001.
- [Baughman, 1990] R. H. Baughman, L. W. Shacklette, L. Welsenbaumer, E. Plichta, C. Becht, en L. Bredas, R. R. Chance (editores), *Conjugated Polymeric Materials. Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, Kluwer, Deventer, Netherlands, 1990, páginas 559-582.
- [Bellamy, 1968] L. J. Bellamy, *The Infrared spectra of complex molecules*, Wiley, London, 1968.
- [Borkar, 2001] A. D. Borkar, M. C. Gupta, S. S. Umare, *Polym-Plastics Tech. Engineering* 40(2) (2001) 225.

- [Bracircnzo, 2008] V. Bracircnzo, L. Pilan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 484 (2008) 303.
- [Buga, 2006] K. Buga, R. Pokrop, A. Majkowska, M. Zagorska, J. Planes, F. Genoud, A. Pron, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2150.
- [Canobre, 2006] S. C. Canobre, R. A. Davoglio, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, *J. Power Sourc.* 154 (2006) 281.
- [Cao, 1986] Y. Cao, S. Li, Z. Xue, D. Guo, *Synth. Met.* 16 (1986) 305.
- [Chance, 1974] R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2184.
- [Chance, 1978] R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces*, en: I. Prigogine, S. A. Rice (editores), *Advances in Chemical Physics*, volumen 37, Wiley, New York, 1978, páginas 1-65.
- [Chandrasekhar, 1999] P. Chandrasekhar en *Conducting Polymers and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1999, capítulo 21.
- [Chaudhari, 2008] S. Chaudhari, P. P. Patil, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 2546.
- [Chen, 1996] S. A. Chen, K. R. Chuang, C. I. Chao, H. T. Lee, *Synth. Met.* 82 (1996) 207.
- [Chen, 2005] L. Chen, Y. Yu, H. Mao, X. Lu, W. Zhang, Y. Wei, *Synth. Met.* 149 (2005) 129.
- [Chiang, 1977] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [Chiang, 1978] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1013.
- [Colthup, 1964] N. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Raman and IR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
- [Conwell, 1988] E. Conwell, C. B. Duke, A. Paton, S. Leyadev, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 3955.
- [Cruz, 1997] C. M. G. S. Cruz, A. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* 428 (1997) 185.
- [de Albuquerque, 2004] J. E. de Albuquerque, L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, J. G. Masters, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 146 (2004) 1.
- [de Oliveira, 2000 (a)] Z. T. de Oliveira, M. C. dos Santos, *Chem. Phys.* 260 (2000) 95.
- [de Oliveira, 2000 (b)] Z. T. de Oliveira, M. C. dos Santos, *Solid State Commun.* 114 (2000) 49.

- [Devreux, 1985] F. Devreux; G. Bidan, A. A. Syed, C. Tsintavis, *J. Phys. (Paris)* 46 (1985) 1595.
- [Díaz, 1998] F. R. Díaz, C. O. Sánchez, M. A. del Valle, L. H. Tagle, J. C. Bernede, Y. Tregouet, *Synth. Met.* 92 (1998) 99.
- [Díaz, 2001] F. R. Díaz, C. O. Sánchez, M. A. del Valle, J. L. Torres, L. H. Tagles, *Synth. Met.* 118 (2001) 25.
- [Drexhage, 1970] K. H. Drexhage, *Scientific American* 222(3) (1970) 108.
- [Elangovan 2005] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Thin Solid Films* 476 (2005) 231.
- [Fahlman, 1995] M. Fahlman, M. Lögdlund, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, K. Kacriyama, Y. Sonoda, O. Lhost, F. Meyers, J. L. Brédas, *Macromolecules* 28 (1995) 1959.
- [Fahlman, 1998] M. Fahlman, D. D. Gebler, N. Piskun, T. M. Swager, A. J. Epstein, *J. Chem. Phys.* 109(5) (1998) 2031.
- [Fu, 1994] Y. Fu, R. L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.* 6 (1994) 671.
- [Fujita, 1992] I. Fujita, M. Ishiguchi, H. Shiota, T. Danjo, K. Kosai, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 987.
- [Fukuda, 1995] T. Fukuda, H. Takezoe, K. Ishikawa, A. Fukuda, H. S. Wood, S. K. Jeong, E. J. Oh, J. S. Suh, *Synth. Met.* 69 (1995) 175.
- [Furudawa, 1988] Y. Furudawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, *Macromolecules* 21 (1988) 1297.
- [Gazotti, 1996(a)] W. A. Gazotti Jr., M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* 80 (1996) 263.
- [Gazotti, 1996(b)] W. A. Gazotti Jr., R. Faez, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 107.
- [Gazotti, 1997] W. A. Gazotti Jr., M. J. D. M. Jannini, S. I. Córdoba de Torresi, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* 440 (1997) 193.
- [Gelink, 2000] G. H. Gelink, J. J. Piet, B. R. Wagewijs, K. Müllen, J. Wildeman, G. Hadziioannou, J. M. Warman, *Phys. Rev. B* 62(3) (2000) 1489.
- [Genies, 1985] E. M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.* 195 (1985) 109.
- [Genies, 1987] E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987) 189.
- [Genoud, 1991] F. Genoud, J. Kruszka, M. Nechtschein, C. Santier, S. Davied, Y. Nicolau, *Synth. Met.* 43 (1991) 2887.



- [Gharibi, 2006] H. Gharibi, M. Zhiani, R. A. Mirzaie, M. Kheirmand, A. A. Entezami, K. Kakaei, M. Javaheri, *J. Power Sourc.* 157 (2006) 703.
- [Girija, 2006] T. C. Girija, M. V. Sangaranarayanan, *Synth. Met.* 156 (2006) 244.
- [Glarum, 1986] S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6076.
- [Glarum, 1987] S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2160.
- [Gloukhovski, 2008] R. Gloukhovski, Y. Oren, C. Linder, V. Freger, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 759.
- [Green, 1912] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.* 101 (1912) 1117.
- [Guilbault, 1990] G. G. Guilbault en *Practical Fluorescence*, 2da. edición, Marcel Dekker, New York, 1990, capítulo 1, páginas 1-40.
- [Gupta, 2006] V. Gupta, N. Miura, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1466.
- [Harigaya, 1997] H. Harigaya, *Chem. Phys. Lett.* 281 (1997) 319.
- [Heeger, 1986] A. J. Heeger en *New Concepts and New Phenomena. Handbook of conducting polymers*, volumen 2, New York: Marcel Dekker, 1986, páginas 729-756.
- [Heeger, 2001] (Conferencia Nobel) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(14) (2001) 2591; *J. Phys. Chem. B* 105(36) (2001) 8475.
- [Honzl, 1969] J. Honzl, M. Tlustakova, *Tetrahedron* 25 (1969) 3641.
- [Horanyi, 1988] G. Horanyi, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 947.
- [Hu, 2006] Z.-A. Hu, X.-L. Shang, Y.-Y. Yang, C. Kong, H.-Y. Wu, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3351.
- [Huang, 1986] W. Huang, B. Humphrey, A. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82 (1986) 2385.
- [Huang, 2008] L. Huang, X. Zhuang, J. Hu, L. Lang, P. Zhang, Y. Wang, X. Chen, Y. Wei, X. Jing, *Biomacromolecules* 9 (2008) 850.
- [Inzelt, 2000] G. Inzelt, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3865.
- [Joo, 1998] J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9567.
- [Josefowicz, 1989] M. E. Josefowicz, R. Laversanne, Javadi, A. J. Epstein, J. P. Pouget, X. Tang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 12958.

- [Kanat˘zidis, 1990] M. G. Kanat˘zidis, *Chem. Eng. News* 3 68 (1990) 36.
- [Kang, 1989] E. T. Kang, K. G. Neoh, S. H. Khor, K. L. Tan, B. T. G. Tan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 11 (1989) 695.
- [Kang, 1990] E. T. Kang, K. G. Neoh, T. C. Tan, S. H. Khor, K. L. Tan, *Macromolecules* 23 (1990) 2918.
- [Kang, 1998] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 211.
- [Kaplan, 1988] S. Kaplan, E. M. Conwell, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, *Macromolecules* 20 (1988) 649.
- [Khan, 2007] A. A. Khan, A. Khan, Inamuddin, *Talanta* 72 (2007) 699.
- [Kim, 2006] E. Kim, S. Jung, *Chem. Mater.* 17 (2006) 6381.
- [Kjertberg, 1985] T. Tjertberg, W. R. Salaneck, I. Ludström, N. L. D. Somasiri, A. G. MacDiarmid, *J. Polym. Sci.* 23 (1985) 503.
- [Kobayashi, 1984] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 293.
- [Krinichnyi, 2005] V. I. Krinichnyi, S. V. Tokarev, H.-K. Roth, M. Schrödner, B. Weissling, *Synth. Met.* 152 (2005) 165.
- [Kuhn, 1970] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 101.
- [Lagorio, 1998] M. G. Lagorio, L. E. Dıcelio, M. I. Litter, E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(3) (1998) 419.
- [Lakshmia, 2007] G. B. V. S. Lakshmia, V. Alia, P. Kulriyab, A. M. Siddiquia, M. Husaina, M. Zulfequar, *Physica B* 392 (2007) 259.
- [Lefrant, 1979] S. Lefrant, L. S. Lichtman, M. Temkin, D. C. Fichten, D. C. Miller, G. E. Whitwell, J. M. Burlich, *Solid State Commun.* 29(3) (1979) 191.
- [Li, 1988] Y. Li, B. Yan, Y. Cao, B. Qian, *Synth. Met.* 25(1) (1988) 79.
- [Li, 2005] X.-G. Li, M.-R. Huang, Y.-Q. Lu, M.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1343.
- [Libert, 1997] J. Libert, J. Cornil, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8638.
- [Lim, 2001] V. W. L. Lim, E. T. Kang, K. G. Neoh, Z. H. Ma, K. L. Tan, *Applied Surface Science* 181 (2001) 317.
- [Lindfors, 2006] T. Lindfors, L. Harju, A. Ivaska, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2184.

[Lizarraga, 2005] L. Lizarraga, E. M. Andrade, M. I. Florit, F. V. Molina, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18815.

[López Arbeloa, 1980] I. López Arbeloa, *J. Photochem.* 14 (1980) 97.

[Lu, 1986] F. L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8311.

[Lux, 1993] F. Lux, G. Hinrichsen, V. I. Krinichnyi, I. B. Nazarova, S. D. Cheremisow, M. M. Pohl, *Synth. Met.* 55 (1993) 347.

[MacDiarmid, 1979] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 1 (1979) 101.

[MacDiarmid, 1984] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, M. Halperm, W. S. Huang, J. R. Krawczyk, R. J. Mammone, S. L. Mu, N. L. Somasiri, W. Wu, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 25 (1984) 248.

[MacDiarmid, 1987] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D Somasiri en *Conducting polymers: special applications*. Dordrecht: Reidel, 1987, páginas 105-120.

[MacDiarmid, 1989] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 317.

[MacDiarmid, 1990] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Proceedings European Physical Society Industrial Workshop: Science Applications of Conducting Polymers*, Lofthus, Norway, 1990.

[MacDiarmid, 2001] (Lectura Nobel) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(14) (2001) 2581; *Rev. Mod. Phys.* 73(3) (2001) 701.

[Mallick, 2006] K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrrell, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 670.

[Mattoso, 1994] L. H. C. Mattoso, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synthetic Metals* 68 (1994) 1.

[Mav, 2001] I. Mav, M. Zigon, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 39 (2001) 2471.

[Mayo, 1944] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1594.

[Menardo, 1988] C. Menardo, M. Nechtschein, A. Rousseau, J. P. Travers, P. Hany, *Synth. Met.* 25 (1988) 212.

[Mirabella, 1977] F. M. Mirabella, Jr., *Polymer* 18 (1977) 705.

[Miras, 1994] M. C. Miras, C. Barbero, R. Kötz, O. Hass, *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 193.

[Mohammadi, 2005] Y. Mohammadi, M. Najafi, V. Haddadi-Asl, *Macromol. Theory Simul.* 14 (2005) 325.

- [*Mohilner, 1962*] D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3618.
- [*Monkman, 1991*] A. P. Monkman, G. C. Stevens, D. Bloor, *J. Phys. D Appl. Phys.* 24 (1991) 738.
- [*Montilla, 2006*] F. Montilla, I. Pastor, C. R. Mateo, E. Morallón, R. Mallavia, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5914.
- [*Mora, 2000*] M. A. Mora, L. Galicia, H. Vázquez, *Int. J. Quantum Chem.* 78 (2000) 99.
- [*Morales, 1997*] G. M. Morales, M. Llusà, M. C. Miras, C. Barbero, *Polymer* 38(20) (1997) 5247.
- [*Morawitz, 1969*] H. Morawitz, *Phys. Rev.* 187 (1969) 1792.
- [*Mortimer, 1997*] R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 147.
- [*Mu, 2008*] S. Mu, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6344.
- [*Neudeck, 1999*] A. Neudeck, A. Petr, L. Dunsch, *Synth. Met.* 107 (1999) 143.
- [*Nickel, 1991*] B. Nickel, A. A. Ruth, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2027.
- [*Odin, 1992*] C. Odin, M. Nechtschein, P. Hapiot, *Synth. Met.* 47 (1992) 329.
- [*Özyılmaz, 2006*] A. T. Özyılmaz, G. Özyılmaz, N. Çolak, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2484.
- [*Patil, 2002*] R. Patil, Y. Harima, K. Yamashita, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, *J. Electroanal. Chem.* 518 (2002) 13.
- [*Patil, 2008*] D. Patil, Y.-K. Seo, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, P. Patil, *Sens. Act. B* 128 (2008) 374.
- [*Petersen, 1994*] W. P. Petersen, *Int. J. High Speed Computing* 6(3) (1994) 387.
- [*Petr, 1992*] A. Petr, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.* 419 (1992) 55.
- [*Petr, 2005*] A. Petr, A. Neudeck, L. Dunsh, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 130.
- [*Pickup, 1999*] P. G. Pickup en White et al. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 33, Kluwer Academic Publishers/Plenun Press, New York, 1999, página 549.
- [*Peierls, 1964*] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, 1964.
- [*Philpott, 1973*] M. R. Philpott, *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 435.

- [Philpott, 1975] M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1812.
- [Posadas, 2001(a)] D. Posadas, M. Fonticelli, M. J. Rodríguez Presa, M. I. Florit, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2291.
- [Posadas, 2001(b)] D. Posadas, M. J. Rodríguez Presa, M. I. Florit, *Electrochim. Acta* 108 (2004) 4075.
- [Posadas, 2004] D. Posadas, M. I. Florit, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15470.
- [Prabhakar, 2008] N. Prabhakar, G. Sumana, K. Arora, H. Singh, B. D. Malhotra, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4344.
- [Pretsch, 1990] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 3era. edición, Springer-Verlag, New York, 1990.
- [Prigodin, 2002] V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Europhys. Lett.* 60(5) (2002) 825.
- [Pron, 1988] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 24(3) (1988) 193.
- [Pron, 2002] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 135.
- [Rakhshani, 1998] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* 83 (2) (1998) 1049.
- [Ram, 1997 (a)] M. K. Ram, E. Maccioni, C. Nicolini, *Thin Solid Films* 303 (1997) 27.
- [Ram, 1997 (b)] M. K. Ram, G. Mascetti, S. Paddeu, E. Maccioni, C. Nicolini, *Synth. Met.* 89 (1997) 63.
- [Rodríguez Presa, 1999] M. J. Rodríguez Presa, H. L. Bandey, R. I. Tucceri, M. I. Florit, D. Posadas, A. R. Hillman, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2073.
- [Rodríguez Presa, 2000] M. J. Rodríguez Presa, D. Posadas, M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 117.
- [Ruseckas, 2005] A. Ruseckas, P. Wood, I. D. W. Samuel, G. R. Webster, W. J. Mitchell, P. Burn, V. Sundström, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 115214-1.
- [Sadighi, 1998] J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4960.
- [Salaneck, 1986] W. R. Salaneck, I. Lundstrom, W. S. Haung, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13 (1986) 291.
- [Salaneck, 1994] W. R. Salaneck, J. L. Bredas, *Synth. Met.* 67 (1994) 11.

- [*San Román, 1989*] E. San Román, M. C. González, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3532.
- [*Sariciftci*] N. S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4530.
- [*Savitha, 2005*] P. Savitha, D. N. Sathyanarayana, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 43 (2005) 1579.
- [*Sayyah, 2000*] S. M. Sayyah, A. A. Abd El-Khalek, A. A. Bahgat, H. M. Abd El-Salam, *Polym. Int.* 50 (2000) 197.
- [*Sharma, 2001*] A. L. Sharma, V. Saxena, S. Annapoorni, B. D. Malhotra, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 1460.
- [*Shimano, 2001*] J. Y. Shimano, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 123 (2001) 251.
- [*Shirakawa, 1977*] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1977) 578.
- [*Shirakawa, 2001*] (Lectura Nobel) *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (14) 2574.
- [*Skotheim, 1998*] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. F. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2da edición, Dekker, New York, 1998.
- [*Son, 1989*] Y. Son, H. H. Patterson, C. M. Carlin, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 461.
- [*Stafström, 1987*] S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464.
- [*Stilwell, 1988 (a)*] D. E. Stilwell, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 135(9) (1988) 2254 y referencias.
- [*Stilwell, 1988 (b)*] D. E. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 135 (10) (1988) 2497.
- [*Stilwell, 1989*] E. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 136(2) (1989) 427.
- [*Sun, 1990*] Y. Sun, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *J. Chem. Soc. Commun.* 7 (1990) 529.
- [*Tan, 1989*] K. L. Tan, B. T. G. Tan, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 8070.
- [*Tan, 1991*] K. L. Tan, B. T. G. Tan, E. T. Kang, K. G. Neoh, *J. Chem. Phys.* 94(8) (1991) 5382.
- [*Tang, 1988*] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synth. Met.* 24 (1988) 231.

[Thorne, 1992] J. R. G. Thorne, J. G. Masters, S. A. Williams, A. G. MacDiarmid, R. M. Hochstrasser, *Synth. Met.* 49 (1992) 159.

[Tilinin, 1996] I. S. Tilinin, A. Jablonski, W. S. M. Werner, *Progress in Surface Science* 52(4) (1996) 193.

[Tobita, 1993] H. Tobita, *Macromolecules* 26 (1993) 836.

[Tobita, 1997] H. Tobita, *Macromolecules* 30 (1997) 1685.

[van den Berg, 2007] O. Van den Berg, M. Schroeter, J. R. Capadota, C. Weder, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2746.

[Valentini, 2004] L. Valentini, V. Bavastrello, E. Stura, I. Armentano, C. Nicolini, J. M. Keny, *Chem. Phys. Lett.* 383 (2004) 617.

[Varela Álvarez, 2005] A. Varela Álvarez, J. A. Sordo, G. E. Scuseria, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11318.

[Varela Álvarez, 2008] A. Varela Álvarez, J. A. Sordo, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 174706.

[Vieira Ferreira, 1991] L. F. Vieira Ferreira, S. M. B. Costa, E. J. Pereira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 55 (1991) 361.

[Viva, 1999] F. Viva, E. M. Andrade, F. V. Molina, M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 180.

[Viva, 2002] F. Viva, E. M. Andrade, M. I. Florit, F. V. Molina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2293.

[Vozzi, 2006] G. Vozzi, F. Carpi, A. Mazzoldi, *Smart Mater. Struct.* 15 (2006) 279.

[Watanabe, 1987] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, S. Niizuma, *Macromolecules* 20(8) (1987) 1793.

[Waware, 2005] U. S. Waware, S. S. Umare, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 343.

[Wehry, 1990] E. L. Wehry en *Practical Fluorescence*, 2° Edición, New York, 1990, Capítulo 4, páginas 127-184.

[Wei, 1990] Y. Wei, G.-W. Jaag, C.-C. Chan, K. F. Hsueh, R. Hariharan, S. A. Patel, C. K. Whitecar, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7716.

[Wienk, 1996] M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 10626.

[Wu, 2005] C.-G. Wu, S.-S. Chang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 825.

[Yang, 1992] H. Yang, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 423.

[Yang, 1998] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11864.

[Yang, 2006] C.-H. Yang, Y.-K. Chih, W.-C. Wu, C.-H. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) C5.

[Yin, 2006] X. Yin, J. Ding, S. Zhang, J. Kong, *Biosens. Bioelectr.* 21 (2006) 2184.

[Zhang, 2008] H. Zhang, R. Zong, J. Zhao, Y. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3803.

[Zheng, 1997] W. Zheng, M. Angelopoulos, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Macromolecules* 30(24) (1997) 7634.

[Zun, 2001] Z. C. Zun, X. B. Jing, X. H. Wang, J. Li, F. S. Wang, *Synth. Met.* 119 (2001) 313.