

## INFORME PERIODO 2012-2013

**1. APELLIDO:** Svartman

**NOMBRES:** Esther Lea

**TITULOS:** Dra en Ciencias Químicas. Orientación Química Orgánica

**E-mail:** [esvartman@inifta.unlp.edu.ar](mailto:esvartman@inifta.unlp.edu.ar)

### 2. OTROS DATOS

**INGRESO:** Categoría: Profesional Adjunto; período: 12/1993 - 06/2004

**ACTUAL:** Categoría: Profesional Principal; período: 06/2004 - actual

### 3. PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA

- *Fisicoquímica de compuestos orgánicos con aplicación en química fina.* Proyecto tetra-anual. (Programa de Incentivos-UNLP). Proyecto 11/I133. Directora: M.V.Mirífico. Período: 01/01/2008-31/12/2011. (En el año 2012 la UNLP depositó la cuota del subsidio correspondiente al año 2011)

- *Química sustentable: heterociclos nitrogenados como precursores electrosintéticos y como inhibidores de corrosión.* (CONICET, resolución 3127/07, PIP: 112-200901-00847). Directora: M.V.Mirífico. Período: 2010-2012. (En Agosto 2013 CONICET depositó la última cuota del subsidio)

- *Fisicoquímica de compuestos orgánicos de interés académico y/o con conocidos o probables usos.* Proyecto 11/I162. Directora: M.V.Mirífico. Período: 01/01/2012-31/12/2015.

### 4. DIRECTOR

Apellido y Nombre: Mirífico María Virginia

Cargo que ocupa: Investigadora Independiente CONICET. Profesora Titular Ordinaria D/Exclusiva,  
Facultad de Ingeniería, UNLP. Programa de Incentivos – UNLP: Categoría 1.

Ciudad: La Plata      Código Postal: 1900      Provincia: Buenos Aires      Tel: 0221-425-7430

### 5. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS, SUBSIDIADOS POR LA CIC

Nombre: INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas)

Dependiente: Dpto. de Química – Facultad de Cs. Exactas – UNLP. CONICET- CCT La Plata.

Dirección: Diagonal 113 e/ 63 y 64, s/Nro.

Ciudad : La Plata      Código Postal 1900      Provincia: Buenos Aires      Tel: 0221-425-7430

### 6. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA DOCENTE U OTRAS

Nombre: ---

Dependiente: ---

Dirección: Calle --- N° ---

Ciudad: ---      Cod.Postal: ----      Prov: ----      Tel: ---

Cargo que ocupa: ---

## 7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO: 8/2012-8/2013

### Tema: ELECTROOXIDACION PARCIAL DE PIRENO

#### 1. Introducción

En el periodo 2011-2012 se informó: “La obtención de pirenodicetonas (**PDs**) por electrooxidación a potencial constante y controlado (**EPC**) de pireno (**P**) en solventes mezcla acetonitrilo-agua (ACN-H<sub>2</sub>O) de variadas composiciones, sobre un ánodo de Pt, se realizó con la intención de sustituir los métodos químicos de oxidación que son más contaminantes<sup>1,2</sup>. En estos experimentos se logró la oxidación total de **P** en solución y se obtuvieron 1,6- y 1,8-**PDs** que quedaron solubilizadas en el medio electrolítico<sup>3,4</sup>. Sin embargo, el rendimiento de éstas fue bajo y la mayor cantidad de **P** formó un depósito que quedó adherido sobre el ánodo<sup>5</sup>.”

En el periodo 8/2012 a 8/2013 continué con la caracterización del sólido depositado sobre el ánodo y actualmente estamos estudiando potenciales usos de la película depositada sobre el metal del ánodo. Los conocimientos hasta ahora obtenidos sobre la película depositada electroquímicamente sobre el metal nos indujeron a pensar que puede ser utilizada para: proteger de la corrosión a los metales, que el electrodo modificado con la película adherida puede presentar actividad catalítica o puede ser empleado como sensor.

Los métodos electroquímicos para generar un material polimérico depositado sobre un metal presentan ciertas ventajas: simplicidad y flexibilidad de los sistemas experimentales, versatilidad con respecto al metal para ser recubierto, las propiedades físicas de las películas y la posibilidad de cubrir áreas de difícil acceso<sup>6,7</sup>. Para investigar los potenciales usos de la película sólida adherida sobre el electrodo metálico, se generó la misma por ciclado continuo alcanzando el límite de potencial anódico +1,40 V. Cuando el ciclado se llevó hasta el potencial anódico +1,40V, el sólido polimérico depositado sobre el ánodo se encuentra oxidado, su estructura presenta grupos oxhidrilos y carbonilos (*ver* Informe 2011-2012). No hemos encontrado informados en la literatura polímeros derivados de **P** (polipirenos, **PPs**) que contengan funciones oxigenadas. En cambio, en la literatura<sup>8,9,10,11</sup> existe información relacionada con la formación de **PPs** por electrooxidación de **P**, esas investigaciones se llevaron a cabo en solventes y condiciones estrictamente anhidras a diferencia de nuestros estudios que se realizaron en medios nominalmente seco y acuosos.

#### 2. Experimental

**Pireno**: Aldrich, se purificó por recristalización desde etanol caliente. La pureza se controló por cromatografía en capa fina (CCF) y punto de fusión (PF: 148,0-148,5°C; PF<sup>lit</sup><sup>12</sup>: 150°C).

**Electrólisis a potencial controlado (EPC)**: Se empleó una celda de dos compartimientos en forma de H, con anolito y catolito separados por un disco de microfibras de vidrio (Whatman 1,2µm<sup>1,13</sup>). Como ánodo se usó una malla comercial de Pt, como contraelectrodo (CE) una chapa de Pt de gran área superficial, y como electrodo de referencia (ER) el de calomel saturado (ecs). Como electrolito soporte (ES) se usó 0,3 M

NaClO<sub>4</sub>. La [P]<sub>0</sub> fue ca. 3,5mM. El potencial aplicado fue +1.40V vs ecs. Las electrólisis se dieron por terminadas cuando se consumió todo el P (CCF) en el anolito.

**Voltametría cíclica (VC):** Se empleó una celda de vidrio Pyrex de un compartimiento, con entrada y salida de gases, como ET un **disco de Pt encapsulado en teflón** (área circular expuesta: 0,074 cm<sup>2</sup>), un **alambre de Pt** (altura: 1,2 mm; diámetro: 0,5 mm) un **disco de Cu encapsulado en teflón** (área circular expuesta: 0,125 cm<sup>2</sup>), como CE una chapa de Pt de gran área superficial, y como ER el ecs. El electrodo disco de Pt se pulió con alúmina (0,5μm), se lavó con agua y con ultrasonido inmediatamente antes de cada experiencia, el electrodo de alambre de Pt se limpió enjuagando con agua y posteriormente quemándolo a la llama y enjuagando nuevamente con agua. El electrodo disco de Cu se desbastó y pulió realizando la secuencia de operaciones con los siguientes materiales: lija al agua de granulometría 1200, pasta diamantada (6μ, tipo M) alúminas (1,0μ y 0,3μ), después de cada etapa se enjuagó con agua y con ayuda de ultrasonido (30 s, 2 veces), se secó con papel de filtro y se usó inmediatamente.

En todos los experimentos electroquímicos realizados en el período informado como solvente y electrolito soporte se empleó acetonitrilo (ACN) – 20 M H<sub>2</sub>O – 0,3 M NaClO<sub>4</sub>, y se trabajó a temperatura ambiente (20 ± 1) °C.

En todos los procedimientos, para la preparación de soluciones y para la preparación de los electrodos se usó agua bidestilada y desionizada por el sistema MilliQ.

#### ***Aislamiento y caracterización de los productos de reacción depositados sobre el ánodo-***

En nuestros trabajos previos los componentes del sólido electrogenerado (**EPC**) solubilizado en benceno se separaron por MPLC eluyendo con solvente mezcla CCl<sub>4</sub>-EtAcO de variadas composiciones (1:0; 15:1; 15:2; 15:4; 1:1; 0:1). Se obtuvieron un compuesto fluorescente que fue identificado como un oligopireno (**OP**) por comparación de sus espectros IR y UV con los informados en la literatura<sup>9</sup> y al menos otros tres compuestos coloreados de anaranjado-pardo. En estos se observó la aparición de nuevas señales IR, no presentes en P o en el OP, en particular, una banda en el intervalo 1720-1730 cm<sup>-1</sup>, atribuible a carbonilo, además de señales de C-H alifático (2950, 2920, 2850 cm<sup>-1</sup>). Sus espectros UV-Vis presentaron una banda a 460 nm, asignable a la transición π-π\* en carbonilos. En consecuencia se consideró que las fracciones coloreadas contenían diferentes OP oxidados (**OPox**). Según nuestro conocimiento los **OPox** no están informados en la literatura.

También se realizaron e informaron estudios MALDI TOF, determinación de conductividad eléctrica y densidad aparente y sublimación fraccionada de **OPox- OP**(trazas) obtenido por **EPC** al Eapl = +1,40V.

#### ***Sublimación del sólido depositado sobre Pt generado por EPC a Eapl = +1,40V***

A fin de avanzar en la determinación de la composición del sólido depositado sobre el ánodo y/o corroborar resultados obtenidos por MALDI TOF, se intentó separar el sólido en sus componentes aplicando la técnica de sublimación.

La sublimación se realizó a presión reducida (1 mm Hg). Se trabajó con una muestra de 42,7 mg de **OpoX- OP**(trazas). Se separaron varias fracciones:

- a 74°C (sólido blanco soluble en acetona),
- a 100°C (sólido blanco soluble en acetona),
- en el intervalo 140-180°C (sólido amarillo soluble en acetona),
- en el intervalo 210-240°C (primero se separó un sólido amarillo soluble en acetona y luego un sólido fluorescente azul soluble en THF),
- en el intervalo 300-360°C (primero se separó un sólido amarillo mostaza soluble en acetona y luego un sólido fluorescente azul soluble en THF),
- como residuo quedó un residuo (21,7 mg) soluble en THF.

Cada una de las fracciones se analizó mediante **HPLC-MS-UV** usando un equipo HPLC AGILENT 1100 SERIES- CON DETECTOR AGILENT LC/MSD VL con columna AGILENT ZORBAX ECLIPSE XDB-C18 ANALYTICAL 4,6 x 150 mm x 5  $\mu$ . Método de HPLC: **20120418**, fase móvil: Solvent A: 65.0 % (NH<sub>4</sub>Ac/ác.formico), Solvent B: 35% (ACN). El programa de gradiente de elusión fue: 0–10 min, 35% B; 10–15 min, B pasa de 35 a 95; 15-20 min, B pasa de 95% a 100% B., de 20 a 23 min 100%B y entre 23 y 24 min pasa de 100 a 35% de B. La velocidad de flujo fue de 0,6 mL min<sup>-1</sup> y la temperatura de columna de 25 °C.

### 3. Resultados y discusión

El análisis e interpretación de los resultados medidos por HPLC-MS-DAD (ver **Tabla 1- Anexo 1**) nos han permitido concluir hasta ahora que las fracciones sublimadas a temperaturas menores que 360 °C estaban compuestas por: **dipireno, oligopireno, pirenodiona, oligopireno con grupo carbonilo y otros** compuestos aún no identificados por la aplicación de esta metodología. El residuo que no sublimó está compuesto por **pirenodiona, tripirenotetraona (P3O4) y otros** compuestos aún no identificados por la aplicación de esta metodología.

#### **Formación de la película de oligopirenos sobre el ET: alambre de Pt**

En el informe anterior se presentaron algunos voltamperogramas cíclicos típicos medidos en diferentes condiciones experimentales: *Solvente*: ACN-20M agua y ACN nominalmente seco (75 ppm H<sub>2</sub>O, medido por Karl-Fischer); *Electrolito soporte*: 0,3M NaClO<sub>4</sub>; *Límite de potenciales*: -0,80 V a +1,13 V y -0,80 V a +1,40 V. En todas las condiciones experimentales ensayadas, por ciclado continuo (10 ciclos; velocidad de barrido de potencial  $v_b = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ) entre los límites de potencial indicados arriba se observó el crecimiento de la película del polímero (**OP** u **OpoX**, según el límite de potencial anódico) sobre el electrodo de trabajo.

En este período se continuaron generando por ciclado continuo (**VC**, 10 ciclos,  $v_b = 50 - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ , diferentes límites de potenciales catódicos y como límite de potencial anódico +1,40 V) películas depositadas sobre un ánodo de Pt en medio acuoso (*ACN-20M agua*) a fin de estudiar (**VC**) la estabilidad de las mismas

y sus potenciales aplicaciones. Además se inició el estudio de la posibilidad de depositar la película sobre metales no nobles, como por ejemplo cobre.

La electrooxidación incompleta de **P** en el medio electrolítico *ACN-20M agua-0,3M NaClO<sub>4</sub>* usando como ET un **alambre de Pt** hasta el límite de potencial anódico +1,40 V y la posterior reducción hasta el límite de potencial catódico -0,80 V dio como resultado en la zona de oxidación, en el primer ciclo, un pico a +1,31V (asignado a la oxidación de **P** en solución) el cual disminuye con los ciclos sucesivos, y va creciendo simultáneamente un pico a +1,17V (correspondiente a la formación del polímero sobre el electrodo), y en la zona de reducción, en el primer ciclo, dos picos a -0,23V y -0,45V. En los siguientes ciclos el primer pico de reducción se va ocultando debajo del segundo pico que crece. Finalmente se observa un único pico a -0,40 V. El crecimiento de este pico catódico está acoplado con un pico de oxidación creciente a -0,25V. La cupla centrada a ca. - 0,3V se asignó al sistema quinona/hidroquinona (**Q/HQ**)<sup>13,14</sup> derivadas de **OPs** (ver **Figura 1**). El ET (**alambre de Pt**) quedó cubierto con una película dorada que se caracterizó empleando diferentes técnicas (MALDI TOF, microscopio óptico, **VC**, y espectroscopías UV y FTIR). Los resultados obtenidos en el proceso de caracterización permitieron identificar los componentes de la película depositada sobre el ánodo: los componentes principales son los derivados oxidados de **OP** (**OPox**) y como componente minoritario se identificó oligopireno (**OP**). El mismo comportamiento se observó al emplear como electrodo de trabajo un **disco de Pt** (ver Informe 2011-2012).

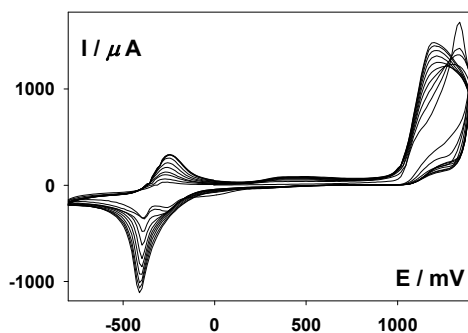
#### ***Nuevos estudios VC empleando como ET uno de Pt alambre***

Se realizaron estudios **VC** utilizando el electrodo de Pt modificado con la película **Opox/OP**(trazas).

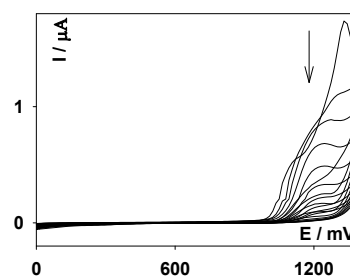
La película se depositó sobre el ánodo por ciclado continuo entre dos diferentes límites catódicos de ciclado y hasta el mismo límite anódico:

- i) Ciclado continuo (10 ciclos, **VC**, vb 200 mV/s) entre los límites de potencial: -0,80V y +1,40V (**Figura 1**).
- ii) Ciclado continuo (10 ciclos, **VC**, vb 200 mV/s) entre los límites de potencial: 0,00 V y +1,40V (**Figura 2**).

**Figura 1 (VC121030).** Formación de la película de **OP/OPox** entre  $-0.80V$  y  $+1.40V$  en solución de  $[P]=3,26mM$  en **solvente-ES**: ACN - 20M agua - 0,3M  $NaClO_4$ ,  $vb=200mV/s$ . **ET: Pt alambre**

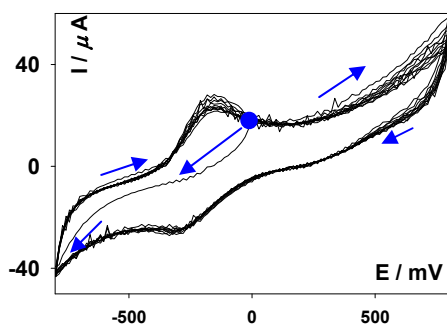


**Figura 2 (2VC130628).** Formación de la película de **OP/OPox** entre  $0,00$  y  $+1,40V$  en solución de  $[P]=3,76mM$  en **solvente-ES**: ACN - 20M agua - 0,3M  $NaClO_4$ ,  $vb=200mV/s$ , **ET: Pt alambre**

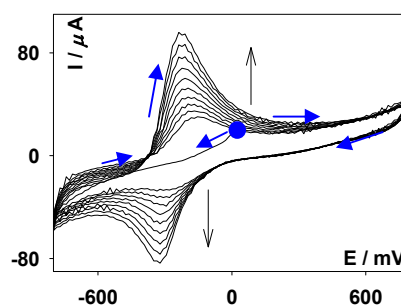


Luego de su preparación, el electrodo modificado se sumergió en *solvente-electrolito soporte* libre de monómero y se registraron *VsCs* de reducción consecutivos entre  $-0.80V$  y  $+0.80V$ , partiendo desde el potencial de reposo del sistema ( $E_{reposito}$  c.a.  $-0.2 V$ ) (ejemplos típicos se muestran en **Figuras 3, 4 y 5**). La observación es la misma que la llevada a cabo con electrodo de **Pt disco** (ver Informe 2011-2012), la película es estable en 120 ciclos (mostrados hasta 90 ciclos) llevados a cabo en etapas de a 10 ciclos cada una. Las intensidades de corriente de los picos de reducción-oxidación (cupla **Q/HQ**) necesitan de numerosos ciclos para alcanzar valores constantes (a diferencia del comportamiento observado sobre Pt disco), se observa un aumento en las intensidades de corriente de la cupla **Q/HQ** a medida que aumenta el número de ciclos consecutivos, llegándo finalmente a valores constantes (en el ejemplo mostrado en las **Figuras 3-5** la intensidad de corriente se estabilizó a partir del barrido 81 y se verificó que se mantiene constante hasta el barrido 120. En el electrodo de **Pt disco** las intensidades de corriente correspondientes a la cupla **Q/HQ** se estabilizaban luego del décimo voltograma cíclico de reducción-oxidación.

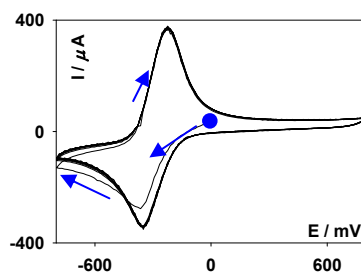
**Figura 3.** Ciclos 1 a 10 de película obtenida en solución con  $[P] = 3,26\text{mM}$  (obtenida según **Figura 1**) en **solvente-ES** libre de monómero,  $v_b = 200\text{mV/s}$ . **ET: Pt alambre**



**Figura 4:** ciclos 11 a 20 de película obtenida en solución con  $[P] = 3,26\text{mM}$  (obtenida según **Figura 1**) en **solvente-ES** libre de monómero,  $v_b = 200\text{mV/s}$ . **ET: Pt alambre**



**Figura 5:** Ciclos 81 a 90 de la película obtenida en solución con  $[P] = 3,26\text{mM}$  (obtenida según **Figura 1**) en **solvente-ES** libre de monómero,  $v_b = 200\text{mV/s}$ . **ET: Pt alambre**



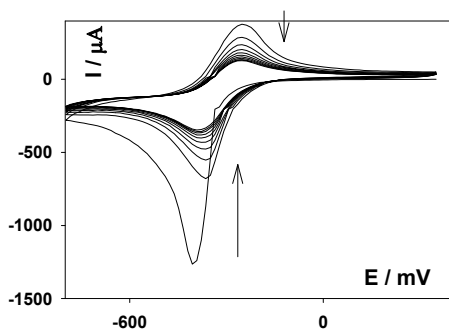
*Conclusiones parciales obtenidas a partir del comportamiento mostrado en la Figura 1:* \*\* El pico de reducción a ca.  $-0,4\text{ V}$  se atribuye a la reducción de compuestos carbonílicos tipo quinona generados en el proceso inicial de electrooxidación durante la formación de la película. El pico de oxidación a ca.  $-0,2\text{ V}$  observado en el barrido anódico siguiente al de reducción se asocia con la electrooxidación de las especies reducidas producidas a ca.  $-0,4\text{ V}$ . El valor de la relación  $I_{pa}/I_{pc}$  inferior a la unidad se explica considerando que parte de los productos de reducción de los compuestos carbonílicos se solubilizan en el medio electrolítico y difunden de la interfase hacia el seno de la solución.

*Conclusiones parciales obtenidas a partir del comportamiento mostrado en la Figura 2:* \*\* Cuando la película se genera sobre el electrodo electrooxidando hasta el límite de potencial  $+1,40\text{ V}$  pero las reducciones sucesivas son llevadas a cabo hasta  $0,00\text{ V}$  (el comportamiento típico se muestra en la **Figura 2**) en lugar de  $-0,80\text{V}$  (el comportamiento típico se muestra en la **Figura 1**), se realizan las siguientes observaciones: en la zona de oxidación, en el primer ciclo, un pico a  $+1,31\text{V}$  el cual disminuye al aumentar el

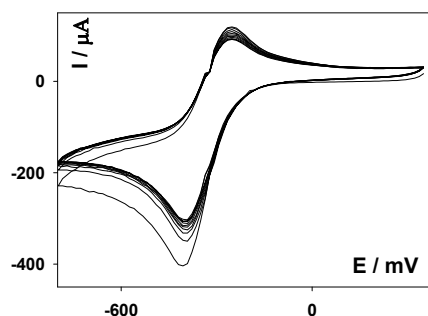
número de ciclos sucesivos, pero no va creciendo simultáneamente, un pico a +1,17V. La cupla Q/HQ no se observa en esta ventana de potenciales durante el ciclado continuo para la generación del depósito.

Generando la película en las condiciones de la **Figura 2**, el ET se retira dorado (observación visual) como cuando la reducción durante el ciclado continuo se lleva hasta -0,80 V. La observación visual hizo pensar que se formó la película, y efectivamente al sumergir el ET-dorado en *solvente-ES* en ausencia del monómero se observó la presencia de la cupla Q/HQ (**Figuras 6 y 7**).

**Figura 6.** VC (ciclos 1 a 10) de la película obtenida en solución con  $[P]= 3,76mM$  (obtenida según **Figura 2**) en *solvente-ES* libre de monómero,  $vb= 200mV/s$ . **ET: Pt alambre**



**Figura 7.** VC (ciclos 11 a 20) de película obtenida en solución con  $[P]= 3,76mM$  (obtenida según **Figura 2**) en *solvente-ES* libre de monómero,  $vb= 200mV/s$ . **ET: Pt alambre**



#### Conclusiones parciales

\*\* La película generada sobre un alambre de Pt presenta menos permeabilidad que la formada sobre un electrodo de Pt disco frente a las especies iónicas y moleculares presentes en el medio electrolítico, alcanzándose el equilibrio más lentamente al ser introducida en el *solvente-ES* en ausencia de monómero.

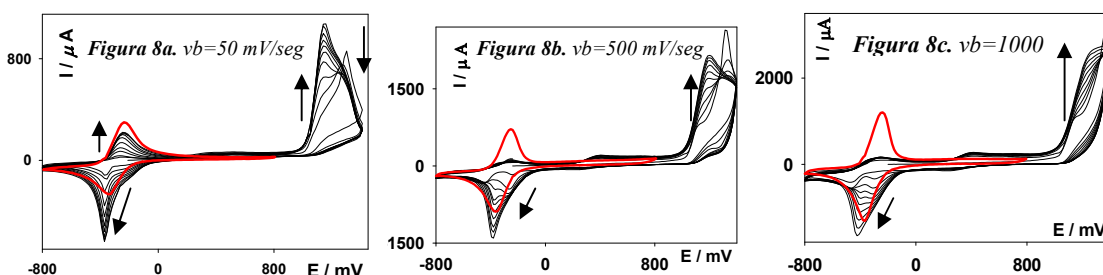
\*\* La película generada entre 0,00 y 1,40 V (**Figura 2**) muestra *VsCs* diferentes al ser comparados con los *VsCs* de la película generada entre los límites -0,80V y 1,40V (**Figura 1**). Sin embargo, el VC del electrodo modificado con la película medido en el *solvente-ES* en ausencia de monómero también presenta la cupla Q/HQ centrada a ca. -0,3V.

#### Formación de la película OpoX/ OP(trazas) a diferentes velocidades de barrido

La película se generó por ciclado continuo (10 ciclos) entre los límites de potencial -0,80 y +1,40 V, realizando el barrido de potencial a diferentes velocidades (50, 100, 200, 500 y 1000 mV/s) (**Figuras 8**)



**Figura 8. VC121122:** ET: Pt alambre-Formación **Opox/ OP**(trazas), VC 10 ciclos de oxidación-reducción entre los límites de potencial +1,40 V y -0,80V. [P]= 3,17mM en solvente-ES. Con trazo rojo se observa el 10<sup>mo</sup> ciclo de los VC obtenidos con ET: Pt /**OP-OPox** en solvente-ES sin P.



### Observaciones

- \*\* El Epico de crecimiento de la película polimérica es +1,15V a vb = 50mV/s ; +1,20 V a vb = 500 y ca. + 1,3V a vb = 1000mV/s, siendo muy agudos a 50mV/s, y terminando en forma aplastada y como una meseta a 1000mV/s.
- \*\* Los valores de Epico adjudicado a la cupla **Q/HQ** se modifican levemente.
- \*\* La intensidad de corriente de pico catódico aumenta con la velocidad de barrido.
- \*\* La cupla **Q/HQ** en solvente-ES libre de monómero es reversible.
- \*\* La película es estable en el sistema solvente-ES- sin monómero entre  $\pm 0.80V$

### Química de la película polimérica. Derivatización de los grupos carbonilo.

Durante 2011-2012 se informaron reacciones de derivatización características de grupos carbonilo que fueron ensayadas sobre el sólido depositado sobre el ánodo de Pt por **EPC** (Eapl = +1,40V) de una solución de **P** en **ACN-20M H<sub>2</sub>O**, en diferentes condiciones experimentales, una vez despegado de la superficie del ET. Se separó el sólido depositado sobre el electrodo y se practicaron reacciones de derivatización de grupos carbonilos. Con los tres reactivos ensayados (semicarbazida, 2,4-dinitrofenilhidracina, o-fenilendiamina) solo se pudo aislar la semicarbazona y se caracterizó por su espectro FTIR. No resultó posible aislar y caracterizar los derivados de las reacciones con los reactivos 2,4-dinitrofenilhidrazina y o-fenilendiamina.

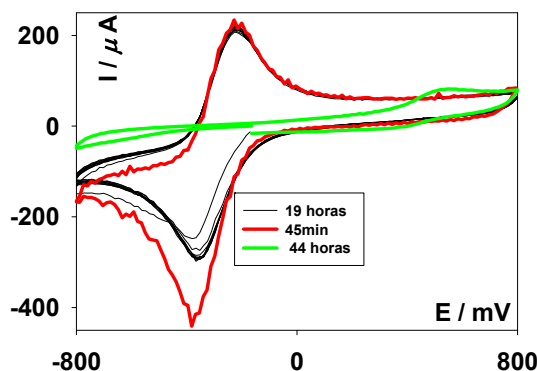
Sin embargo, cuando las reacciones de derivatización se llevaron a cabo sumergiendo en la solución reactiva el ET recubierto con la película depositada, y se dejó un cierto tiempo para que tenga lugar la reacción de derivatización de los grupos carbonilo, después de enjuagado el electrodo con agua, se observó por **VC** la disminución o desaparición de la cupla correspondiente al sistema **Q/HQ** cuando se emplearon los tres reactivos típicos de grupos carbonilo, mencionados arriba. Este comportamiento también avaló la existencia de grupos carbonilos libres en la película polimérica.

Para asegurar que sobre el ET alambre de Pt se generó el mismo material polimérico que sobre el ET Pt-disco en este período se realizaron experiencias de derivatización con 2,4-dinitrofenilhidracina.

#### *Derivatización del material polimérico depositado sobre el ET alambre de Pt con 2,4-dinitrofenilhidracina*

Se usó el electrodo (**Pt alambre**) cubierto con la película (generada en las condiciones de la **Figura 1**), el mismo se sumergió en solución de 2,4-dinitrofenilhidracina durante diferentes períodos de tiempo. Una vez retirado el electrodo cubierto con la película y enjuagado con agua se registró el **VC** en solvente-electrolito soporte (**Figura 9**).

**Figura 9.** VC en solvente- ES. (1VC121101)ET: Pt alambre/película OpoX/ OP(trazas) sumergida en solución de 2,4-dinitrofenilhidracina



#### *Conclusión parcial*

**\*\* La película reacciona con 2,4-DNFH, reactivo característico de carbonilos de aldehidos o cetonas.**

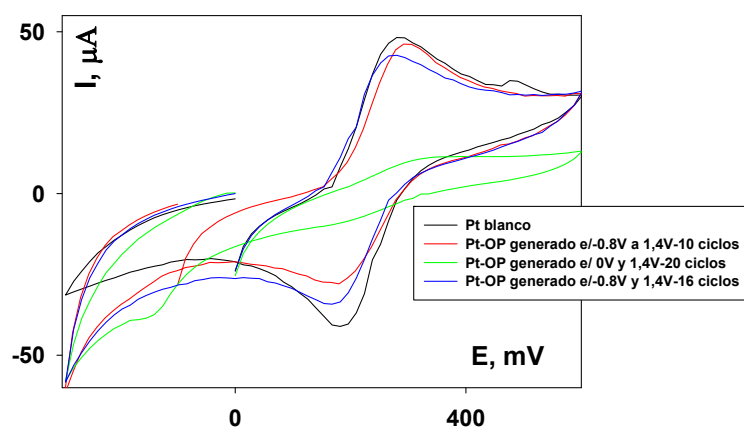
#### **Electrocatalisis con el electrodo modificado**

##### *Experimentos sobre electrocatalisis en la respuesta VC del par ferroceno-ferrocinio ( $Fc/Fc^+$ )*

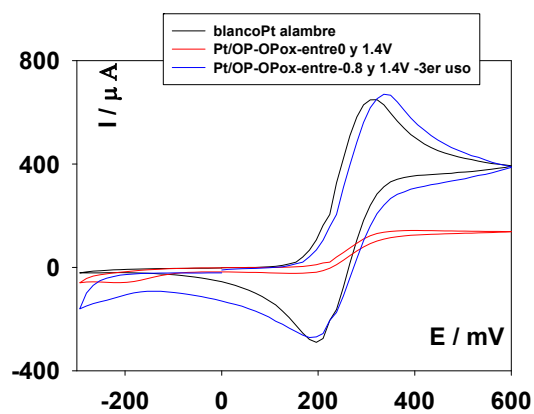
Se investigó la respuesta **VC** de los electrodos de Pt modificados con la película electrodepositada sumergidos en una disolución de ferroceno 3,4mM en *solvente-ES*. Las respuestas **VC** para Pt disco modificado con la película formada entre -0,8V y 1,4V (**Figuras 10 y 11**) muestran que los valores máximos de intensidad de corriente correspondiente a la cupla  $Fc^+/Fc$  no se ven prácticamente afectados al compararlos con la respuesta **VC** de la cupla  $Fc^+/Fc$  usando como ET Pt limpio. Este comportamiento no se modifica y es el mismo para las películas generadas por un número de ciclos diferente. Sin embargo, cuando las películas fueron formadas con el mismo número de ciclos ( $n^0$  ciclos= 10) pero entre 0,00 y +1,40V (**Figura 11**) se observa desaparición de los picos correspondientes a la cupla  $Fc^+/Fc$ . Este diferente comportamiento parece indicar distinta permeabilidad de las películas frente al par redox. Parece que los recubrimientos son menos

permeables a los iones  $Fc^+$  presentes en el medio cuando son creadas hasta un potencial de oxidación de +1,40V y posteriormente de reducción hasta 0,00V. Este tipo de película presentaría utilidad como protectora de metales frente al ataque de agentes agresivos.

**Figura 10.** Respuesta del electrodo de *Pt disco* modificado frente a la cupla  $Fc^+/Fc$ . [ferroceno]= 3,4mM, en solvente-electrolito soporte.  $v_b= 200\text{ mV/s}$  (VC130625-varios superpuestos). Se muestra el comportamiento de la película generada por ciclado continuo con un diferente número de ciclos.



**Figura 11.** Respuesta del electrodo de *Pt alambre* modificado frente a la cupla  $Fc^+/Fc$ . VC130628.[ferroceno]= 3,4mM, en solvente-electrolito soporte.  $v_b= 200\text{ mV/s}$



Estos resultados preliminares muestran una potencial aplicación como electrodo sensor para la película generada sobre Pt entre  $-0.8V$  y  $+1.40V$  (**Figura 9**) no siendo de utilidad como inhibidora de la corrosión. La película generada entre  $0,00V$  y  $1,40V$  podría en cambio ser útil como protectora o inhibidora de la corrosión.

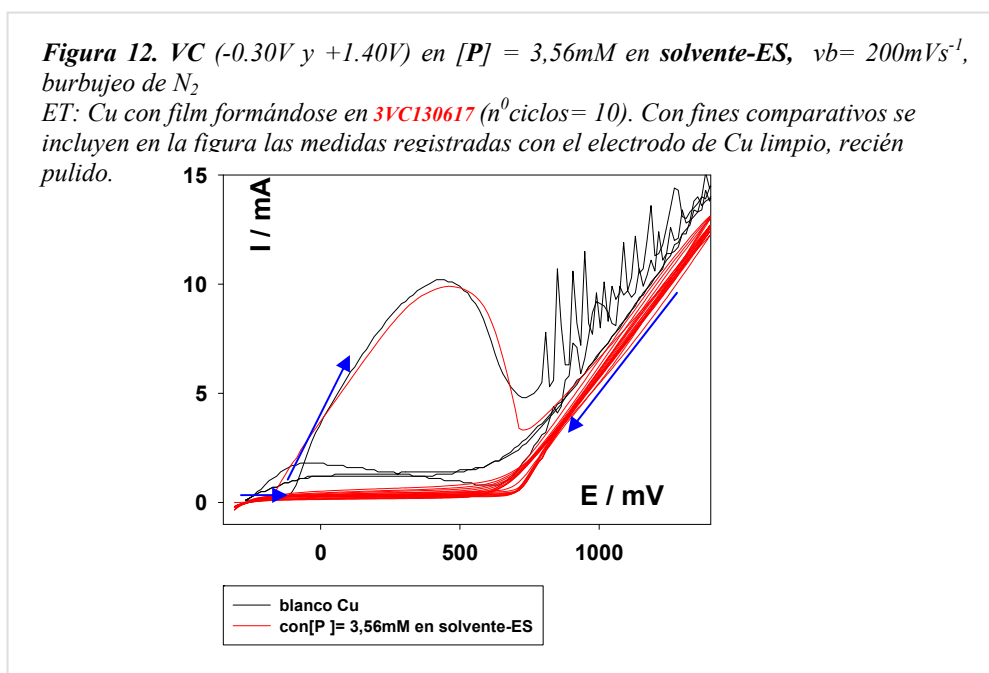
### ***Empleo de la película generada por electrooxidación parcial de P como protectora de metales frente a la corrosión: Protección de cobre***

El objetivo de esta parte de la investigación fue preparar una película *protectora de la corrosión* sobre un ánodo metálico de cobre<sup>15,16</sup>. Se llevaron a cabo las siguientes experiencias:

#### ***Primer experimento***

##### ***Formación de la película de OPox sobre Cu pulido en solución con P-solvente-ES***

Se ensayó la formación de la película de **Opox** sobre Cu pulido, siguiendo la metodología aplicada para el metal Pt. En la **Figura 12** se muestran las condiciones experimentales y los resultados medidos. Se comparan los *VsCs* para Cu en solución *solvente-ES-P* y para Cu en solución *solvente-ES* en ausencia de **P** (ensayo blanco).



#### ***Segundo experimento***

##### ***Comportamiento de Cu/OPox en solvente-ES libre de P***

El electrodo de Cu se retiró de la solución con **P**, se lavó con agua y se introdujo en otra solución de *solvente-ES*, sin **P**. El *VC* registrado resultó similar al medido para Cu limpio inmerso en el mismo *solvente-ES* (**Figura 12**).

### *Tercer experimento*

#### *Formación película OPox sobre Cu pulido en solución de P en solvente-ES- ácido oxálico*

Siguiendo un procedimiento tomado de la literatura<sup>10</sup> para el solvente agua se intentó formar la película polimérica oxidada en presencia de ácido oxálico, pero los resultados no fueron satisfactorios. Se planificó otro procedimiento que consiste en pasivar primero el metal y empleando el electrodo ya pasivado formar la película polimérica, pero recién se está comenzando a llevar a cabo la parte experimental.

#### *Observaciones parciales*

*\*\* La presencia de P en solución de solvente-ES altera sólo ligeramente el comportamiento VC de cobre. Tanto para el sistema Cu-solvente-ES en ausencia de P como para Cu-solvente-ES en presencia de P en el primer barrido anódico, el Cu comienza a oxidarse a ca. -0,2 V y en ca. 0,5 V comienza a pasivarse, pero a ca. 0,7V la corriente aumenta abruptamente como consecuencia de la ruptura de la película pasiva que se estaba generando sobre el metal. En el segundo barrido anódico el metal se encuentra pasivado y no se observa oxidación entre -0,2 y 0,5V, pero a ca. 0,7 V la intensidad de corriente aumenta abruptamente. En el segundo barrido anódico, la corriente en la zona ca. -0,2 hasta 0,7 V es ligeramente menor para el sistema en presencia de P. Es un hecho conocido<sup>11</sup> que la formación electroquímica de polímeros conductores sobre metales oxidable no resulta fácil. En general, estos metales se disuelven a potenciales menores que los correspondientes a la electrooxidación-polimerización del monómero.*

*\*\* Resulta necesario encontrar condiciones experimentales en las cuales ocurra la pasivación del metal en la zona de potenciales en la cual tiene lugar la electrooxidación-polimerización del monómero. Si bien la literatura informa posibilidades, no son aplicables directamente a nuestro sistema debido a que en nuestro caso, el monómero es insoluble en agua.*

### **4. Conclusiones generales**

La polimerización electroquímica de pireno (**P**) en solución de mezcla de solventes *ACN-agua* con *NaClO<sub>4</sub>* como electrolito soporte, se lleva a cabo exitosamente por oxidación anódica directa del monómero, tanto en ausencia de ácido como en presencia de 5%v/v de HClO<sub>4</sub> (ver Informe 2011-2012) sobre un ánodo de **Pt**. La electropolimerización se ha llevado a cabo por *EPC* o por *VC*-ciclado continuo. Si empleando cualquiera de las técnicas electroquímicas, la electrooxidación se lleva hasta el potencial límite +1,13 V (vs. ecs) el sólido depositado sobre el ánodo es principalmente oligopireno (**OP**) con trazas de impurezas de oligopireno oxidado (**OPox**). Si el límite de potencial anódico es +1,40 V (vs. ecs) el depósito sobre el ánodo está formado principalmente por **OPox** y contiene trazas de **OP**. No se lograron condiciones experimentales para obtener **OPox** libre de trazas de **OP**. Por otra parte, la preparación de **OP** libre de **OPox** por electrooxidación de **P** en solución está informada en la literatura (ver arriba: 1. Introducción), y no se intentó en este trabajo. El material polimérico preparado alcanzando ambos límites de potencial anódico es semiconductor. **OPox** es electroactivo y estable en *ACN-agua 20M-NaClO<sub>4</sub>*, en la ventana de potencial comprendida entre -1 y +1 V (vs. ecs), mientras que el **OP** no resulta electroactivo en esa zona de potenciales. En el anolito quedan 1,6- y 1,8- pirenodictonas (**PDs**) en solución. Los cambios de ES, pH, potencial

aplicado (Eapl) y concentración inicial de **P** no tienen efecto sobre rendimiento porcentual (R% ca. 6) de **PDs** en solución. La relación entre las **PDs** isómeras (1,6-/1,8-) es ca. 2,5. Si bien la síntesis de **PDs** por electrooxidación es un procedimiento ambientalmente benigno comparado con la oxidación química contaminante el R% de **PDs** es bajo.(ver Informe 2011-2012). La incorporación de funciones carbonilo (cetonas y/o quinonas) en el material polimérico (**Opox**) permite la transformación del material por reacciones de derivatización en otras funcionalidades con diferentes propiedades redox.

En el periodo ahora informado se realizaron nuevos experimentos que nos permitieron concluir que la película **Opox** podría ser usada como protectora de metales frente al ataque corrosivo, y aprovechando las funciones carbonílicas reactivas presentes en **Opox**, el electrodo modificado con ese material puede ser un potencial sensor de compuestos conteniendo en su estructura funciones químicas reactivas frente al grupo carbonilo.

Se está trabajando para demostrar que la película de **Opox** depositada sobre un metal lábil es capaz de protegerlo frente al ataque de especies corrosivas. Se comenzó a ensayar con el metal cobre, pero los resultados hasta ahora obtenidos no han sido satisfactorios. Debemos lograr que el metal lábil se encuentre en estado pasivo en la zona de potenciales en la cual se electrooxida el monómero y electropolimeriza. Para pasivar el cobre en la zona de potenciales que nos interesan para la electropolimerización de pireno, necesitamos trabajar en medio ligeramente ácido y en presencia de un compuesto que forme con los iones cobre un aducto insoluble en el medio electrolítico.

## 5. Referencias

1. E.L. Svartman, W. Reategui Romero, E. J. Vasini, J. A. Caram, M. V. Mirífico. 9th CLAFQO. 9a Conferencia Latinoamericana de Físico-Química Orgánica. 9th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry: *Pyrene electrochemistry in MeCN-water solvent mixtures*. September 30 - October 5, 2007 Córdoba, Argentina.
2. Alexander Fatiadi; *J. of Chromatography*, 20 (1965) 319-324.
3. E.L. Svartman, E. J. Vasini, J. A. Caram and M. V. Mirífico. XXVII Congreso Argentino de Química. *Electrosíntesis de pirenoquinonas*. 17 al 19 de Septiembre de 2008. Tucumán – Argentina.
4. Esther Lea Svartman, María Virginia Mirífico. XVII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. *En camino hacia una síntesis limpia de pireno cetonas*. 3 al 6 de mayo de 2011. Córdoba. Argentina.
5. E.L. Svartman, G. Petroselli, R. Erra-Basells, J.A.Caram, M.V. Mirífico. XVII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. *Formación electroquímica de un polímero fluorescente y activo química y electroquímicamente*. 3 al 6 de mayo de 2011. Córdoba. Argentina.
6. D. S. McKinney y J. P. Fugassi, *U.S. Pat.* 2, 961, 384 (1960),
7. Rocío Lapuente Aragón. *Tesis, Oct 2000*: Estudio voltamétrico y espectroscópico de los polímeros creados por oxidación electroquímica de fenol sobre electrodos metálicos.
8. Gewu Lu, Liangti Qu, Gaoquan Shi. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 340–346

9. Gewu Lu, Gaoquan Shi; *J. Electroanal. Chem.* 586, 154-60 (2006).
10. Baoyang Lu, Jingkun Xu\*, Changli Fan, Fengxing Jiang, Huaming Miao Jiangxi Key. *Electrochimica Acta* 54 (2008) 334–340.
11. R. J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.* 64, 76 (1986) Handbook of Chemistry and Physics, 60 edition 1979-1980.
12. Handbook of Chemistry and Physics, 60 edition 1979-1980
13. E. L. Svartman, A. A. Muñoz, M. V. Mirífico. XXVI Congreso Argentino de Química. *Electrooxidación parcial de azafenantrenos*. 13-15 de Setiembre de 2006. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. San Luis. Argentina.
14. M. V. Mirífico, E. L. Svartman, J. A. Caram and E. J. Vasini. *Partial electrooxidation of nitrogenated heterocycles. Novel synthesis of 1,10-phenanthroline- 5,6-quinone by electrooxidation of 1,10-phenanthroline*. *J. Electroanal. Chem.* 566, 7-12 (2004).
15. T. Tuken, B. YazNcN, M. Erbil. The use of polyindole for prevention of copper corrosion, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4802 – 4809.)
16. G. Mengoli and M.M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 643c (1987).

**Anexo I**

**Tabla 1. Resultado del estudio de sublimación del sólido depositado sobre la malla de Pt en EPC a Eapl = +1,40V. Análisis por HPLC-MS-DAD de las distintas fracciones.**

MUESTRA	METODO HPLC	FRAGMENTACION	tiempo de retención (tr) fragmentos (m/z) compuesto asignado	tiempo de retención (tr) y bandas UV compuesto asignado
P01- 100C en acetona	20120418	API-ES POS-Frag 100	tr =17min m/z= 372 m/z= 404 ; PM = 402 (M+2) dipireno tr = 23min m/z= 371; 372	tr =17min sin bandas  tr = 23 min sin bandas
P11-100C en acetona.	20120614	API-ES-Neg-frag150	tr =18,68; 19,83; 26,64min m/z = 283; 339;595	tr =18,6; 25;6 min 230 nm; 280 nm tr = 19,83min el espectro uv coincide con el de dipireno u oligopireno Pireno
P03 158-178 en acetona	20120418	API-ES POS-Frag 60	tr = 26 min no se destacan iones	tr = 26 min sin bandas
		API-ES-Neg-frag150	tr = 26 min no se destacan iones	
P02 170-180 en acetona	20120418	API-ES-Pos-frag100	tr = 26min no se destacan iones	tr = 26 min sin bandas
P06 210-218 en acetona2	20120418	API-ES-Pos-frag100	no se destacan iones	tr = 26 min dipireno u oligopireno el espectro uv coincide con el de dipireno u oligopireno
P07 210-218 en THF	20120418	API-ES POS-Frag 100	tr = 21min polimero separado por m/z = 44 unidades	tr = 21min espectro uv presenta un máx a 282nm tr = 23,8; espectro uv presenta un máx a 450nm 24,5min espectro uv coincide con el dipireno u oligopireno
P08 210-240 en THF	20120418			tr = 22min dipireno u oligopireno el espectro uv coincide con el de dipireno u oligopireno
P14 210-240 en acetona	20120418	API-ES POS-Frag 100	13,6; 14,8 min m/z: 233 Pirenodiona	tr: 13,6 min uv con banda ancha a 430 nm. tr: 20 min; Pireno espectro uv coincide con uv de pireno tr: 22min dipireno u oligopireno con grupo carbonilo uv presenta las bandas de pireno y una banda a 450nm adjudicada a grupo carbonilo tr: 31min dipireno espectro uv coincide con



				el de dipireno u oligopireno
P09 330-360 en acetona	20120418	API-ES POS-Frag 100	tr = 16,8 min m/z= 404 ; PM=402 (M+2) dipireno	sin bandas
P11 330-360-THF	20120418	API-ES POS-Frag 100	tr = 20 min polimero separado por m/z = 44 unidades	tr = 20 min Pireno espectro uv coincide con el de pireno
P12 330-360-en acetona2	20120418	API-ES POS-Frag 60	tr = 16 min m/z = 404 ; PM=402 (M+2) dipireno	tr = 20 min Pireno tr = 22 min dipireno u oligopireno con grupo carbonilo uv presenta las bandas de pireno y una banda a 450nm adjudicada a grupo carbonilo
P12uv-330C-acet	20120614	API-ES-Pos-frag100		tr = 19,259 min 230; 280 nm tr = 19,2; 21 min 290 nm
P13 330-360-en acetona2	20120418	API-ES POS-Frag 200	tr = 31,8min m/z: 402; 403 dipireno	
P15 residuo sin sublimar en THF	20120418		tr = 19,8m m/z: 179 (M= 178) m/z: 356 (2M) y MS= polimero separado por m/z= 44 unidades tr = 20,3min m/z: 179 (M= 178)	tr = 22,2 m dipireno u oligopireno con grupo carbonilo espectro uv coincide con el de dipireno u oligopireno
P00-residuo sin subl sin columna	20120614	-API-ES POS-Frag 100	tr = 0,323; 0,4min m/z: 235, 672(P3O4) tripireno con cuatro grupos carbonilo	no se registró UV ya que no se separaron los compuestos
P01-residuo sin subl sin columna	20120614	API-ES-frag250	tr = 0,658; 0,794 min m/z: 219, 672(P3O4) tripireno con cuatro grupos carbonilo	no se registró UV ya que no se separaron los compuestos
P02-residuo sin subl sin columna	20120614	API-ES-frag350	tr = 0,674min m/z: 672(P3O4) tripireno con cuatro grupos carbonilo	no se registró UV ya que no se separaron los compuestos
P03-residuo sin subl sin columna	20120614	APCI--frag150	tr = 0,643min m/z: 219, 672(P3O4) tripireno con cuatro grupos carbonilo  tr = 0,814m m/z: 219 + polimero? se observa la masa 219 y un ramillete de picos que corresponden a un polimero	no se registró UV ya que no se separaron los compuestos
P05-residuo sin subl sin columna	20120614	APCI--frag350	tr = 0,415min m/z: 219 + polimero? se observa la masa 219 y un	no se registró UV ya que no se separaron los compuestos

			<i>ramillete de picos que corresponden a un polímero</i>	
<b>P06-residuo sin subl sin columna</b>	<b>20120614</b>	<b>APCI--frag250</b>	<b>tr = 0,301min</b> m/z: 219; 607	<i>no se registró UV ya que no se separaron los compuestos</i>
<b>P08-residuo sin subl sin columna</b>	<b>20120614</b>	<b>APCI--Neg-frag200</b>	<b>tr = 0,353; 0,49min</b> numerosos fragmentos	<i>no se registró UV ya que no se separaron los compuestos</i>
<b>P09-residuo sin subl sin columna</b>	<b>20120614</b>	<b>APCI--Neg-frag100</b> <b>API-ES-Neg-frag200</b>	<b>tr = 0,33; 0,48min</b> m/z: 219; 233, otros picos de menor intensidad pirenodiona	<i>no se registró UV ya que no se separaron los compuestos</i>
<b>P10-residuo sin subl</b>	<b>20120614</b>	<b>API-ES-Neg-frag200</b>	<b>tr = 0,3min; 0,4min</b> m/z: 219; 233, otros picos de menor intensidad pirenodiona	<i>no se registró UV ya que no se separaron los compuestos</i>

### 1) Producción científico-académica en el período

**A.- Divulgación de los resultados** (libros, capítulos de libros, revistas, producciones artísticas, difusión en congresos, conferencias, trabajos en preparación)

**B.-Transferencias de los resultados** (contrato/convenio, registro de propiedad, informes, memorias)

**C.-Otras actividades relacionadas al Proyecto.**

C1) Encargada de pedido de presupuestos, de compras y de logística de insumos de librería y de laboratorio, necesarios para la realización de los trabajos.

C2) Encargada del uso y mantenimiento de cromatógrafo gaseoso con detector de masas CG-MS Clarus 500/560D. El mismo es para uso interno del grupo de trabajo, para colaboración con otros investigadores de INIFTA y para servicios a terceros con la Industria y con otras Unidades Académicas.

C3) Tareas en conjunto con otros grupos de investigación.

C3i) Determinaciones estructurales por difracción de rayos X (Dr. O. Piro, Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP.

C3ii) Dra. Rosa Erra-Balsells. CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Estudios MALDI-TOF.

C3iii) Colaboración con el proyecto PICT 200 1219 (tit. Dr. Saparrat). Estudio de la factibilidad de llevar a cabo el análisis de los monómeros de lignina de un helecho autóctono del norte argentino

**D.-Colaboración en otras tareas del grupo de trabajo**

D1) CG-MS Clarus 500-560D: se encuentra no operativo desde abril de 2013. Motivo: daño en la interfase existente entre el cromatógrafo de gases y la PC.

#### D2) Tareas generales

Mantenimiento de equipos (balanza analítica, cromatógrafo de media presión, agitador ultrasónico entre otros), colaboración ocasional en otras líneas de investigación del grupo de trabajo (registro de espectros IR, UV-Vis, espectros de fluorescencia); medidas usando la técnica de voltamperometría cíclica; purificación de solventes, reactivos y drogas auxiliares; determinación de p.f.; etc).

Colaboración en el uso de HPLC Agilent 1100 series con detector Agilent LC/MSD VL y análisis e interpretación de resultados de los experimentos realizados con los becarios: Jaime Fernando Martínez Suárez (isatina-indigo), Nelson Rodríguez Arroyo (bromopireno, tiadiazoles) y Mauro Banera (tiadiazol nitrado)

### **8.1-PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, etc.**

### **8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, etc.**

### **8.3. ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS.**

Avances en la caracterización de la película generada por electrooxidación de pireno en solución de solvente orgánico-agua. Esther L. Svartman, José A. Caram, María V. Mirífico\*. XXIX Congreso Argentino de Química. 3-5 de octubre de 2012. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. Trabajo (5 páginas). Congreso nacional, con referato.

## **9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.**

### **INDICE**

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO: 8/12-8/13.....	pag. 2
B) COLABORACIÓN EN OTRAS TAREAS DEL GRUPO DE TRABAJO.....	pag 18
8.1-PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, etc.....	pag 19
8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO.....	pag 19
8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS.....	pag 19