

INFORME PERIODO 2011-2012

1. APELLIDO: Svartman

NOMBRES: Esther Lea

TITULOS: Dra en Ciencias Químicas. Orientación Química Orgánica

E-mail: 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.

- *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.

- *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.

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: Calle 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: 8/2011-8/2012

Tema: ELECTROOXIDACION PARCIAL DE PIRENO

1. Introducción

La obtención de pirenocetonas (**PDs**) por electrooxidación a potencial constante y controlado (EPC) de pireno (**P**) en solventes mezcla acetonitrilo-agua (ACN-H₂O) de variadas composiciones, sobre un ánodo de Pt, fue realizada con la intención de sustituir los métodos químicos de oxidación que son más contaminantes^{1,2}. 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^{3,4}. Sin embargo, el rendimiento de éstas fue bajo y la mayor cantidad de **P** formó un depósito que quedó adherido sobre el ánodo⁵.

En el período 8/2011 a 8/2012 continué con la caracterización del sólido depositado sobre el ánodo. Se seleccionaron para ello los sólidos obtenidos a los potenciales de trabajo +1,13 y +1,40V vs. ecs (por ciclado continuo o por EPC). Ambos potenciales de oxidación conducen a resultados nuevos e interesantes. A +1,40V el sólido polimérico obtenido se encuentra oxidado, su estructura presenta grupos oxhidrilos y carbonilos. Según nuestro buen saber y entender no existen informados en la literatura polímeros derivados de P (polipirenos) que contengan funciones oxigenadas. Al potencial +1,13 V se forma un material polimérico que en su composición no contiene oxígeno. Sin bien en la literatura existe información relacionada con la formación de polipireno 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 acuoso.

Se midieron y analizaron nuevos espectros MALDI TOF, se determinaron la densidad aparente y la conductividad eléctrica, se continuó con estudios voltamétricos de los sólidos en cuestión (electroformación y electroestabilidad en diferentes medios), se practicaron reacciones químicas de derivatización y los derivados funcionalizados se caracterizaron por FTIR y/o VC.

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: 148-148,5 °C; PF^{lit}⁶: 150 °C).

EPC: Se empleó una celda de dos compartimientos en forma de H, con anolito y catolito separados por un disco de microfibra de vidrio (Whatman 1,2µm^{1,7}). 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 0,32 M NaClO₄. La [**P**]₀ fue aprox 3,5mM. El potencial aplicado fue de +1,13 y +1.40V vs ecs. Las electrólisis se dieron por terminadas cuando se consumió todo el **P** (CCF) en el anolito.

VC: se empleó una celda de vidrio Pyrex de un compartimiento, como ET un disco de Pt encapsulado en teflón, como CE una chapa de Pt, y como ER el ecs. El electrodo disco de Pt se pulió con alúmina ($0,5\mu\text{m}$), lavó con agua y con ultrasonido, inmediatamente antes de cada experiencia.

MALDI-TOF : se realizó en colaboración con las Dras. Erra Balsells y Gabriela Petroselli-UBA. Se utilizaron soluciones de los sólidos en el solvente tetrahidrofurano (THF).

Densidad aparente (δ) y conductividad eléctrica (σ): δ se midió colocando una masa (m , ca. 2 mg) del polvo dentro de un tubo capilar (diám. int. 1,14mm) de vidrio. Se golpeó la base del tubo sobre la mesada hasta alcanzar una altura del polvo constante que se midió. Se calculó $\delta [\text{g}/\text{cm}^3] = m / V$.

En la **Figura 1** se muestra el esquema del dispositivo utilizado para medir σ . Muestra: ca. 10 mg de material pulverizado. Presión aplicada $5 \times 10^{-3} \text{ Kg}/\text{cm}^2$. La resistencia ($R = V/I$) se determinó utilizando el método pulsante del equipo Arbin BT2000⁸. Con los valores para R calculados y δ medida experimentalmente se evaluó $\sigma [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] = \delta \times \text{área} / R \times m$.

El dispositivo utilizado para realizar la medición de σ (**Figura 1**) consiste en un tubo de teflón de paredes gruesas ($0,785 \text{ cm}^2$) fijado verticalmente. Uno de los extremos está cerrado por un pistón (tornillo de cabeza plana) fijo. Una cantidad pesada de polvo de oligopireno (m_1) previamente mortereado, se agrega sobre el extremo superior, esta cantidad de polvo agregada permite obtener una capa muy fina, que asegura el contacto entre las partículas y con el colector de corriente. Se cierra el cilindro con otro pistón o tornillo de cabeza plana el cual tiene movimiento y permite aplicar una presión constante e igual al peso del tornillo superior en todas las medidas.

Todos los contactos eléctricos de este dispositivo tienen un delgado recubrimiento de oro, que disminuye la resistencia del sistema de tal forma que no influya sobre la medida.

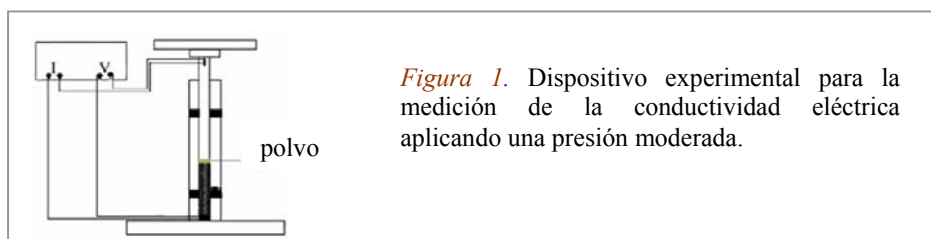


Figura 1. Dispositivo experimental para la medición de la conductividad eléctrica aplicando una presión moderada.

Solvente y electrolito soporte (ES) utilizados en las EPC y en las VC

ACN-20 M H_2O - NaClO_4

ACN nominalmente seco ($[\text{H}_2\text{O}]$ promedio ca. 100 ppm, por Karl-Fischer) – NaClO_4

Aislamiento y caracterización de los productos de reacción depositados sobre el ánodo

En nuestros trabajos previos los componentes del sólido electrogenerado (EPC) disuelto en benceno se separaron por MPLC y eluyendo con solvente mezcla CCl_4 -EtAcO en variadas relaciones. 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 literatura⁹ y al menos otros tres compuestos anaranjado pardos. 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 $1720-1730\text{ cm}^{-1}$, atribuible a carbonilo, además de señales de C-H alifático ($2950, 2920, 2850\text{ cm}^{-1}$). Sus espectros UV-Vis presentaron una banda a 460 nm , asignable a la transición $\pi-\pi^*$ en carbonilos. En consecuencia se consideró que las fracciones coloreadas contenían **OP** oxidados (**OPox**) diferentes. Según nuestro conocimiento los **OPox** no están informados en la literatura.

1) Estudios MALDI TOF y determinación de conductividad eléctrica y densidad aparente: el electrodo ánodo, malla de Pt, se lavó con agua para eliminar NaClO_4 y la película depositada se desprendió y solubilizó sumergiéndola en tetrahidrofurano (THF) y con ayuda de ultrasonido. Se eliminó el solvente THF, y el sólido residual, se secó a presión reducida, a 40°C , hasta peso constante.

2) Ensayos sobre la reactividad química de los sólidos OPox: el ánodo malla de Pt se lavó con agua para eliminar NaClO_4 y la película depositada se desprendió sumergiéndolo en acetona y con ayuda de ultrasonido. Se obtuvieron dos fracciones una soluble en acetona y otra insoluble. Se trabajó con la fracción soluble en acetona.

3) Sublimación fraccionada del OP-OPox obtenido al $E_{\text{apl}} = +1,4\text{V}$: Se trabajó con una muestra de $42,7\text{ mg}$ de **OP/OPox**. Se separaron varias fracciones a 1 mm Hg : 74°C (sólido blanco soluble en acetona), 100°C (sólido blanco soluble en acetona), $140-180^\circ\text{C}$ (sólido amarillo soluble en acetona), $210-240^\circ\text{C}$ (primero: sólido amarillo soluble en acetona y luego sólido fluorescente azul soluble en THF), $300-360^\circ\text{C}$ (primero: sólido amarillo mostaza soluble en acetona y luego sólido fluorescente azul soluble en THF). Quedó un residuo soluble en THF ($21,7\text{mg}$). Cada una de las fracciones se analizó mediante HPLC-MS-UV. Se está realizando el análisis y la interpretación de los espectros de masa registrados. Se discuten los resultados parciales obtenidos.

Reactividad química de OPox

Con semicarbazida¹⁰: A $11,4\text{ mg}$ de sólido depositado sobre el ánodo, a $E_{\text{apl}} = +1,40\text{V}$, fracción soluble en acetona, se le agregó solución saturada de semicarbazida.HCl y se calentó a ebullición. Se separó la solución color fucsia dejando el sólido sin reaccionar depositado en el tubo de ensayo. Se dejó la solución en reposo a temperatura ambiente y luego en heladera. Cristalizó un sólido de color oscuro que se lavó con agua y se secó a presión reducida, a 40°C (4 mg). El sólido seco se caracterizó por FTIR.

Con o-fenilendiamina¹⁰: 10 mg de sólido depositado sobre el ánodo de Pt a $E_{\text{apl}} = +1,40\text{ V}$ se solubilizaron parcialmente en etanol caliente. Se retiró la solución sobrenadante y se le agregaron cristales de o-fenilendiamina. No se observó cambio de coloración ni formación de precipitado.

Con 2,4-dinitrofenilhidrazina¹⁰: 10 mg de sólido depositado sobre el ánodo de Pt a $E_{\text{apl}} = +1,40\text{ V}$ se agregaron a 5 ml de reactivo (2,4-DNFH). Se calentó a ebullición en baño de agua durante 15 min . Se dejó enfriar. No se observó visualmente ningún cambio. Se agitó la suspensión y se dejó 10 min . No se observó cambio de coloración ni formación de precipitado.

Espectroscopía MALDI TOF

Sólido depositado sobre el ánodo de Pt, aplicando el potencial $E_{\text{apl}} = +1,13\text{V}$

En las Figuras 2 y 3 se observan dos de los espectros MALDI TOF LP. En la Figura 4 se muestra un espectro MALDI TOF LN 44% correspondiente a la misma muestra.

Figura 2. MALDI TOF medido sin matriz LP 37 % (intensidad umbral)

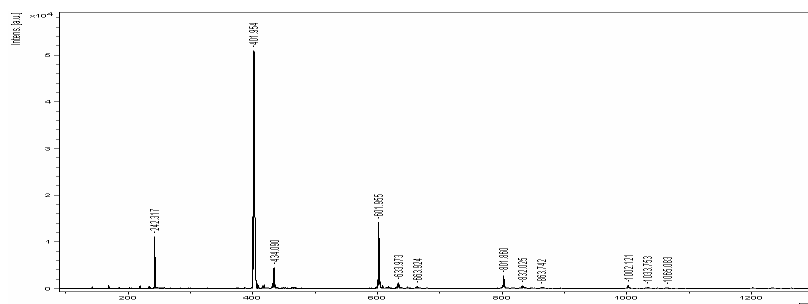


Figura 3. MALDI TOF medido sin matriz LP 44%. Ampliación entre 590 y 1500.

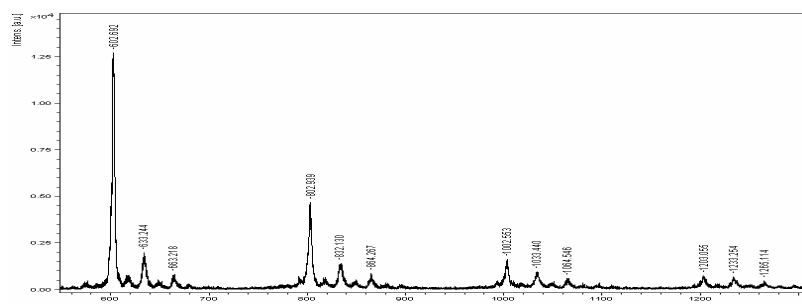
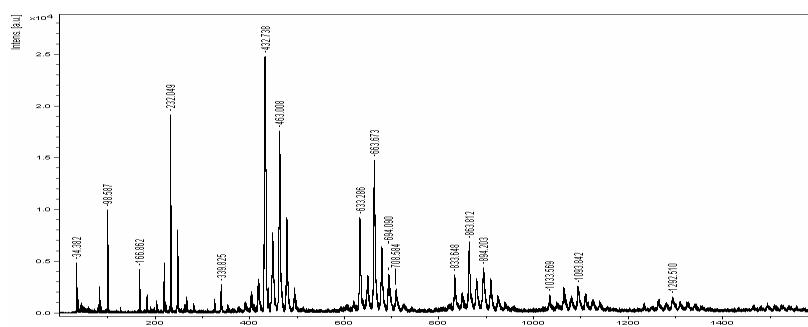


Figura 4. MALDI TOF medido sin matriz LN 44%



En el modo positivo (Figura 3) se observan, a partir de $m/z = 202$, y separados por $m/z = 200$ unidades, oligómeros hasta valores de $m/z = 1202$. Similar resultado se obtiene aun sin el agregado de matriz (Figura 2).

En el modo negativo (Figura 4) se observa claramente el conjunto de señales con distancias entre ellas que corresponderían a uno y dos átomos de oxígeno. O sea, para cada oligómero (dímero, trímero,

tetrámero, etc.) está presente la familia de los oxidados (u oxigenados). También se distinguen algunas de estas señales ($m/z = + 32$) en modo lineal positivo, pero que se vean tan bien en modo negativo estaría indicando que las formas oxidadas son debidas (al menos algunas) a grupos HO, ya que $m/z = [M-H]$ sería el responsable de cada señal que se observa, o la introducción de oxígeno genera funciones que estabilizan marcadamente la carga negativa que queda al perder un protón.

Conclusiones parciales: en las muestras obtenidas por electrooxidación a $E_{apl} = +1,13V$ se encuentran depositados sobre el ánodo, OPs de 2, 3, 4, 5 y 6 unidades repetidas de P, OPs conteniendo en su composición dos átomos de oxígeno, y OPs de 3, 4 y 6 unidades repetidas de P y OPs con 4 átomos de oxígeno de 3, 4 y 6 unidades de P.

Sólido depositado sobre el ánodo de Pt, aplicando el potencial $E_{apl} = +1,40V$.

En este estudio, resultaron particularmente interesantes y de mayor utilidad los datos obtenidos en modo lineal negativo (LN) ya que en modo lineal positivo (LP) los espectros resultaron iguales a los de pireno comercial usado como control tal como se explica a continuación.

En las Figuras 5 y 6 se observan dos de los espectros MALDI TOF (LP) de P comercial y de la muestra bajo investigación. En la Figura 7 se comparan espectros Laser Desorption Ionization (LDI) y MALDI LN para la muestra estudiada y pireno comercial.

Figura 5. LDI pireno LP 63%

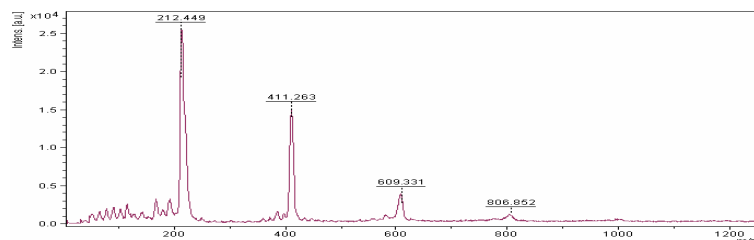
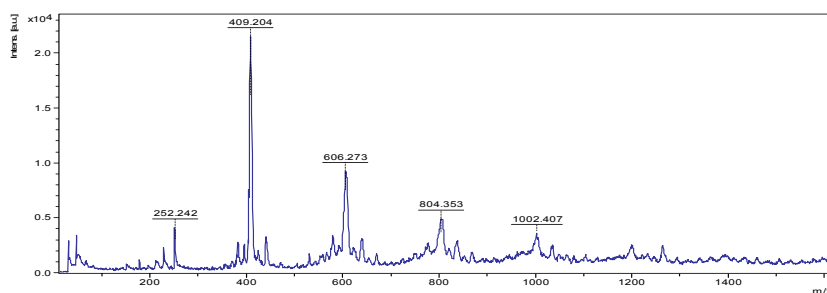


Figura 6. LDI Muestra LP 52%



a) Modo iónico positivo

LDI-MS: Debido a que el P absorbe energía de longitud de onda $\lambda = 355$ nm, es posible registrar espectros de masa (EM) sin el agregado de una matriz. En ese caso, la técnica se denomina *Laser Desorption Ionization* (LDI) en lugar de MALDI.

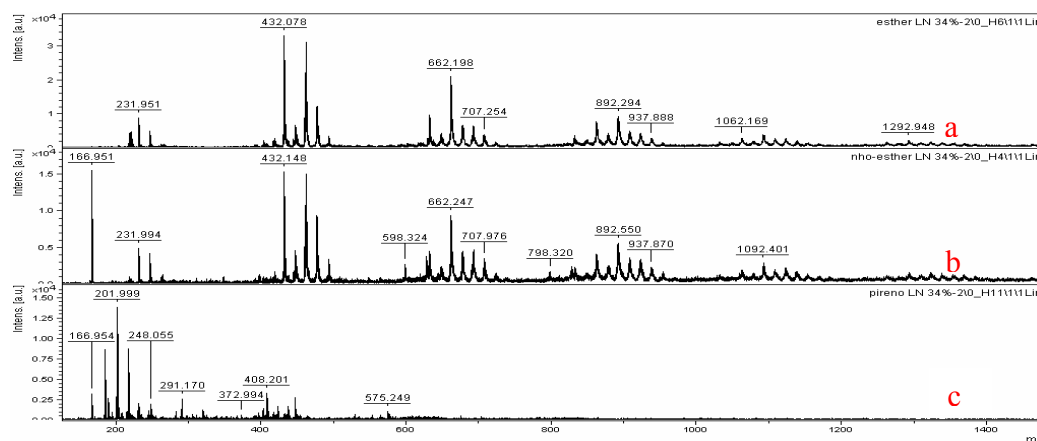
Análisis de Figuras 5 y 6: En modo iónico positivo (LDI-LP) no se observan diferencias significativas entre el espectro control (Figura 5: se sembró pireno comercial) y la muestra estudiada (Figura 6). Por lo tanto no se puede concluir que las señales observadas correspondan a especies presentes en la muestra.

Las señales presentes en el espectro de **P** comercial corresponden a aductos (múltiplos de $m/z = 202$), que se generan como consecuencia de la medida.

Los pesos moleculares PM: 409, 606, 804 y 1002, que aparecen en lugar de los esperados 402, 602, 802, 1002 (adjudicados a di, tri, tetra, pentapireno) son *clusters* de **P** (se ven también con el **P** comercial). Cuando se forman *clusters* no hay una estructura química definida ya que no se sabe si son moléculas enteras agregadas entre sí o moléculas enteras y fragmentos de otras agregadas.

b) Modo iónico negativo

Figura 7. a) LDI de Muestra; b)MALDI de muestra; c)LDI de pireno comercial. LN



Se observan diferencias significativas entre los espectros de la muestra y del pireno comercial (Figura7).

Comparando los espectros con matriz (Figura 8) y sin matriz (Figura 9) (MALDI y LDI, respectivamente) no se observan diferencias significativas, indicando que el polímero aún conserva ciertas propiedades características del pireno (absorbe a $\lambda = 355$ nm)

Figura 8. MALDI (matriz: nHo) Muestra LN 34%

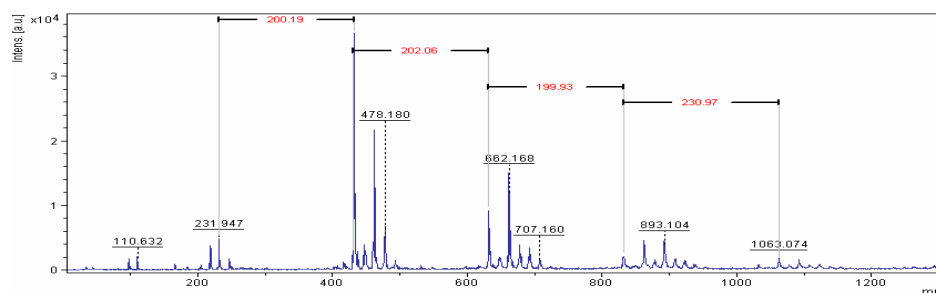
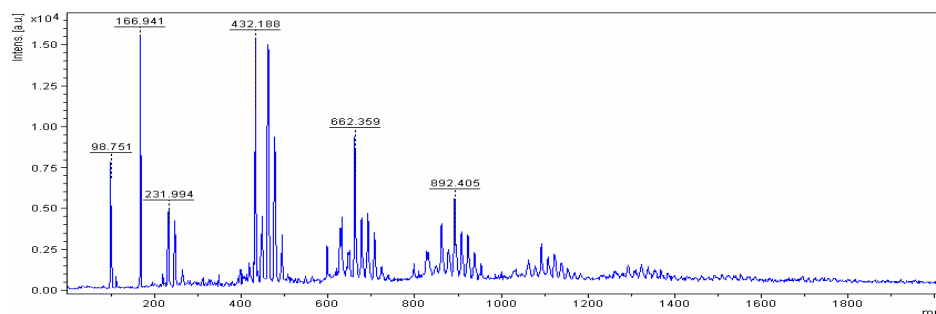


Figura 9. LDI LN 28%



La siguiente **Tabla 1** resume los compuestos obtenidos en los sólidos depositados sobre el ánodo por electrooxidación a $E_{apl} = +1,40V$. En la misma 2M-4, 3M-8, 4M-12, 5M-16, indican que el valor m/z detectado corresponde a múltiplos del peso molecular del monómero (P) menos el número de átomos de H que se perdieron al formarse el oligómero.

Tabla 1. Composición del sólido depositado sobre el ánodo por electrooxidación a $E_{apl} = +1,40V$

| | 0 O | +1 O | +2 O | +3 O | +4 O | +5 O | +6 O | +7 O | +8 O | +9 O | +10 O |
|--------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| M | --- | 218 | 234 | 250 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2M-4 | 404 | 417 | 432 | 448 | 464 | 478 | 496 | --- | --- | --- | --- |
| 3M-8 | --- | --- | 632 | 648 | 664 | 680 | 696 | 708 | 724 | --- | --- |
| 4M-12 | --- | --- | 832 | 848 | 864 | 880 | 894 | 906 | 922 | 938 | 953 |
| 5M-16 | --- | --- | 1032 | 1049 | 1062 | 1078 | 1092 | 1078 | 1122 | 1139 | 1154 |
| 6M | --- | --- | 1233 | 1249 | 1262 | 1278 | 1292 | 1309 | 1323 | 1338 | 1355 |

Si bien la Espectrometría de Masas (EM) no es una técnica adecuada para cuantificaciones absolutas, cuando no se puede cuantificar por otra vía se acepta la cuantificación relativa en mezclas de varios componentes. O sea, se acepta que la comparación de las intensidades de las señales provee una idea de la relación de concentraciones en la mezcla. Esto se aproxima bastante a la realidad cuando los componentes de la mezcla pertenecen a la misma familia de compuestos (grupos funcionales del mismo tipo). Este es el caso de los **OPs** (mayoritarios en las muestras obtenidas a $E_{apl} = +1,13V$) y de los **OPoxs** (mayoritarios en las

muestras preparadas al potencial $E_{apl} = +1,40V$, donde, en todos los espectros MALDI TOF se observa como mayoritario el pico $m/z = 402$ a $E_{apl} = +1,13 V$ y $m/z = 432$ a $E_{apl} = +1,40 V$, y además, en forma decreciente, se observa la intensidad de las señales a medida que aumenta el peso molecular de los demás oligómeros.

3. Resultados y discusión

Densidad aparente (Tap density) y conductividad eléctrica

En la **Tabla 2** se presentan los valores de la densidad aparente y conductividad eléctrica de dos polvos sintetizados, **OP** ($E_{apl} = +1,13V$) y **OPox** ($E_{apl} = +1,40V$).

Tabla 2. Densidad aparente a $20\text{ }^{\circ}C$ y conductividad eléctrica de los sólidos electrosintetizados

| sólido depositado | densidad (g/cm^3) | conductividad eléctrica ($\Omega.cm$) ⁻¹ |
|-------------------|-----------------------|---|
| OP | 0,356 | $4,37.10^{-4}$ |
| OPox | 0,511 | $3,49.10^{-4}$ |

Conclusiones parciales: La conductividad eléctrica de los polímeros despegados del electrodo ($\sigma \approx 10^{-4}(\Omega cm)^{-1}$) corresponde a sólidos considerados semiconductores⁸. Los polímeros electrogenerados en nuestra investigación podrían ser empleados como otros semiconductores orgánicos en el ámbito de la optoelectrónica como diodos orgánicos emisores de luz (OLED) con los energía solar, transistores de efecto de campo o FET, ventanas inteligentes que se oscurecen cuando hay demasiado sol, y papel electrónico.

Estudio por VC de la película generada a +1,4V en medios nominalmente seco y acuoso

En el informe anterior se presentaron algunos voltamperogramas cíclicos medidos en diferentes condiciones experimentales (solventes y potenciales de oxidación), en los cuales se observó el crecimiento de la película del polímero **OP/OPox** sobre el electrodo de trabajo. En este período se continuó investigando por VC la formación de las películas depositadas sobre el ánodo de Pt en medio anhidro (ACN nominalmente seco), acuoso (ACN-20M agua) y acuoso ácido (ACN-20M agua-5%v/v $HClO_4$) a fin de estudiar (VC) la estabilidad de las mismas frente a la electrooxidación y electroreducción en medios anhidro y acuoso.

I) Formación de la película mediante ciclaciones sucesivas

Figura 10. Formación de **OP/OPox** sobre Pt pulido mediante VC, nro. de ciclos = 10, $v_b = 200\text{ mV/s}$. Solución: $[P] = 3,17\text{ mM}$ en ACN-0,2M $NaClO_4$ (nominalmente seco).

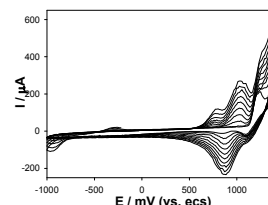
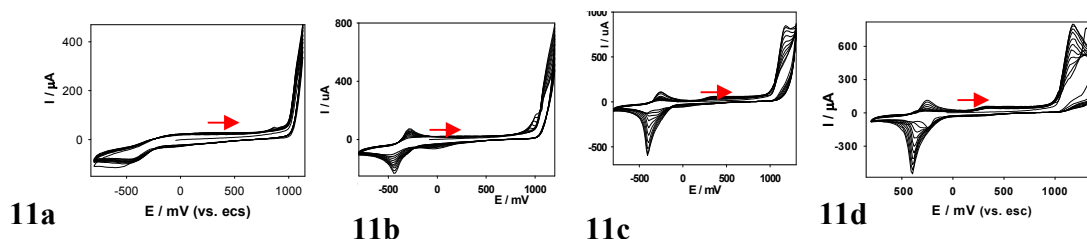


Figura 11. Formación **OP/OPox** sobre Pt por VC oxidando hasta +1,13V (11a); +1,20V(11b); +1,30V(11c); +1,40V(11d) (10 ciclos, vb = 200 mV/s) en [P] =3,30 mM en ACN-20M agua-0,32M NaClO₄.



Quando el límite de oxidación es +1,13 V (**Figura 11a**) se observa: en la zona de oxidación un pico incipiente que crece a 0,86V, y en la zona de reducción, un pico de baja intensidad crece a -0,45V.

Quando el límite de oxidación es +1,20 V (**Figura 11b**) se observa: en la zona de oxidación un pico creciente a +1,0 V, y en la zona de reducción, un pico creciente a -0,44V, acoplado con un pico de oxidación a -0,28V, creciente también (cupla reversible?).

Quando el límite de oxidación es +1,30 V (**Figura 11c**) se observan: en la zona de oxidación un pico creciente a +1,17V, y en la zona de reducción, en el primer ciclo, dos picos a -0,27V y -0,42V; en los siguientes ciclos el primer pico se va ocultando debajo del segundo pico que crece. Finalmente se observa un único pico a -0,42V . El crecimiento de este pico esta acoplado con un pico de oxidación creciente a -0,25V.

Quando el límite de oxidación es +1,40 V (**Figura 11d**) se observan: en la zona de oxidación, en el primer ciclo, un pico a +1,31V el cual disminuye con los ciclos sucesivos, y va creciendo simultáneamente, un pico a +1,17V, 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 -0,40V . El crecimiento de este pico está acoplado con un pico de oxidación creciente a -0,25V.

En la **Tabla 3** se presentan los valores de los potenciales de pico catódico y anódico (Epc y Epa, respectivamente) y la intensidades de corriente correspondientes (Ipc y Ipa) medidos para el ciclo número 10, para la cupla redox a ca. -0,4V/-0,2V.

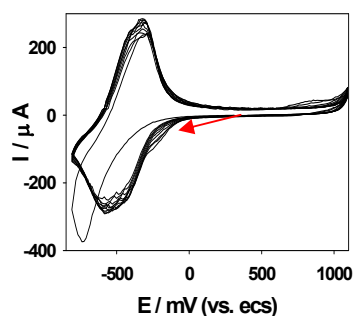
Tabla 3. Potenciales de picos anódico y catódico (Epa, Epc) y sus intensidades de corriente (Ipa, Ipc) medidos para la cupla a ca. -0.4V/-0.2V en el último ciclo (ciclo número 10) de oxidación-reducción.

| Potencial de oxidación límite, V | Epc, V | Ipc, μA | Epa, V | Ipa, μA | Ipa / Ipc |
|----------------------------------|--------|---------|--------|---------|-----------|
| 1,13 | -0,450 | -87 | --- | --- | --- |
| 1,20 | -0,439 | -230 | -0,28 | 78 | 0,34 |
| 1,30 | -0,405 | -580 | -0,25 | 118 | 0,20 |
| 1,40 | -0,398 | -546 | -0,25 | 116 | 0,21 |

Conclusiones parciales. El pico de reducción a ca. $-0,4$ V se atribuye a la reducción de compuestos carbonílicos tipo quinona generados en el proceso inicial de electrooxidación. El pico de oxidación a ca. $-0,2$ V observado en el barrido anódico siguiente al de reducción se asocia con la electrooxidación de las especies reducidas producidas a ca. $-0,4$ V. El valor de la relación $I_{pa}/I_{pc} < 1$ 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 y no quedan sobre la superficie del electrodo. La oxidación inicial hasta límites mayores de potencial favorece la formación de los compuestos carbonílicos tal como lo muestran las intensidades de los picos de reducción y oxidación acoplados ca. $-0,4$ V y $-0,2$ V, resp.). Los mismos se van desplazando a potenciales más anódicos (Tabla 3) a medida que aumenta el límite de oxidación para formar la película. Las intensidades de pico también se incrementan hasta $+1,3$ V. Se busca la racionalización para esta última observación.

Estabilidad de la película en medio nominalmente seco formada en el mismo medio

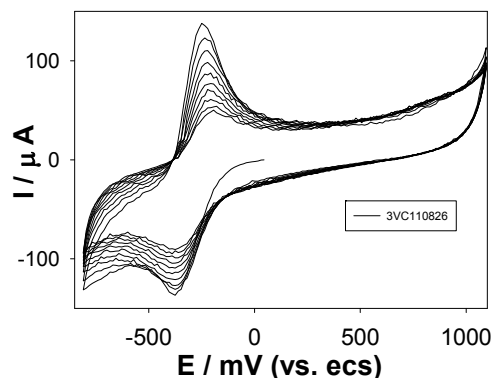
Figura 12. 10 ciclos de reducción (hasta $-0,8$ V)-oxidación (hasta $+1,1$ V) de la película electrogenerada en ACN- $0,32$ M NaClO_4 ; nro. de ciclos = 10, $v_b = 200$ mV/s (ver Figura 10), medidos en: ACN- $0,2$ M NaClO_4 .



La película adherida al electrodo de trabajo es electroactiva frente a la reducción. Presenta una cupla redox a $-0,45$ V, con intensidades de corriente similares y que se mantiene aproximadamente invariable a medida que aumentan los ciclos de reducción-oxidación. Se concluye que en medio nominalmente seco la película es estable en la zona de potenciales comprendida entre $-0,8$ y $+1,1$ V.

Estabilidad de la película en medio acuoso, formada en medio nominalmente seco.

Figura 13. 10 ciclos de reducción (hasta $-0,8$ V) – oxidación (hasta $+1,1$ V) de la película electrogenerada en ACN- $0,32$ M NaClO_4 ; nro. de ciclos = 10, $v_b = 200$ mV / s (ver Figura 10), medidos en el solvente electrolito: ACN- 20 M H_2O - $0,2$ M NaClO_4 . $v_b = 200$ mV/s.

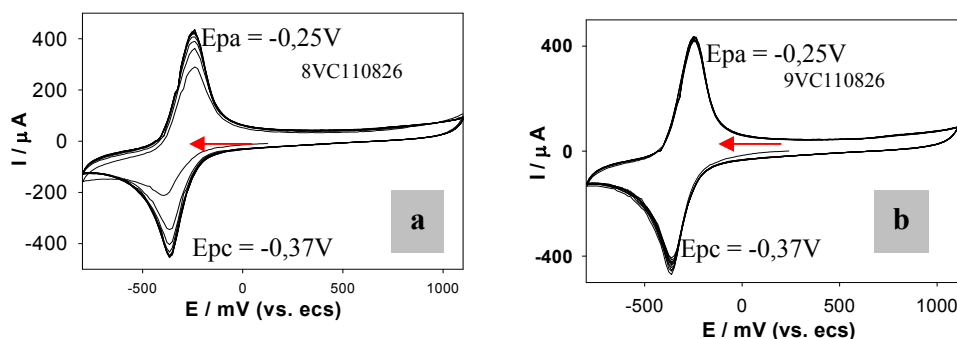


La película adherida al electrodo de trabajo estudiada en medio acuoso es electroactiva frente a la reducción. Los picos de reducción-oxidación se encuentran desplazados a los valores -0.32V y -0.24V , es decir a potenciales mayores que en medio nominalmente seco. Este desplazamiento en los potenciales es el esperado en presencia de una especie dadora de protones como es el agua¹¹. La intensidad de corriente de los picos decrece al aumentar el número de ciclos.

Conclusiones parciales sobre la estabilidad de la película electrogenerada por oxidación hasta $+1,4\text{V}$, en medio nominalmente seco. La película electrogenerada en el medio electrolítico nominalmente seco por oxidación hasta el potencial límite $+1,4\text{V}$ (condiciones experimentales de Figura 10) resulta electroactiva frente a la reducción tanto en medio nominalmente seco como en medio acuoso. En medio nominalmente seco (ACN ca. $100\text{ ppm H}_2\text{O}$) es estable entre $-0,8\text{V}$ y $+1,1\text{V}$ (Figura 12). Si embargo no es estable en el medio con el agregado de agua al solvente-electrolito soporte (Figura 13).

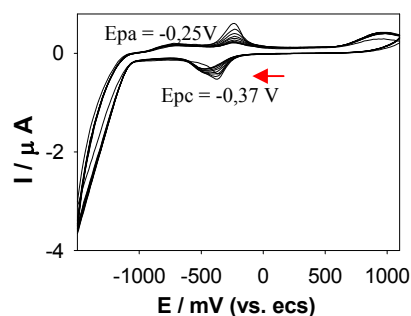
Estabilidad de la película formada en medio acuoso, medida en el mismo medio electrolítico.

Figura 14. a) 1 a 10 y b) 11 a 20 ciclos de reducción-oxidación de la película formada en $\text{ACN}-20\text{ M H}_2\text{O}-0,32\text{M NaClO}_4$, oxidando hasta $+1,40\text{V}$ (ver Figura 11d), medidos en el mismo sistema de solvente-ES en la ventana de potencial: $-0,8 - +1,10\text{ V}$, $v_b = 200\text{ mV/s}$.



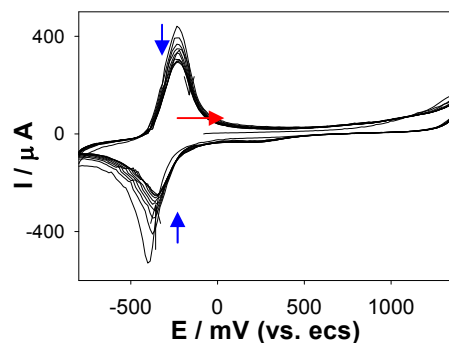
La cupla reversible a ca. $-0,3\text{ V}$ presenta, luego de los primeros ciclos, una intensidad de corriente (I_{pa} / I_{pc} ca. 1) que se mantiene invariable al aumentar el número de ciclos de reducción-oxidación (se ensayaron 100 ciclos) entre $-0,8$ y $+1,1\text{V}$.

Figura 15. 10 ciclos de reducción-oxidación en la ventana de potencial entre -1,5 y +1,1V, de la película adherida al ánodo de Pt, electrogenerada en ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄, medidos a $v_b = 200$ mV/s en el mismo sistema de solvente-ES.



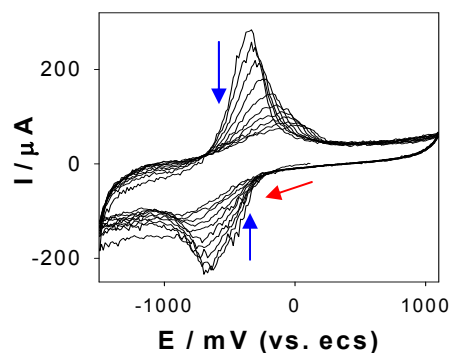
La cupla reversible a ca. -0,3 V disminuye la intensidad de corriente a medida que aumenta el número de ciclos de reducción-oxidación, si el barrido catódico inicial se extiende hasta -1,5V.

Figura 16. 10 ciclos de oxidación-reducción de la película adherida electrodo de Pt, electrogenerada por ciclado continuo (10 ciclos) entre -0,8 y +1,4V, en ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄ (condiciones de la *Figura 11d*); medidos en el mismo sistema de solvente-ES a $v_b = 200$ mV/s.



Estabilidad de la película electrogenerada en medio acuoso medida en medio nominalmente seco.

Figura 17. Ciclado continuo (11 a 20 ciclos) de reducción-oxidación de la película adherida al ánodo de Pt, electrogenerada por ciclado continuo (10 ciclos) entre -0,8 y +1,4V, en ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄ (condiciones de la *Figura 11d*); medidos en medio nominalmente seco (ACN-0,32M NaClO₄), entre -0,8 y +1,1 V, $v_b = 200$ mV/s.

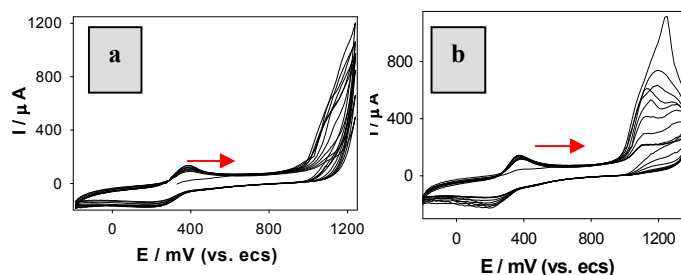


Los picos de reducción y oxidación medidos en solvente nominalmente seco se encuentran desplazados hacia una zona de potenciales más catódica ($E_{pc} = -0,65$ V y $E_{pa} = -0,34$ V) que en solvente acuoso¹¹. Las intensidades de corriente decrecen con el número de barrido.

Conclusiones parciales: La película depositada por electrooxidación de **P** en medio acuoso hasta el potencial de oxidación límite +1,4V (Figura 11d) presenta estabilidad a la reducción-oxidación entre -0,8 y +1,1V en el mismo sistema de solvente-ES (ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄) (Figura 14). La misma no es estable en límites menores a -1,05V (Figura 15) ni mayores a +1,1V (Figura 16). Tampoco resulta estable en frente a ciclos de reducción-oxidación en medio anhidro (Figura 17).

Electroformación de la película sobre el ánodo de Pt en medio acuoso ácido: ACN-20M H₂O-5%v/v HClO₄-0,32M NaClO₄.

Figura 18. Formación de la película sobre el ánodo de Pt por ciclado continuo (10 ciclos) en medio ácido ACN - 20M H₂O - 5%v/v HClO₄ - 0,32M NaClO₄, [P] = 3,5 mM, oxidando hasta a) +1,23 V y b) 1,40 V. Potencial límite catódico = -0,2 V, vb = 200mV/s

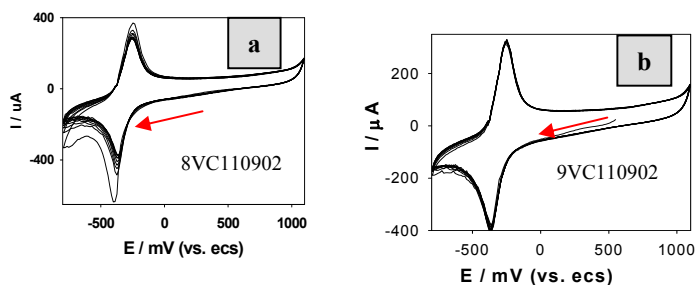


En el barrido inverso hacia potenciales catódicos, se alcanzó -0,2 V en lugar de -0,8 V (en las experiencias realizadas en medio neutro) debido a que a potenciales más catódicos ocurre la descarga de protones ($2 H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$). Al finalizar el proceso de ciclado continuo se observó que el contra-electrodo (Pt) quedó cubierto de una película dorada que resultó soluble en THF.

Cuando el límite de oxidación es +1,23V se observan: en el barrido catódico, un pico de reducción a +0,2V con un leve crecimiento que está acoplado con el crecimiento de un pico de baja intensidad creciente a +0,38V. Cuando el límite de oxidación es +1,4V se observan: en el barrido anódico, en el primer ciclo, un pico +1,24V. El mismo va disminuyendo su intensidad en los barridos sucesivos. En la zona de reducción, un pico de reducción a +0,2V con un leve crecimiento que está acoplado con el crecimiento de un pico de baja intensidad creciente a +0,38V. La cupla cuasi-reversible a ca. +0,3V se asocia con el proceso de reducción-oxidación de los compuestos carbonílicos tipo quinona electrogenerados en el barrido anódico. La zona de potencial más anódica a la cual se observa esta cupla al compararla con el potencial medido en medio neutro se racionaliza considerando que en medio ácido y en la cercanía de la interfase metal/solución los compuestos quinoides se encuentran protonados.

Estabilidad de la película formada en medio acuoso ácido: ACN-20M H₂O-5% v/v HClO₄-0,32M NaClO₄, medida en medio acuoso neutro: ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄.

Figura 19. a) 1 a 10 y b) 11 a 20 ciclos de reducción-oxidación de la película electrogenerada en medio acuoso ácido, en las condiciones de la **Figura 18b**, medidos en ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄ en la ventana de potencial: -0,8 - +1,1 V, vb = 200mV/s.

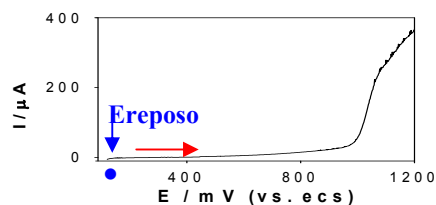


Conclusiones parciales: El comportamiento de la película generada sobre el ánodo de Pt por electrooxidación de **P** en medio acuoso ácido (**Figura 19**) es similar al de la electroformada en medio acuoso en ausencia de ácido agregado (**Figura 14**). Estos resultados muestran que las películas son electroquímicamente estables en medio acuoso (ACN-20 M H₂O).

II) Formación de la película sobre ánodo de Pt por electrooxidación con parada de potencial.

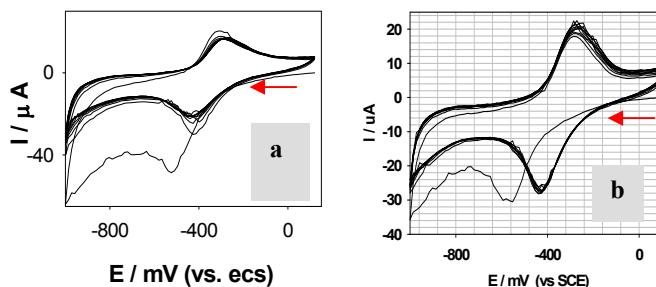
Película formada por electrooxidación de P en medio acuoso: ACN- 20M H₂O.

Figura 20. Formación de película sobre el ánodo de Pt con parada de potencial (t = 120 seg) a +1,2V; [P] = 3,09 mM en ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄.



Estabilidad de la película formada por electrooxidación de P en medio acuoso (ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄) (ver Figura 20) estudiada en el mismo sistema de solvente-ES, en la ventana de potencial: -1,0 - +0,1V, vb = 200 mV/s.

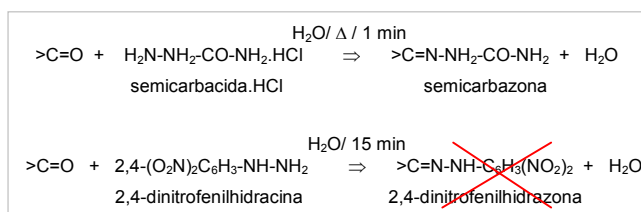
Figura 21. a) 1 a 10 y b) 21 a 30 ciclos de reducción-oxidación de la película electrogenerada en las condiciones experimentales de la **Figura 20**, estudiada en medio acuoso: ACN-20M H₂O-0,32M NaClO₄ vb = 200 mV/s.



La cupla reversible a $-0,35$ V presenta, luego de los primeros ciclos, una intensidad de corriente aproximadamente constante (I_{pc}/I_{pa} ca. 1) con el número de ciclos de reducción-oxidación en la ventana de potencial entre $-1,00$ y $0,12$ V. La intensidad de corriente de los picos de la cupla es marcadamente menor que la obtenida con la película depositada mediante ciclación continua (Figura 14).

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

El sólido depositado sobre el ánodo de Pt por EPC de una solución de P en ACN-20M H_2O , en las diferentes condiciones experimentales ensayadas electrooxidando a $E_{apl} = +1,40$ V, se separó del electrodo (ver Experimental) y se practicaron reacciones de derivatización de grupos carbonilos (ver Experimental). De los tres reactivos ensayados solo se pudo aislar la semicarbazona y caracterizarla por su espectro FTIR, no se pudieron aislar compuestos derivatizados de las reacciones con los reactivos 2,4-dinitrofenilhidrazina y o-fenilendiamina.



La película depositada sobre el ánodo por ciclado continuo y en las restantes iguales condiciones experimentales se hirvió 2 min en agua. La película así previamente tratada presentó el mismo color visual y comportamiento VC de Figura 14. El ánodo de Pt con la película adherida se sumergió en soluciones reactivas de cada uno de los tres agentes derivatizantes mencionados arriba durante, diferentes tiempos. Se retiró el electrodo y lavó con abundante agua. Luego se sumergió en solvente-electrolito soporte y se registraron los VsCs con este nuevo electrodo funcionalizado. En Figura 22 se observan los voltagramas cíclicos obtenidos después de los tratamientos químicos de la película electrogenerada.

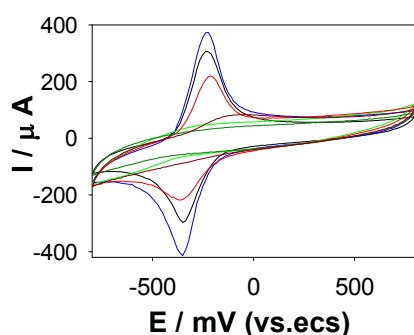


Figura 22. VsCs (reducción-oxidación, se muestra el ciclo 10) de películas en ACN -20M H_2O - $0,32$ M $NaClO_4$. (—): película generada en las condiciones indicadas en Figura 11d. (—): película hervida 1 min en agua. (—): película derivatizada: semicarbazona. (—): película derivatizada (semicarbazona) y luego oxidada hasta $1,8$ V. (—): película derivatizada: 2,4-dinitrofenilhidrazona. (—): película derivatizada (2,4-dinitrofenilhidrazona) y luego oxidada hasta $1,8$ y $2,2$ V.

Estos resultados preliminares muestran una potencial aplicabilidad para este nuevo electrodo como sensor electroquímico.

4. Conclusiones generales

La polimerización electroquímica de pireno en solución de mezcla de solventes ACN-agua/ NaClO_4 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_4 . Electrooxidando 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**). Al potencial de oxidación límite +1,40 V el polímero está compuesto principalmente por **OPox** y contiene trazas de **OP**. El material polimérico preparado en ambas condiciones es semiconductor. **OPox** es electroactivo y estable en ACN-agua 20M/ NaClO_4 , 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.

La incorporación de funciones carbonilo en el material polimérico (**OPox**) permite la transformación por reacciones de derivatización en otras funcionalidades con diferentes propiedades redox. En el anolito quedan 1,6- y 1,8- pirenodicetonas (**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.

Los resultados obtenidos en el período informado, dieron lugar a la presentación de un trabajo en *XXIX Congreso Argentino de Química* a llevarse a cabo 3-5 de octubre de 2012 en Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. *El trabajo fue evaluado para su presentación por un referato, aceptado y será publicado en las Actas del Congreso.*

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. *Resumen extenso (3 páginas)*.
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. Handbook of Chemistry and Physics, 60 edition 1979-1980

7. 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.
8. a) A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin; "Electrical conductivity of carbonaceous powders." Carbon 40,(2002), 2801-2815. b) María Daniela Becker; "*Almacenamiento de energía en acumuladores electroquímicos de alta densidad de energía*". Tesis doctoral-2012. Área Departamental Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. UNLP. (Directores Dres. Visintín y Mirífico)
9. Gewu Lu, Gaoquan Shi; *J. Electroanal. Chem.* 586, 154-60 (2006).
10. A. I. Vogel "A Text Book of Practical Organic Chemistry". Longmans, Green and Co,
11. 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).

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)

1) JORNADAS 2011. BECARIOS DEL INIFTA. Participación como expositor en Tema: "Aplicaciones del cromatógrafo gaseoso con detector de masa". La Plata, Buenos Aires, 11 al 14 de octubre de 2011

2) "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.

Trabajo (5 páginas) enviado mayo de 2012 para su consideración para ser presentado en el XXIX Congreso Argentino de Química a llevarse a cabo 3-5 de octubre de 2012 en Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

Congreso nacional, con referato. Aceptado por el referato para su presentación.

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.

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.

D.-Colaboración en otras tareas del grupo de trabajo

D1) Determinaciones por CG-MS realizadas en el periodo informado

ANALISIS EN CG-MS Clarus 500-560D

- 1) Análisis cualitativo de impurezas en 4-mercaptopyridina. (María Elena Vela-Alejandro Ramirez).
- 2) Análisis cualitativo de productos de fotólisis de valerofenona. (Luciano Carlos)
- 3) Análisis de impurezas de ácido tioacético en tolueno. ((María Elena Vela).
- 4) Análisis de impurezas de ácido tioacético en etanol. ((María Elena Vela).
- 5) Análisis cualitativo de productos de fotólisis de valerofenona en diferentes condiciones de reacción. (Daniel Mártire-Danila Ruiz).
- 6) Análisis cualitativo de productos de reacción de pterina-triptofano. (Carolina Lorente)

D2) Tareas generales

Mantenimiento de equipos, colaboración ocasional en otras líneas de investigación del grupo de trabajo (registro de espectros IR, espectros de fluorescencia); medidas usando la técnica de voltamperometría cíclica; purificación de solventes, reactivos y drogas auxiliares; determinación de p.f.; etc).