

# CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 2-HEXADECILOXIANILINA

## ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF 2-HEXADECYLOXYANILINE

**Raimond Pabón, Elkis Weinhold\*, Reynaldo Ortíz, Olga P. Márquez, Jairo Márquez**

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica,  
Mérida 5101-Venezuela. Email: elkisweinhold@gmail.com

**Recibido:** 13-11-2021

**Aceptado:** 05-12-2021

### RESUMEN

En este trabajo, se evaluó el comportamiento electroquímico de 2-hexadeciloxianilina, con la finalidad de generar un polímero u oligómero que posea grupos funcionales con características conductoras similares a la polianilina y grupos colgantes que le confieran propiedades especiales al material electro sintetizado. El proceso Redox del monómero es irreversible. Para la evaluación electroquímica del monómero se utilizó la voltametría cíclica y electrólisis preparativa, dichas técnicas confirmaron que hay un crecimiento de la película al potencial de 1,3V Vs Ag/Ag<sup>+</sup> en soluciones 0,001 M de 2-hexadeciloxianilina, obteniéndose una película de apariencia bastante homogénea y propiedades conductoras, sobre la superficie del electrodo de platino. El electrodo modificado fue utilizado en la realización de voltametrías cíclicas de la cupla Fe(II)/Fe(III).

**Palabras Claves:** Polianilina, Polímeros Conductores, Polímeros tipo Peine.

### ABSTRACT

In this work, the electrochemical behavior of 2-hexadecyloxyaniline was evaluated in order to generate a polymer or oligomer that has functional groups with conductive characteristics similar to polyaniline and pendant groups that confer special properties to the electro synthesized material. The redox process of the monomer is irreversible. For the electrochemical evaluation of the monomer, cyclic voltammetry and preparative electrolysis were used, these techniques confirmed that there is a growth of the film at the potential of 1,3 V Vs Ag/Ag<sup>+</sup> in 0,001M solutions of 2-hexadecyloxyaniline, obtaining a film of highly homogeneous appearance and conductive properties, on the surface of the platinum electrode. The modified electrode was used to perform cyclic voltammetry of the Fe(II)/Fe(III) couple.

**Keywords:** Polyaniline, Conductor Polymers, Comb-Like Polymers.

**Elkis Weinhold:** . Doctora. en Química Aplicada, opción Electroquímica (Universidad de Los Andes. Venezuela. Licenciatura en Química (Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela). Profesora activa de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Mérida, Venezuela). **Olga Márquez:** Licenciatura en Química: Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas y Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Doctorado (Ph.D. en Electroquímica): Southampton University (Inglaterra) Postdoctorado: (Electroquímica) State University of New York at Buffalo. USA. Profesora Titular e investigadora Jubilada, en ejercicio, en la Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela. Su interés académico se ha centrado en: Electrocatálisis, Electroanalítica, Electroorgánica, Energía y Petróleo. **Jairo Márquez:** Licenciatura en Química: Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas y Universidad de Los Andes (ULA), Mérida. Venezuela. Doctorado (Ph.D. en Electroquímica): Southampton University (Inglaterra) Postdoctorado: (Electroquímica) State University of New York at Buffalo. USA. Profesor Titular e investigador Jubilado, en ejercicio, en la Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad de Los Andes (ULA), Mérida - Venezuela. Su interés académico se ha centrado en: Electroquímica fundamental, Electrocatálisis, Electroquímica Industrial (incluyendo minería), Química electroorgánica, Energía solar, Electroquímica del petróleo

## Introducción

Los polímeros<sup>1</sup> son moléculas grandes, generalmente orgánicas que se forman por la unión sucesiva de especies pequeñas denominadas monómeros (del griego *monos* y *meros* que significa una parte). De manera que es razonable que el producto de combinación de muchos monómeros sea llamada, polímero (literalmente *poly* muchas, *meros* partes); este término (polímero) designa una combinación de un número no específico de unidades, la cual se da por medio de un proceso químico mediante calor, luz o un catalizador, permitiendo la unión sucesiva de los monómeros. Estos procesos de combinación de monómeros son conocidos en algunos casos como polimerización.

Los polímeros pueden ser clasificados según su estructura molecular, algunos de ellos son: polímeros tipo escaleras, red, espiral, lineales y los ramificados o tipo peine, estos por mencionar algunos polímeros que existen, según su estructura o forma.

Particularmente, el interés de este trabajo se enfoca en aquellos polímeros, cuyas ramificaciones originan propiedades y comportamientos particulares, proporcionándole una mayor aplicabilidad al material, un ejemplo de estos lo constituyen los polímeros tipo peine (figura 1)

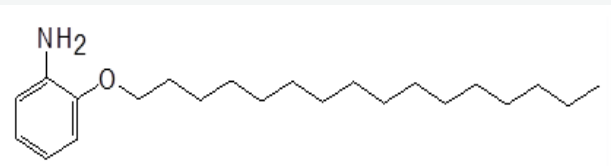


Figura 1. 2-hexadeciloxianilina (monómero).

La capacidad que poseen algunos polímeros ramificados para cristalizar fue descrita por primera vez por Greenberg y Alfrey en 1954<sup>1</sup>, explicación que presentó problemas al momento de describir el empaquetamiento molecular de los polímeros ramificados de cadena lateral larga, ya que ellos poseen una capacidad intrínseca para ordenarse, basados en dos tipos de unión estructural como lo es: la cadena base y las de una cadena lateral larga. La capacidad de cómo se ordenan, se relaciona con el rol que juega cada unión estructural de una macromolécula

ramificada en las propiedades físicas y químicas del polímero.

Muchas sustancias y algunos polímeros pueden presentar un comportamiento de cristal-líquido bajo ciertas condiciones, siempre y cuando su estructura molecular lo permita. Así los polímeros de cadenas largas ramificadas<sup>2</sup> son utilizados para el estudio de la estructura, características, conformaciones y propiedades de los compuestos molecularmente pequeños, donde la cadena base es un “factor de restricción”.

Durante años los polímeros han sido utilizados en la industria como excelentes aislantes, sin embargo, en las últimas décadas se ha desarrollado una nueva clase de polímeros, los cuales muestran como propiedad la conducción de la electricidad. Dichos polímeros representan una nueva clase de materiales, conocida como metales sintéticos, los cuales son de gran interés tanto en el campo industrial como en el de investigación.

El descubrimiento de este tipo de polímeros estimuló a un gran número de investigadores a profundizar en las características y propiedades conductoras de estos compuestos, encontrándose que una característica común en las estructuras de los polímeros conductores fue, que la cadena hidrocarbonada tiene enlaces sencillos alternados con dobles o triples enlaces (es decir, una estructura conjugada). El poliacetileno constituye un ejemplo de este tipo de estructuras; éste fue reportado por primera vez por Shirakawa<sup>3</sup> en 1977 como un polímero con propiedades conductoras, cuya conductividad incrementaba en un orden de  $10^9$  veces al ser dopado con vapores de yodo o bromo.

La aparición de los polímeros conductores ha experimentado un gran auge en distintos campos de industrialización (para la aplicabilidad de los mismos) e investigación incluyendo el campo de la ciencia de la salud. Entre algunas aplicaciones<sup>6</sup> de este tipo de materiales se tiene: la inmovilización de una enzima, la electrónica, equipos electrocrómicos, celdas fotoquímicas,

sensores de gas y de Ion, como diodos ligeros de emisión, biosensores, etc. En la Figura 2 se muestran algunas aplicaciones de estos polímeros.

Muchos polímeros pueden ser oxidados y reducidos de manera reversible. En algunos casos este cambio redox está acompañado por una inserción o remoción de un ión apropiado desde el seno de la solución a la estructura del polímero generado; constituyendo así, el dopaje y desdopaje del mismo. Este proceso juega un papel importante en la conductividad del polímero, ya que ésta puede incrementar en varios órdenes de magnitud durante este proceso y únicamente el polímero dopado es electrónicamente conductor.

Entre otros polímeros conductores que han sido objeto de estudio se tiene el poli(acetileno), poli(tiofeno), poli(pirrol) y poli(anilina).

Investigadores han procurado desarrollar dispositivos moleculares más complejos de estos polímeros conductores, es por ello que han adicionado otros grupos funcionales, realizando sustituciones en el monómero de cada polímero efectuando así, sustituciones electrofílicas y nucleofílicas, logrando obtener algunos derivados químicos de polímeros con diversas características de conductividad; también han realizado la copolimerización para generarle al compuesto resultante diferentes propiedades físicas y que éste continúe



Figura 2.- Representación de algunas de las aplicaciones que poseen los polímeros conductores.

mostrando propiedades conductoras. La síntesis electroquímica se ha convertido en el método preferido para la preparación de polímeros conductores debido a su simplicidad y reproducibilidad.

Con la adición de otros grupos funcionales en la anilina, se logra obtener polímeros con diversas características de conductividad. Mikhael et al.<sup>4</sup> y Raffka et al.<sup>5</sup> realizaron la alquilación sobre el nitrógeno de la anilina y sobre uno de los carbonos del anillo aromático, también efectuó la acilación sobre el nitrógeno de PANI. Mikael<sup>6</sup> y colaboradores prepararon el ácido poli(o-aminobenzilfosfónico) y sus sales de sodio por métodos químicos; ellos obtuvieron un polímero conductor con valores de conductividad tres veces menor a la poli(anilina) dopada con ácido. También se ha modificado parcialmente la PANI con propanosulfonas para la construcción de sensores basados en los

cambios de conductividad. También es concebible que un polímero conductor mezclado o entrecruzado, se podría utilizar para el desarrollo de membranas altamente selectivas, estos estudios han sido divulgados por Norby et al<sup>6,7</sup>. La conductividad de PANI, es una característica importante en las capas de interfaces entre la membrana y el electrodo que contienen los catalizadores, ensamblados en una celda de combustible.

Un ejemplo de modificación se reporta en la incorporación de PANI a policloropreno en medio ácido, bien sea por mezcla de los polímeros previamente formados (mecánica) o por polimerización in situ de la polianilina en la base aislante<sup>8,9</sup> y así muchos otros como: etilen-propilen-dieno (EPDM), estiren-butadieno (SBR) y nitrilo que han sido utilizados como polímeros aislantes<sup>8,9</sup>. Sin embargo, la mayoría de los dopajes hechos sobre estos compuestos se

realiza de manera mecánica, reportándose bajos valores de conductividad (entre  $10^{-6}$ - $10^{-9}$ ) para el copolímero generado.

Estos materiales (polímeros conductores) están encontrando usos cada vez mayores en un número de sectores industriales, incluyendo los campos bioelectrónico (para biosensores o la manipulación individual de células), de la optoelectrónica, la microelectrónica y como capas disipantes de carga, es decir, las capas resistentes a la corrosión, etc. Los polímeros conductores o eléctricamente conductores (ECPs)<sup>10</sup> (como la PANI, poliofenos, poliacetilenos, etc.) también son nombrados entre los polímeros conjugados, porque son macromoléculas que contienen un sistema espacial resonante extendido, que es la razón de la naturaleza semiconductor intrínseca de estos materiales. Generalmente, los polímeros conjugados llegan a ser eléctricamente conductores por medio de reacciones de dopaje (con vapores de bromo y de yodo, según lo divulgado para el poliacetileno o por reacciones ácido-base)<sup>11</sup>.

Por vía electroquímica, se electropolimeriza in situ la PANI, en una solución ácida del polímero aislante y elástico, obteniéndose de manera más directa y en un período de tiempo corto, polímeros homogéneos y más conductores ( $10^{-7}$  a  $10^{-1}$  S/Cm).

En el 2005, Falcou y colaboradores<sup>12</sup>, reportaron la polimerización de anilinas sustituidas y su aplicación en la síntesis de poli(N-alkil-anilinas) y poli(o-alkil-anilinas). Prepararon por procedimientos químicos los polímeros de o-propil-anilina, o-hexil-anilina, o-nonil-anilina y o-undecil-anilina, mostrando valores de conductividad del orden de  $10^{-9}$  S/cm para los polímeros en su forma básica y del orden de  $10^{-6}$  cuando fueron dopados. Los espectros de FT-IR para los diferentes polímeros muestran que a medida que la cadena del sustituyente incrementa, la resolución de las bandas es menor, asignando las señales en 820 y 890  $\text{cm}^{-1}$  a la trisustitución sobre el anillo en las posiciones 1,2 y 4.

Ortíz y colaboradores<sup>13</sup> realizaron la polimerización electroquímica de la

2,5-dimetoxianilina sobre acero inoxidable. Emplearon soluciones del monómero en ácido fosfórico y barridos repetitivos de potencial para lograr la síntesis. Obtuvieron una película delgada, adherente y con marcada actividad electroquímica. Se evaluaron las propiedades anticorrosivas del material al observar el desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos. A partir de la evaluación por FTIR de la película propusieron una unión cabeza-cola para la estructura polimérica.

Los estudios respecto a anilinas sustituidas son variados, pero dado que experiencias previas en el laboratorio muestran que compuestos aromáticos con sustituyentes alcoxi generan polímeros conductores y que se puede sintetizar electroquímicamente un polímero conductor a partir de la orto-metoxianilina, se pretende aquí, evaluar la formación de un polímero con base anilina, con sustitución en posición orto de un grupo éter, con una longitud de cadena alquílica mayor a los reportados hasta ahora.

## Materiales y métodos

En los experimentos voltamétricos, cronoamperométricos y de electrólisis se utilizó una celda de dos compartimentos y tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió de una placa de platino, el contraelectrodo también una placa de platino y el electrodo de referencia un alambre de plata, sumergido en solución de nitrato de plata  $10^{-3}$  M (pseudo referencia), en el sistema solvente-electrolito soporte.

Para estas experiencias se preparó una solución patrón de 2-hexadeciloxianilina (sintetizada en el laboratorio) de  $2,73 \times 10^{-2}$  M en diclorometano (grado HPLC; Fisher Chem Alert Guide) con el electrolito soporte de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio  $10^{-3}$  M (sintetizado en el laboratorio); a partir de esta solución fueron preparadas las diferentes concentraciones de monómero en solución para la realización de cada experiencia.

Todas las experiencias fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato modelo 263 acoplado a una pc equipada con un software



para el tratamiento de los datos.

## Resultados y discusión

### Respuestas voltamétricas de la 2-hexadeciloxianilina

Inicialmente se evaluó la respuesta voltamétrica del sistema electroquímico (monómero en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) / tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TFBTBA)), a diferentes velocidades de barrido y a la concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M del monómero; la superposición de los voltagramas se puede observar en la figura 3. A ésta concentración se define un pico anódico que comienza en 0,75V para la velocidad de barrido más baja (5 mV/s) y se desplaza hasta 0,87V para la velocidad de barrido de 400 y 500 mV/s. Lo mismo ocurre con el potencial de pico catódico, el cual comienza en 0,75 V y finaliza en 0,5 V para la velocidad de barrido más alta. Para esta concentración también se observó que la velocidad óptima de barrido para una

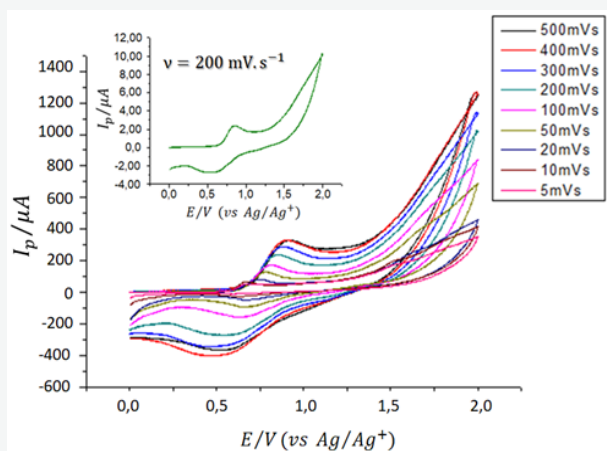


Figura 3.- Respuesta voltamétrica para una solución de 2-hexadeciloxianilina  $10^{-3}$  M, en diclorometano, sobre platino a diferentes velocidades de barrido

de diagnóstico de Nicholson y Shain<sup>14</sup>. Inicialmente se construyó el gráfico de  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ ; Como se puede apreciar en la figura 4, la respuesta no es una línea recta que pase por el origen, en la escala de velocidades de barrido trabajadas, aunque a altas velocidades parece mostrar una línea que pasa por el origen lo que indicaría que este proceso a tiempos cortos no permite que ocurra la reacción química

mejor definición de los picos es 200 mV/s, lo que indica que en las etapas iniciales, el proceso de reacción no es lento. Las señales de picos correspondientes a la oxidación (pico anódico) y reducción (pico catódico) se observan a potenciales  $E_{pa} = 0,75$  V Vs Ag/Ag<sup>+</sup> aproximadamente y  $E_{pc} = 0,40$  V Vs Ag/Ag<sup>+</sup>, respectivamente. En estas respuestas podemos observar que los procesos involucrados son irreversibles ya que la diferencia entre los potenciales de oxidación y reducción es mucho mayor de  $59/n$  mV, para la primera cupla. Adicionalmente, se puede apreciar que los valores de carga asociados con cada proceso son diferentes. Para que un proceso sea reversible, los valores de las cargas asociadas a los picos de oxidación y reducción deben ser iguales y la diferencia de los potenciales de picos anódicos y catódicos menores o iguales a  $59/n$  mV.

Las figuras 4 y 5 muestran el análisis del primer pico de oxidación de los voltagramas de la figura 6, siguiendo los criterios

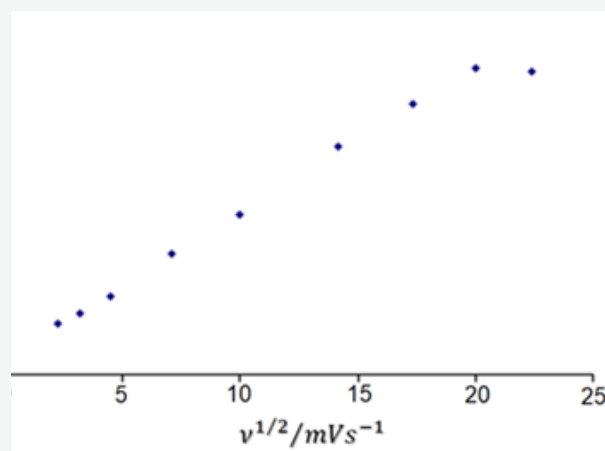


Figura 4. Gráfico de  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  para la respuesta voltamétrica de la figura 3

acoplada en el sistema bajo estudio, por lo tanto, ese proceso no corresponde a una transferencia electrónica pura controlada por difusión. Al hacer la respuesta gráfica independiente de la velocidad de barrido (figura 5) se puede apreciar que en las etapas iniciales del mecanismo hay involucrada una transferencia electrónica (zona independiente de la velocidad en el gráfico) y posteriormente ocurre una reacción

química acoplada (zona de aumento de la respuesta), lo cual nos indicó que en las etapas iniciales del mecanismo de oxidación del monómero el proceso corresponde a una transferencia electrónica seguida de al menos una reacción química. Este tipo de proceso es llamado EQ.

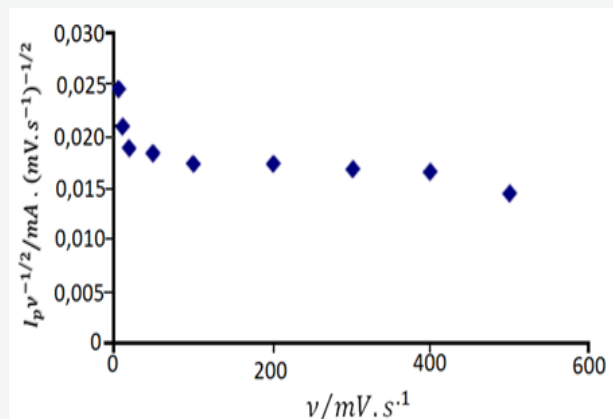


Figura 5. Gráfico de  $I_p/v^{1/2}$  vs  $v$  para la respuesta voltamétrica de la figura 3

En la Figura 6, se muestra la superposición de las respuestas voltamétricas para las diferentes concentraciones evaluadas, a la velocidad de barrido de 200 mV/s; en el gráfico podemos apreciar que a mayores concentraciones mayores valores de corriente ( $I_p$ ), lo que concuerda con la ecuación de Randles-Seckvic.

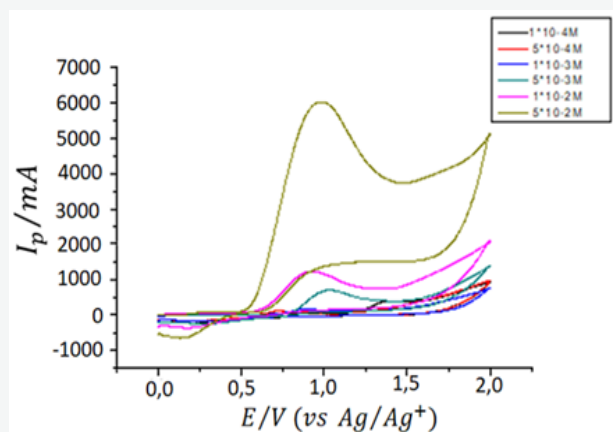


Figura 6.- superposición de las voltametrías para las diferentes concentraciones de 2-hexadeciloxianilina en diclorometano, sobre platino con una velocidad de barrido  $v=200$  mV/s.

Al comparar la respuesta voltamétrica de barridos repetitivos de la

2-hexadeciloxianilina de  $10^{-3}$  M, con la respuesta reportada<sup>15-17</sup> para la anilina, se puede establecer ciertas similitudes entre el comportamiento de formación de la polianilina y el depósito de color verde que se genera en estas experiencias.

Es conocido que durante el crecimiento voltamétrico de la polianilina se observa una cupla a potenciales cercanos a 0,40 V, atribuible a la formación de diradicales catiónicos. En nuestro caso, los voltagramas para los ciclos posteriores al primero (figura 7) muestran picos de oxidación y reducción diferentes a éste. La señal o pico A, aproximadamente a 0,70 V, creemos corresponde a la iniciación de la oxidación del monómero, donde la especie formada corresponde al radical-catión del monómero; este pico, a medida que se realizan los barridos repetitivos, disminuye haciéndose menos perceptible.

La señal u onda B en 1,70 V se atribuye a la formación de un diradical catión el cual logra reaccionar con las otras especies monoméricas que se encuentran en el medio, mostrando posteriormente los picos D y E como respuesta de la película que está creciendo en la superficie del electrodo. Ambos picos (D y E) pueden ser atribuidos a un posible radical y diradical catión de la nueva especie que se está generando.

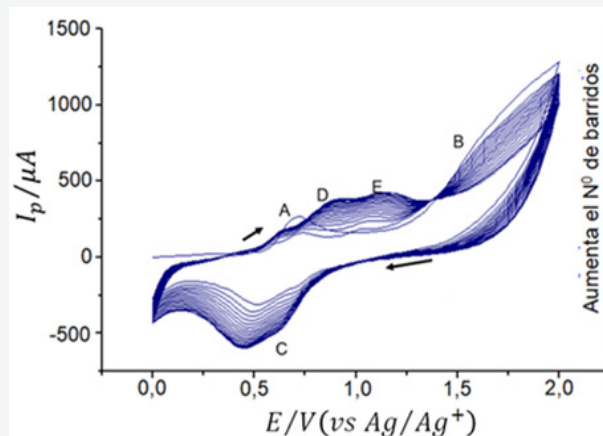


Figura 7.- Respuesta voltamétrica, sobre platino para una solución de 2-hexadeciloxianilina  $1 \times 10^{-3}$  M, en  $CH_2Cl_2$  / TFBTBA, a  $v=200$  mV/s, 19 ciclos.

La realización de mayor número de ciclos, continúa mostrando un incremento de manera lenta en los valores de corriente,

pero la forma y potenciales de los mismos no varía. Esto nos sugiere que el grosor de la película sigue aumentando y conserva su propiedad conductora.

Para verificar que las señales de oxidación y reducción obtenidas en las experiencias anteriores se deben al crecimiento del depósito que se aprecia a simple vista luego de la finalización de los ciclos, se realizó una evaluación de la respuesta voltamétrica del electrodo modificado con el depósito. Para esta experiencia se utilizó el mismo medio electrolítico empleado en su electrosíntesis, pero en ausencia del monómero, así se

pudo evaluar el comportamiento redox del material depositado, es decir la respuesta del sistema luego del dopaje.

### Fotografía y microscopía electrónica:

En la figura 9, se puede apreciar la fotografía tomada a la superficie electrodica que está modificada con el depósito obtenido en condiciones potencioestáticas. Se puede apreciar que el depósito es visiblemente homogéneo, su morfología muestra una capa semejante a un plástico, el cual puede removerse del electrodo sin perder su propiedad mecánica.

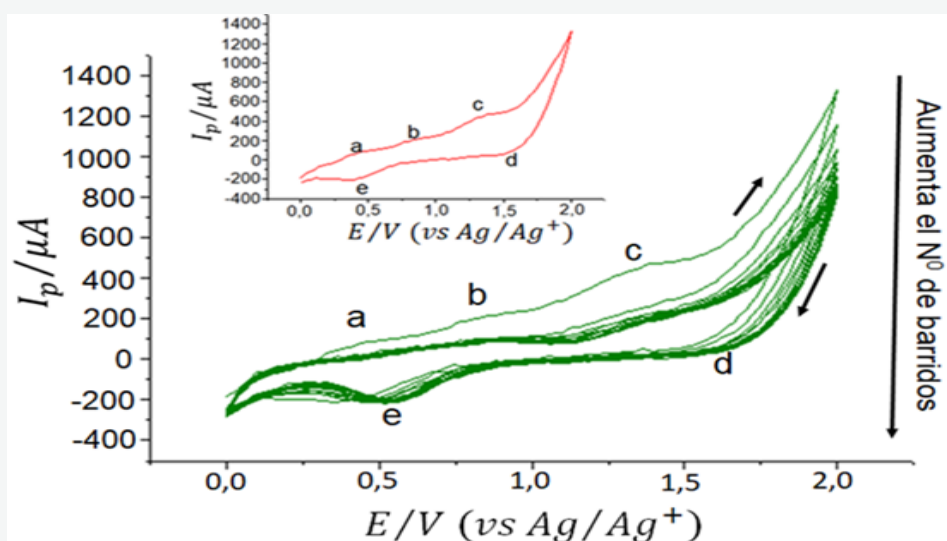


Figura 8.-Respuesta voltamétrica del material depositado sobre la superficie del electrodo de platino en el medio electrolítico  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFBTBA}$  (dopaje). Inserto se encuentra el primer ciclo.

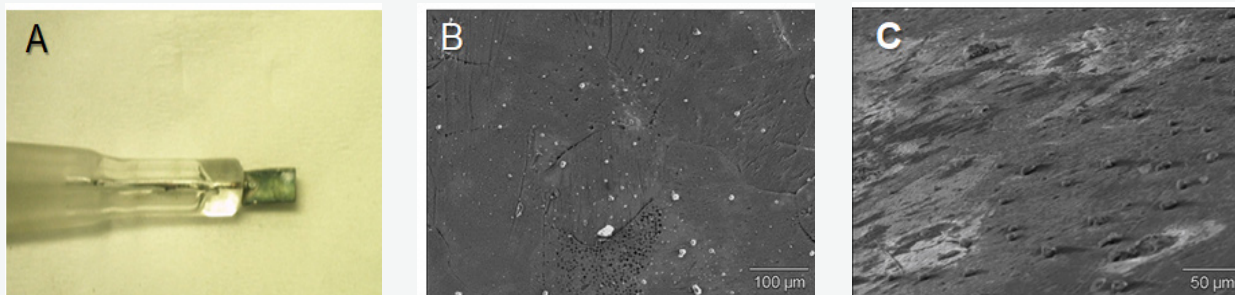


Figura 9: Microfotografías de la superficie del electrodo de platino modificado con la película, luego de la aplicación de un pulso de potencial de 1,3 V en un tiempo de 1800 s. (A) Fotografía del electrodo, (B) microfotografía a 100  $\mu\text{m}$ , (C) microfotografía a 50  $\mu\text{m}$ ,

Se tomaron microfografías de barrido electrónico de la superficie del electrodo de platino modificado con la película, luego de la aplicación durante 1800 s de un pulso de potencial de 1,3 V Vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . En la figura 9, se puede apreciar la

superficie del material electrodepositado con diferentes acercamientos. Se puede ver que la película es bastante compacta y homogénea; a 100  $\mu\text{m}$  se observa un buen recubrimiento de la superficie de platino (A), a un mayor acercamiento (B) se continúa

observando una superficie homogénea del recubrimiento; cuando se realiza la toma de la microfotografía sobre una zona en la que aparentemente hay pequeños agujeros, podemos apreciar que la forma de los mismos es romboide y con espaciamentos semejantes entre los mismos (C).

Con las microfotografías tomadas podemos decir que el material se deposita aparentemente en forma de capas, como ocurre con otros polímeros conductores<sup>18,19</sup>; sin embargo, el crecimiento de esta película corresponde con la morfología de polímeros conductores como el polipirrol y la poli(anilina)<sup>20</sup>, aunque esta última dependiendo de la concentración, el tiempo de electrodeposición y velocidad de barrido, puede crecer de manera microfibrilar o presentar un crecimiento uniforme y homogéneo de la película.

### Evaluación del electrodo de platino modificado con la película electrodepositada, en el sistema Fe(II)/Fe(III)

Posterior a la evaluación voltamétrica del monómero, se realizó una evaluación del comportamiento de un electrodo de platino modificado con un depósito del compuesto, el cual se obtuvo a partir de 70 ciclos voltamétricos repetitivos en el sistema monómero/electrolito de soporte. Se registró la respuesta voltamétrica de una solución 0,01 M de ferrocianuro de potasio en agua de conductividad y KCl 0,1 M como electrolito de soporte. La figura 10 muestra las respuestas obtenidas en presencia y ausencia del depósito.

En la ventana de potencial evaluada se puede observar la definición de los picos de oxidación y reducción de la cupla Fe(II)/Fe(III). En presencia del depósito se aprecian menores valores de corrientes tanto anódicas como catódicas, sin embargo, los valores de potencial de la cupla para el electrodo modificado son muy cercanos a los valores de potencial del electrodo de platino (0,35 V para el barrido anódico y 0,17 V para el barrido catódico del electrodo modificado, mientras que para el electrodo de platino es de 0,30 V para el barrido

anódico y 0,15 V para el barrido catódico). Lo que lleva a pensar solo dos opciones o el material depositado presenta propiedades conductoras, y actividad catalítica similar al platino o esta respuesta voltamétrica es producto del electrodo de platino.

Ya que el material electrodepositado mantiene una apariencia muy uniforme sobre la superficie del electrodo de platino, pero como ya se ha demostrado esta película presenta una serie de huecos en su superficie que pudiesen estar presentando respuesta electroquímica del electrodo de platino y no de la película electrodepositada, dado a este hecho pensamos que los valores de corriente sean aproximadamente 40% inferiores en el electrodo modificado (10,13 mA) que sobre platino sin depósito (16,41 mA), ya que el depósito pudiese estar bloqueando al electrodo de platino; aun así esto no descarta que este material electrosintetizado, sea conductor, tal y como también se demostró en las voltametrías cíclicas repetitivas, las cuales mostraban que los niveles de corriente se veían incrementado a medida que el número de ciclos aumentaba, esto permite inferir que, lógicamente, el material electrosintetizado tiene propiedades conductoras.

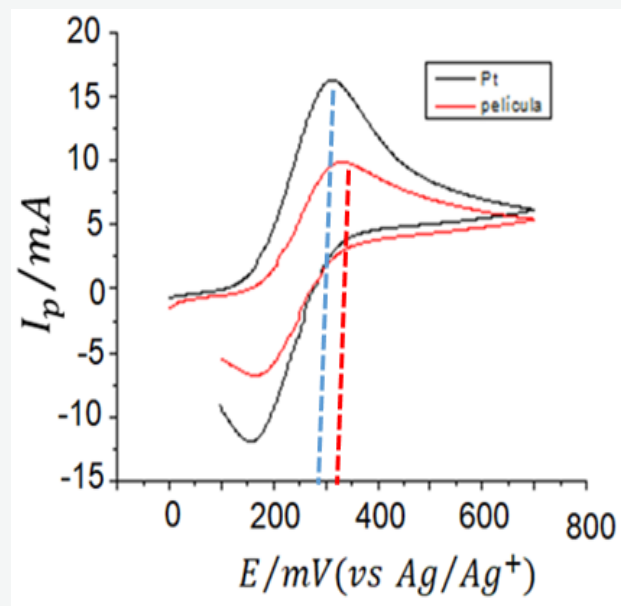


Figura 10.- Respuestas voltamétricas: Solución acuosa  $1 \times 10^{-2}$  M en ferrocianuro de potasio y 0,1M en KCl; sobre electrodos de platino y platino modificado con la película.  $v = 100$  mV/s.



## Conclusiones

- El proceso redox de la 2-hexadeciloxianilina, es irreversible y muestra Epa que se desplaza desde 0,75 V hasta 0,87 V dependiendo de la velocidad del barrido de potencial. También muestra Epc que va desde 0,75 V hasta 0,5 V.
- Es posible realizar la electrooxidación de 2-hexadeciloxianilina sobre electrodo de platino, generándose sobre la superficie un compuesto de color verde, de apariencia homogénea, dicho compuesto presenta propiedades conductoras y de acumulador de carga, al menos durante la escala de tiempo de los experimentos realizados.
- De las respuestas voltamétricas, se determinó que en las etapas iniciales del mecanismo de reacción están involucradas una transferencia electrónica y al menos una reacción química acoplada, lo cual coincide con las primeras etapas de los mecanismos que se han propuesto para la polimerización de metoxibencenos<sup>21-28</sup>.
- Se logró la formación de un depósito de color verde sobre la superficie del electrodo de trabajo, mediante la realización de voltametrías repetitivas a 200 mV/s en soluciones 0,001 M de 2-hexadeciloxianilina.
- Se logró la formación del depósito en la superficie del electrodo, aplicando un potencial constante de 1,3V Vs Ag/Ag<sup>+</sup> en soluciones 0.01 M de 2-hexadeciloxianilina, obteniéndose una película de apariencia bastante homogénea.
- La evaluación del comportamiento del sistema Fe(II)/Fe(III) mediante el uso de un electrodo de trabajo de platino modificado con un depósito homogéneo del material, mostró valores de potencial redox muy cercanos a los del platino y valores de corrientes 40% inferiores al electrodo sin modificar, indicando que posiblemente el nuevo electrodo modificado es menos conductor que el electrodo de platino.

## Referencias

- 1- Lárez C. 2001. Breve Introducción a los Polímeros. Universidad de los Andes. Mérida.
- 2.- Platé N, Shibaev V. 1993 Comb-Like Polymers. Structure and properties.
- 3.- Shirakawa H, Louis E, MacDiarmid AG. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivates of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. Chem. Soc. Chem. Com. 578-580.
- 4.- Mikahel M, Padias A. 1997. N-alkylation and N-acylation of polyaniline and its effect on solubility and electrical conductivity Polymers chemicals. 35.1673-1679.
- 5.- Raffa K, Leung A. 2003. Microelectrochemical Enzyme Transistor Based on an N-Alkylated Poly(Aniline) and Its Application to Determine Hydrogen Peroxide at Neutral pH. Analytica. Chem. 75. 4983-4987.
- 6.- Norby T. 1999. "Solid State Protonic Conductors - Principles, Properties, Progress, and Prospects". Solid State Ionics. 125. 1-11.
- 7.- Norby T, Larring Y. 2000. Mixed hydrogen ion - electron conductors for hydrogen permeable membranes. Solid State Ionics. 48. 136-139.
8. Bluma G, Amorim G. 2005. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber.

Synthetic Metals. 1-8.

- 9.- Pinho M, Gorelova M. 1999. Electroconducting composites based on polyaniline and monomer-swollen polychloroprene. *J. Appl. Polymer. Sci.* 71. 2329-2334.
- 10.- Dispenza C, Lo Presti C, Belfiore C. 2006. Electrically conductive hidrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone). *Polymer.* 47. 961-971.
- 11.- Pron A, Rannou P. 2002. Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog Polym. Sci.* 135-90.
- 12.- Falcou A, Hourquebie P, Marsacq D. 2005. A new chemical polymerization process for substitute anilines application to the synthesis of poly (N-alkyl anilines) and poly (O-alkyl anilines) and comparison of their respective properties. *Synthetic Metals.* 1-8.
- 13.- Ortiz R, Hernandez Y, Weinhold E. 2001. E de la 2,4-dimetoxianilina sobre acero inoxidable. *Rev.Téc.Ing.Univ.Zulia.* 24. 3: 217-223.
- 14.- Bard A, Faulkner L. 1980. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, New York.
- 15.- Yang H, Bard A. 1992. The application of fast-scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in an aqueous solution. *Journal electroanalytical chemistry.* 339. 423-449.
- 16.- Genis E, Tsintavis C. 1985. Redox mechanism and electrochemical behavior of polyaniline deposits. *Journal electroanalytical chem.* 195.109-128.
- 17.- Acosta J. 1981. *Fundamentos de Electrónica.* Alhambra. Madrid-España.
- 18.- Márquez OP, Márquez J. 1992. Polymers in electrochemistry and electropolymerization. *Trends in Electrochemistry.* 1. 287-301.
- 19.- Chiang C, MacDiarmid A. 1986. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic metals* 13. 193-205.
- 20.- Ayesterán G, Millan E. 2003. Síntesis y estudio electroquímico de la polianilina en presencia del poliácido itacónico. (Tesis de Lic.) Universidad de los Andes. Mérida.
- 21.- Martínez Y., Hernández R., M. Kalaji, j. Márquez, OP Márquez 1998. Electrosynthesis and characterization of poly (1,3-dimethoxybenzene), *Synthetic Metals*, 93,9-15
- 22.- Y. Martínez, R. Hernandez, M. Kalaji, O.P. Márquez, J. Marquez (2004). SNIFTIRS studies of the electrochemical oxidation of 1,3-dimethoxybenzene on platinum in acetonitrile/tetrabutylammonium electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (1), 145-152.
- 23.- Stilwell, DE. 1998 *Electrochemistry of Conductive Polymers.* *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (9), 2254-262
- 24.- Laguna A. 2004. Electrosíntesis de un polímero discótico: poli (decahexadexoxi) veratrol. (Tesis de Lic.) Universidad de Los Andes. Mérida.

- 25.- Borrás C., Weinhold, E. Cabrera, W., Márquez, O.P. Márquez, J., Lezna R.O.1997. Mechanistic Aspects of the Electrochemical Formation of Polyveratrole. Journal of The Electrochemical Society, 144 (11), 3871-3878.
26. Weinhold E. 1999. tesis doctoral: Electrosíntesis de Poliveratrol. Universidad de Los Andes. Mérida. 94-105.
- 27.- Weinhold, E.; Márquez, ÓP.; Márquez, J. 2007. Veratrole anodic oxidation in presence of perchlorate. Avances en Química, 2 (1), 2007, 9-14.
- 28.- J. Márquez, OP. Márquez 2007. Síntesis electroquímica y propiedades de polimetoxibenceno Rev. LatinAm. Metal. Mater.27 (1) 3-12.