

PANI composites with transition metals in 2HB graphite: Applications as sensors and catalysts

Compositos de PANI con metales de transición en grafito 2HB: Aplicaciones como sensores y catalizadores

Nadia Alejandra González Alba¹ Nicole Barrera Tolentino¹ Rocío Rojas Durán¹ Eduardo Alejandro Guzmán Cuevas¹ Luis Antonio Rodríguez Velazquez¹ Victor Hugo Tafolla Rangel¹ Rosa María Sevillano Arredondo¹ Oracio Serrano Torres¹

¹ Universidad de Guanajuato, Departamento de Química, Cerro de la Venada s/n, Col. Pueblito de Rocha, C. P 36040. Guanajuato, México.

na.gonzalezalba@ugto.mx n.barreratolentino@ugto.mx r.rojasduran@ugto.mx ea.guzmancuevas@ugto.mx
la.rodriguezvelazquez@ugto.mx vh.tafollarangel@ugto.mx oraciosinh@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis electroquímica de polianilina (PANI), sobre carbono 2HB, en presencia hierro (Fe) y rutenio (Ru). Dichos compositos demostraron tener actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno sobre la acetofenona, usando isopropanol como fuente de protones, en un medio básico. Los mejores resultados se obtuvieron con el composito de PANI-Ru, obteniendo hasta un 55% de conversión. Así como en activación catalítica del peróxido de hidrógeno.

Palabras clave: polianilina, compositos, hierro, rutenio, hidrogenación catalítica por transferencia de protón, fotocatalisis.

Introducción

La palabra polímero se deriva del griego "polys" que significa muchas partes¹. De acuerdo con la Real Academia de la Lengua Española, un polímero es un compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización y que consiste esencialmente en unidades estructurales repetidas². Dichos polímeros se pueden encontrar en la naturaleza o pueden ser de origen sintético obtenidos mediante diversas metodologías, tales como la voltamperometría cíclica (VC). Conviene mencionar que la CV es una de las técnicas electroquímica más versátiles para el estudio de especies electroactivas, con la aplicación en áreas diversas. Este método también se conoce como "espectroscopía electroquímica", ya que los voltamperogramas obtenidos son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas Redox.

La anilina es un compuesto cuya fórmula química es $C_6H_5NH_2$. Una de sus aplicaciones se encuentra dirigida a la construcción de electrodos modificados con poli-anilina (PANI, ver figura 1a), para ser utilizados en celdas de combustible. Lo anterior se debe a que su anillo aromático que proveen una nube de electrones que, junto con los que rodean al nitrógeno, hacen de este polímero un elemento conductor electrónico en alto grado³. Se conocen dos formas de obtener el polímero sintético, la manera química y electroquímica. La diferencia es que la manera química produce una cantidad considerable de material soluble en agua, y la formación de oligómeros de bajo peso, por otro lado, electroquímica, se forma el polímero de forma más homogénea⁴. Así, en las últimas décadas ha surgido un enorme interés por los polímeros conductores, debido a sus aplicaciones como semiconductores, recubrimientos contra corrosión, catálisis y como material para baterías recargables².

¹ Seymour, R. B., & Charles Jr, E. (2021). Introducción a la química de los polímeros. Reverté.

² Real Academia Española. (2014). Diccionario de la lengua española, 23ª.ed. [versión 23.7 en línea]. <https://dle.rae.es>

³ Restrepo, H. F., Cervera, J. G., Hoyos, A., B. I. B. I. A. N. (2005). Síntesis de poli-anilina por oxidación electroquímica. Dyna, 72(147), 57-63.

⁴ Hatchett, D. W.; Josowicz, M., Janata, J. Comparison of chemically and electrochemically synthesized polyaniline films. En: J. Electrochem. Soc. Vol. 146 (1999); p. 4535-4538.

Entre los tantos polímeros conductores, están los derivados de PANI. Además, dichos polímeros de mayor impacto debido al bajo costo de la materia prima, sus múltiples técnicas de sintetizar y la simplicidad de las mismas, sin dejar de lado su alta estabilidad⁵. Aunado a los derivados de PANI, los polímeros basados en unidades de pirrol (PP) y tiofeno (PT) también han encontrado aplicaciones diversas (Figura 1).

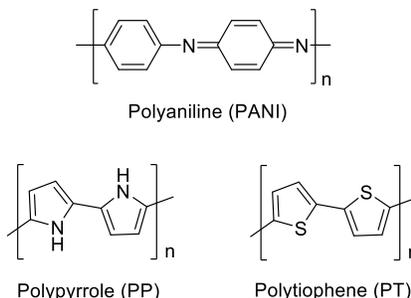
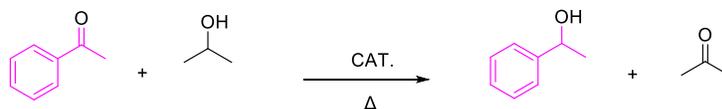


Figura 1. Estructura general de los polímeros de PANI.

Por otro lado, al combinar la anilina con un metal podemos lograr un compuesto, generando una nueva especie de material que nos ofrece la combinación de las propiedades fisicoquímicas, en nuestro caso, de ambos componentes en un solo compuesto⁶. Una de las aplicaciones de dichos compuestos la encontramos en Catálisis, de manera particular en reacciones de transferencia de hidrógeno (Figura 2).



Esquema 1. Reacción general para la transferencia de hidrogeno empleando un catalizador.

Las reacciones de transferencia acoplada de electrones y protones desempeñan un papel clave en los mecanismos de transducción de energía biológica. Estas reacciones también son fundamentales para los sistemas artificiales relacionados con la energía, como pilas de combustible, sensores químicos y otros dispositivos electroquímicos⁷. Los ejemplos biológicos incluyen, entre otros, citocromo C oxidasa y centros de reacción fotosintética. En tales sistemas, los electrones hacen un túnel entre los cofactores redox de una enzima, mientras que los protones acoplados se transfieren a través de un único enlace de hidrógeno o entre grupos protonables a lo largo de canales especiales conductores de protones⁷.

Metodología

Equipos

Para llevar a cabo las reacciones de electro-polimerización de anilina (formación de compuestos de PANI) se utilizaron dos equipos: Epsilon™ potenciostat/galvanostat (software EpsilonEC-USB) y Autolab® potenciostato galvanostato modelo PGSTAT204 (software NOVA 2.1). En ambos, se utilizó el experimento de la librería voltamperometría cíclica potenciostática con los siguientes parámetros: rango máximo 100 mA, potencial de inicio 0 V, potencial máximo superior 1.2 V, se utilizaron dos potenciales mínimos -1.0 V (para el primer experimento debido a que es necesario conocer la respuesta en esta ventana de potencial) y -0.4 V (experimentos posteriores mostraron que potenciales menores no muestran respuesta por lo que se decide

⁵ Durmus, Z., Baykal, A., Kavas, H., & Sözeri, H. (2011b). Preparation and characterization of polyaniline (PANI)-Mn3O4 nanocomposite. Physica. B, Condensed Matter, 406(5), 1114-1120. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.059>

⁶ Bedre, M. D., Basavaraja, S., Salwe, B. D., Shivakumar, V., Arunkumar, L., & Venkataraman, A. (2008). Preparation and characterization of Pani and Pani-Ag nanocomposites via interfacial polymerization. Polymer Composites, 30(11), 1668-1677. <https://doi.org/10.1002/pc.20740>

⁷ Hammes-Schiffer, S., & Stuchebrukhov, A. A. (2010). Theory of coupled electron and proton transfer reactions. Chemical Reviews, 110(12), 6939-6960. <https://doi.org/10.1021/cr1001436>

acortar la ventana), potencial de parada 0 V, número de escaneos 20 y una velocidad de escaneo de 0.05 V. En el caso específico de los derivados de tiofeno (**T1** y **T2**), la ventana de potencial es de -0.5 V a 1.2 V. Para la adquisición de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se utilizó un 500 MHz Bruker Avance III HD Ultrashield. Los espectros fueron obtenidos en cloroformo deuterado (CDCl_3) o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) según el experimento.

Polimerización de derivados de fluoro- y metoxi-anilina.

En una celda con 10 mL de medio **SM2** (**SM2**: mezcla acetonitrilo, agua, ácido sulfúrico 6.2:3:0.5), se adiciona: *p*-fluoranilina (0.048 mL, 50 mM) o *p*-metoxianilina (61.5 mg, 50 mM), para realiza la electropolimerización, en experimentos independientes.

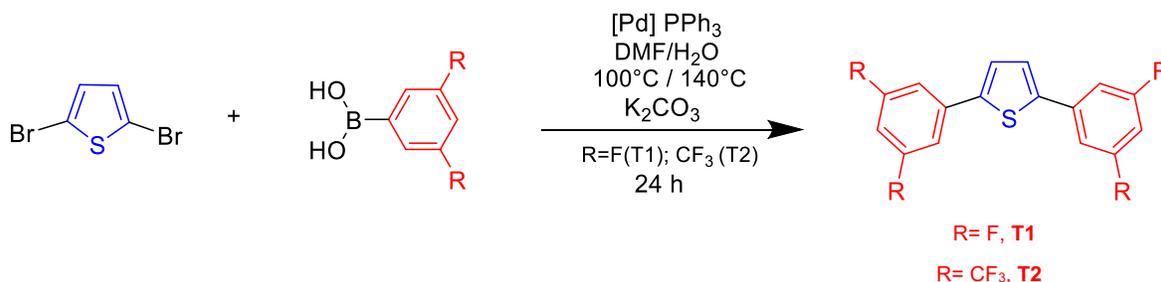
Electro-síntesis de M-PANI-grafito compositos (M= Fe y Ru).

En una celda con 10 mL de **SM2**, considerando el volumen total, se adiciona: anilina (0.046 mL, 50 mM) y el correspondiente cloruro metálico; en misma concentración que la anilina. Las sales se utilizaron tal como se obtuvieron siendo: cloruro de rutenio (III) monohidratado (104 mg, 50 mM) y cloruro de hierro (III) (81.1 mg, 50 mM). Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de Pt y electrodo de trabajo de grafito extraído de lápices 2HB marca DIXON® modelo TICONDEROGA® para realizar los experimentos. Las soluciones de cada metal fueron posteriormente secadas a 70°C durante 24 horas en plancha de calentamiento. Las películas obtenidas de PANI-M fueron caracterizadas en agua-ácido sulfúrico (9.5:0.5).

Acoplamiento de enlace C-C, vía reacción Suzuki-Miyaura, para la formación de tiofeno-arilo (Esquema 1).

Síntesis del derivado **T1**: En una ampolla Young, se adiciona el 2,4-dibromotiofeno (0.093 mL, 0.826 mmol), ácido (3,5-difluorofenil)borónico (274 mg, 1.73 mmol), Carbonato de potasio (228 mg, 1.65 mmol), bis(acetonitrilo)dicloro de paladio (II) (4 mg, 0.010 mmol), trifenilfosfina (4 mg, 0.0165 mmol), mezcla de DMF/ H_2O en relación 2:1 (3mL). Posteriormente se adicionó 20 mL de agua a la ampolla y 20 mL de hexanos, se realizó una extracción de la fase de hexanos. Se añadió MgSO_4 y se dejó secar a temperatura de 70°C.

Síntesis del derivado **T2**: En una ampolla Young, se adiciona el 2,4-dibromotiofeno (0.093 mL, 0.826 mmol), ácido (3,5-bis(trifluorometil)fenil)borónico (447 mg, 1.73 mmol), carbonato de potasio (228 mg, 1.65 mmol), bis(acetonitrilo)dicloro de paladio (II) (4mg, 0.010 mmol), trifenilfosfina (444 mg, 1.65 mmol), mezcla de DMF/ H_2O en relación 2:1 (3mL). Posteriormente se adicionó hexanos a la ampolla, se observó una separación de fases y la que contenía los hexanos se llevó a secar con MgSO_4 y la que contenía DMF/ H_2O se llevó a calentamiento a 70° C. Con la fracción restante del solvente se llevó a una placa cromatografía y se eluyó con hexanos, en esta se observan 5 fracciones fluorescentes, se analizaron con técnica de RMN la fracción 1 (F1), fracción 2 (F2), fracción 3 (F3) y fracción 4 (F4).



Esquema 2. Ruta de síntesis de los derivados de tiofeno-arilo (T1-2).

Polimerización de derivados de tiofeno

En una celda se añaden 10 mL de M0 (10 mL de acetonitrilo) con **T1** (30 mg, 1 mM) y se realiza la polimerización electroquímica según los datos antes mencionados. En la misma, se adiciona tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (0.1 mL, 0.1 M) y se realiza la polimerización electroquímica según los datos antes mencionados.

Reacción de hidrogenación por transferencia de protones usando los compositos de Fe y Ru (Figura 2).

Mediante microondas: En un tubo Anton Paar se adicionó 150 μL (1.28 mmol) de acetofenona, 2 mL de isopropanol el cual actuó como reactivo y como disolvente, 72 μL de KOH (10% mol) y compositos de M-PANI. Los metales empleados fueron Ru y Fe. Se sometió a una potencia de 40 watts y una temperatura máxima de 110°C durante 60 minutos en microondas.

Mediante calentamiento convencional: En una ampolla Young se adicionó 150 μL (1.28 mmol) de acetofenona, 2 mL de isopropanol el cual actuó como reactivo y como disolvente, 72 μL de KOH (10% mol) y compositos de PANI-Metal. Los metales empleados fueron Ru y Fe. Las ampollas fueron llevadas a calentamiento convencional a 100°C y 140°C durante 24 horas. Se realizó un control cambiando el composito PANI-Metal por un grafito.

Mediante ultrasonido: En un tubo de ensaye se adicionó 150 μL (1.28 mmol) de acetofenona, 2 mL de isopropanol el cual actuó como reactivo y como disolvente, 72 μL de KOH (10% mol) y compositos de PANI-Ru. En un ensayo adicional se empleó como catalizador 0.1 mL de RuCl_3 al 10% p/v. Dicho ensayo se llevó a cabo en ultrasonido durante 30 min.

Activación foto-catalítica de peróxido de hidrógeno.

Se colocó en un tubo de ensayo 1.5 ml de peróxido de hidrógeno al 30%, posteriormente se añadió un grafito con la película del polímero y se dejó expuesto a la luz solar por aproximadamente 10 minutos.



Esquema 3. Reacción general de la activación de peróxido de hidrógeno por fotocatalísis.

Resultados y discusión

El primer paso fue dirigido a la síntesis de los compositos de naturaleza M-PANI-Grafito 2HB (M= Fe o Ru) mediante experimentos de VC (ver metodología). En la figura 3 se muestran los voltamperogramas, observando el aumento de la intensidad de la corriente (I) a medida que los ciclos aumentan.

Además, el composite Fe-PANI muestra la mayor intensidad de corriente con valores de 45.9 y -46.6 mA, a 1.0 y 0.1 eV, respectivamente. La segunda mejor respuesta en intensidad es observada en el composite Ru-PANI con valores aproximados de 30 mA, a potenciales de 0.7 y 0.3 eV. Finalmente, el composite de PANI presenta las menores intensidades con valores de intensidad de corriente menores a 23 mA.

En este punto, se puede sugerir que el metal permite una mayor respuesta en la intensidad de corriente, además de retardar el proceso de oxidación en el crecimiento del polímero, requiriendo un mayor potencial en cada ciclo en VC.

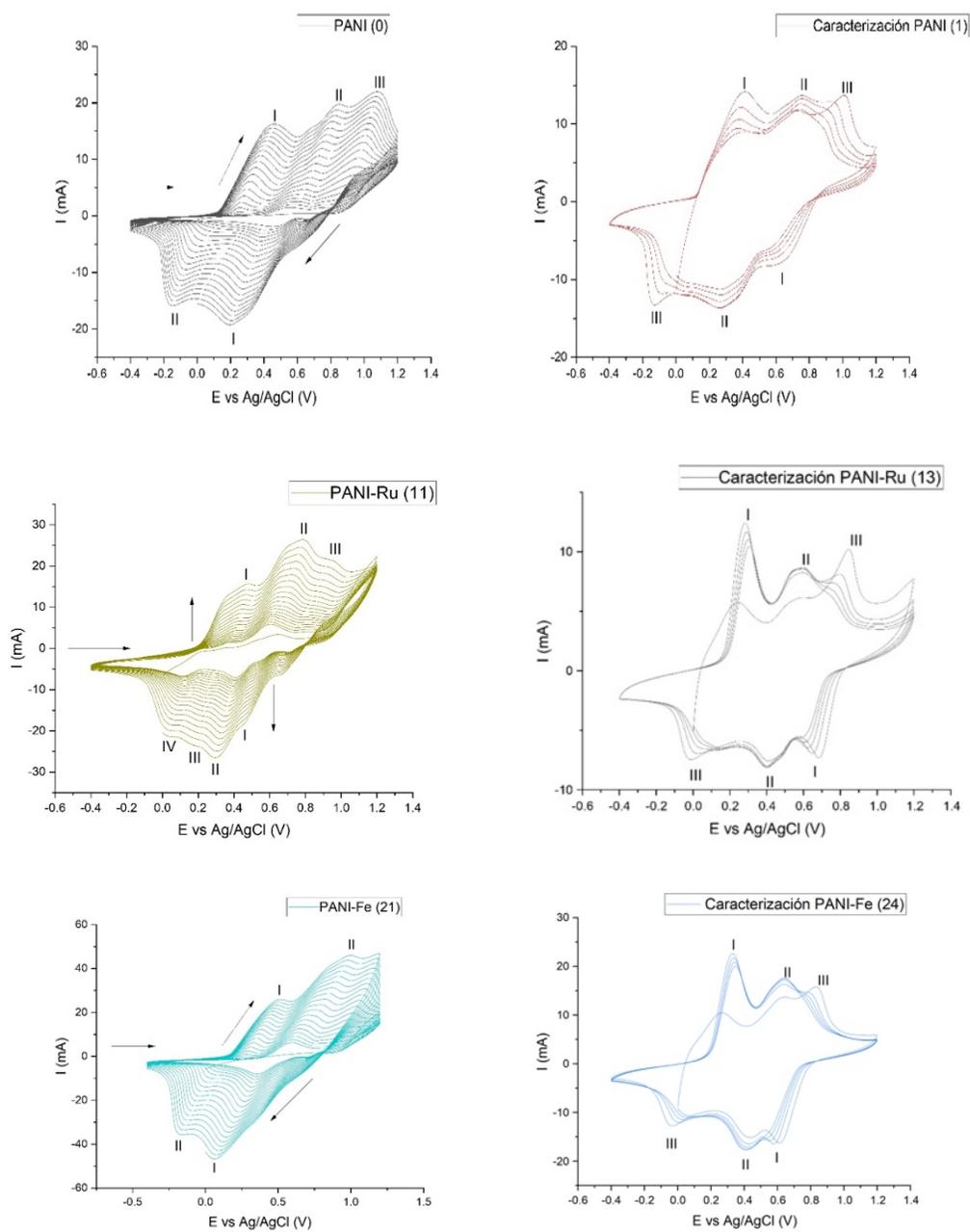


Figura 2. Voltamperogramas obtenidos de la síntesis y caracterización de los composites: a-b) PANI; c-d) Ru-PANI y e-f) Fe-PANI, respectivamente.

Por otro lado, dada la importancia de los grupos sustituyentes “Electro-donador o atractor” y la posición (*orto*-*meta*- y *para*-) dentro de los derivados de anilina, nos motivó a estudiar la respuesta electroquímica de los derivados de *para*-R-anilina (R= OMe o F). Los resultados se muestran en la figura 4, mostrando valores de intensidad de corriente de 5 mA a valores de potencial de oxidación a 0.8 y 0.7 eV, respectivamente. Lo anterior sugiere que los nuevos composites obtenidos, empleando el medio SM2, presentan una menor respuesta que el composite de PANI, atribuyendo al bloqueo de la posición *para*-, teniendo que generar especie polimerizables en la posición *orto*- (Figura 4).

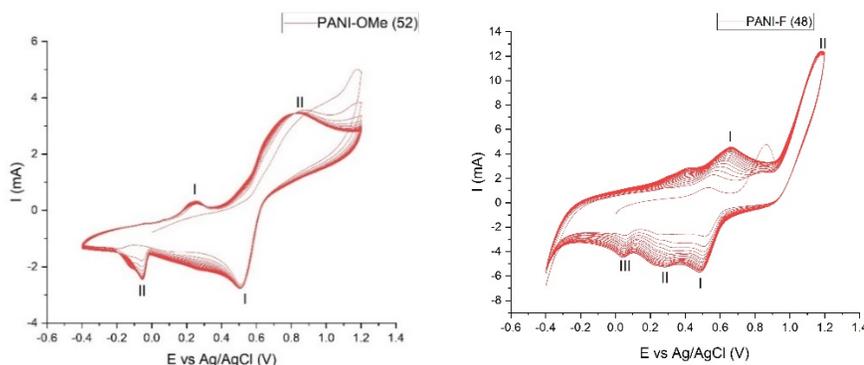


Figura 3. Voltamperogramas obtenidos de la síntesis y caracterización de los composites PANI-OMe y PANI-F-HB grafito.

El análisis de ambas soluciones mediante RMN de protón, sugiere la formación de nuevas especies, de manera independiente, las cuales se encuentran en proceso de caracterización.

Teniendo en mano los composites de Fe- y Ru-PANI-HB, el siguiente paso fue realizar los estudios de hidrogenación catalítica mediante transferencia de protones en microondas (ver figura 2 y metodología). El composite Fe-PANI mostró una conversión moderada 1:0.95 (producto señal a 7.85 ppm/ reactivo señal a 4.8 ppm). En el espectro de la figura 5 se observa tanto producto como reactivos.

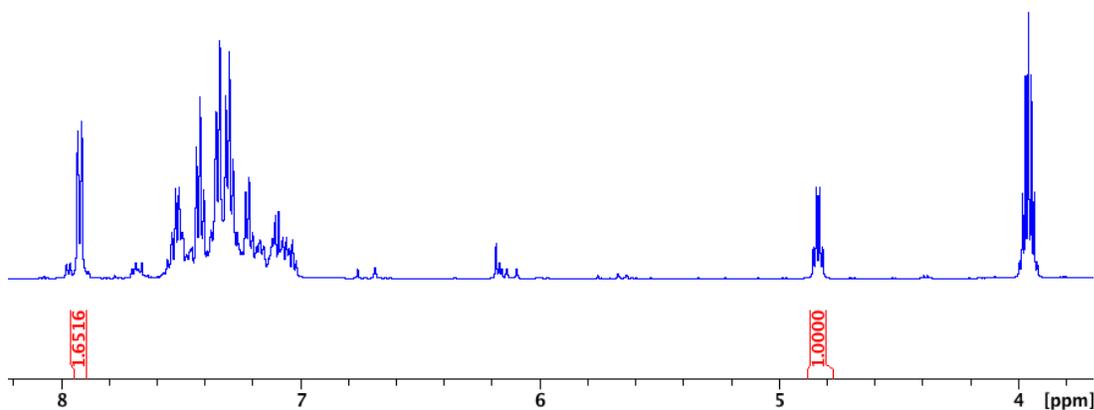


Figura 4. Espectro del crudo de reacción para la hidrogenación catalizada por Fe-PANI.

En tanto, el composite Ru-PANI muestra resultados similares que el derivado de hierro, con 55% de conversión. Lo anterior sugiere la necesidad de incrementar la carga del catalizador o el tiempo de la reacción. Se debe puntualizar que los métodos de calentamiento convencional (140 °C) o con ultrasonido (u.s.) conduce a la recuperación de material de partida, en base al análisis del crudo mediante experimentos de RMN.

Relacionado a la actividad foto-catalítica, de manera particular la activación de peróxido de hidrógeno, ambos composites mostraron buenos resultados, quedando pendiente la determinación del volumen final de oxígeno generado.

Como se mencionó brevemente en la introducción, los polímeros de tiofeno (PT) también juegan un papel importante en diversas áreas p.e. catálisis, materiales, sensores, etc. En recientes fechas nuestro grupo de investigación se ha enfocado en la obtención de nuevos PT, mediante métodos electroquímicos. Así, como una extensión natural a dichas investigaciones, nos dimos a la tarea de obtener los nuevos derivados T1 y T2 como se muestra en el esquema 1.

De primera instancia se analizó el espectro de protón del compuesto T2, aquí se identificaron tres singuletes ubicados en los desplazamientos en 8.04, 7.82 y 7.49 ppm (Figura 5). La asignación completa se realizó mediante el análisis mediante los espectros de 1D y 2D de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y con ayuda de experimentos APT y HMBC, se pueden observar 4 señales cuaternarias con un desplazamiento de 123.1, 132.6, 135.6 y 142.1 ppm. A su vez se identificaron 3 señales de los grupos CH con un desplazamiento de 121.4, 125.5, 126.4 ppm. La asignación inequívoca de los carbonos unidos a los átomos de flúor se deduce fácilmente con el acoplamiento de ^{19}F , ya que muestra un valor de $^1J_{\text{C-F}}=271.9$ Hz y $^2J_{\text{C-F}}=33$ Hz, respectivamente.

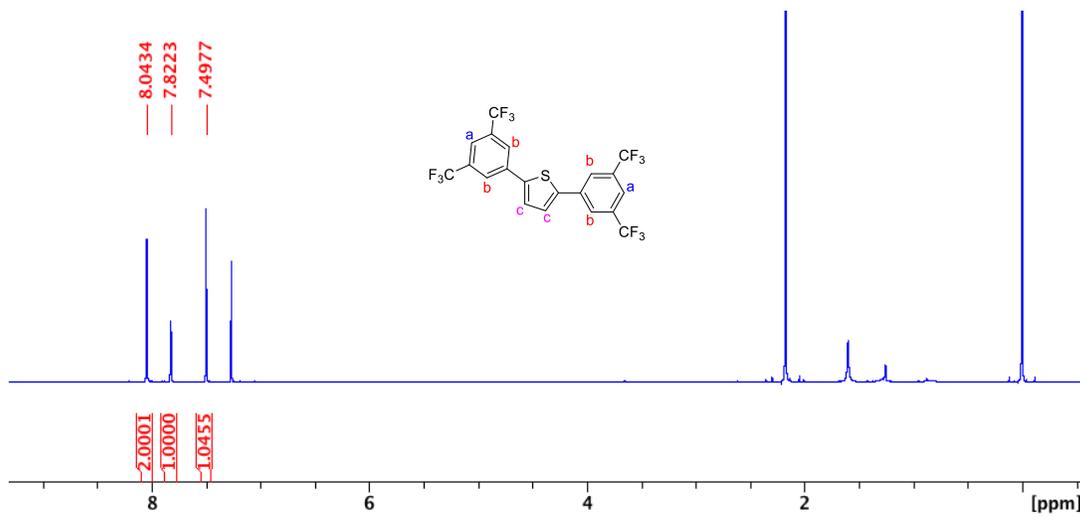


Figura 5. Espectro de ^1H del compuesto 2,5-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)tiofeno.

El compuesto T1, también fue caracterizado mediante experimentos de RMN 1D y 2D, sin embargo no será discutido por analogía con T2.

El siguiente paso fue dirigido a estudiar las propiedades redox de los monómeros T1-2 mediante experimentos de VC. En la siguiente figura se muestran los resultados, ambos derivados son activos, sin embargo, la respuesta de intensidad de corriente es mucho menor comparada con PANI. De manera puntual, T1 muestra valores de 1.5 y -2 mA. En tanto, T2 muestra valores de 3.5 y -3.0 mA a 0.7 y 0.3 eV, respectivamente.

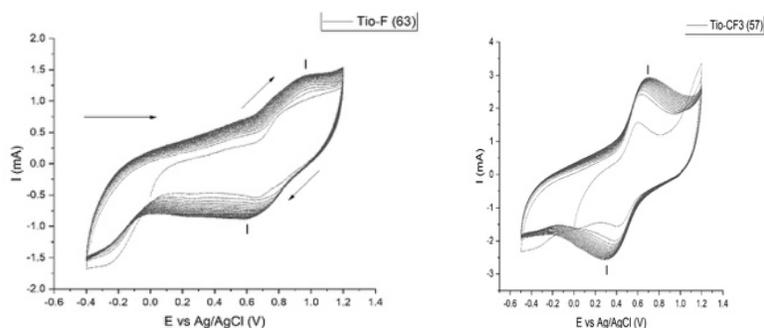


Figura 7. Voltamperogramas de T1 y T2, respectivamente.

Conclusiones

De los resultados obtenidos en el presente verano de investigación, se logró la síntesis de dos derivados de tiofeno (T1-2) mediante acoplamiento de Suzuki-Miyaura. Se logró la caracterización de estos derivados mediante RMN, así como la electropolimerización de los derivados obteniendo respuestas de I desde los 3.1 hasta los -2.5 mA en grafito HB2. Además, se logró la electropolimerización de derivados de PANI y PANI-R (R=OMe o F), así como composites M-PANI (M= Fe o Ru) obteniendo películas depositadas en grafito HB2 que fueron utilizados para la activación de peróxido de hidrógeno e hidrogenación catalítica de acetofenona con isopropanol mediante microondas, ultrasonido y calentamiento convencional.

Agradecimientos

N.A.G.A., N.B.T., R.R.D., E.A.G.C., L.A.R.V. y V.H.T.R.- Agradecemos al Dr. Oracio Serrano Torres y a la M. en C. Rosa María Sevillano Arredondo, miembros del Laboratorio de Electroquímica Ambiental, por la oportunidad y apoyo que se nos brindaron durante la realización de la estancia dentro de este proyecto. De igual manera, agradecemos a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado por permitir que el programa Veranos de Investigación de la Universidad de Guanajuato se lleven a cabo, al CONACHYT, al Laboratorio Nacional UG-UAA-CONACHYT, y a diversos colaboradores que nos permitieron llevar a cabo este proyecto.