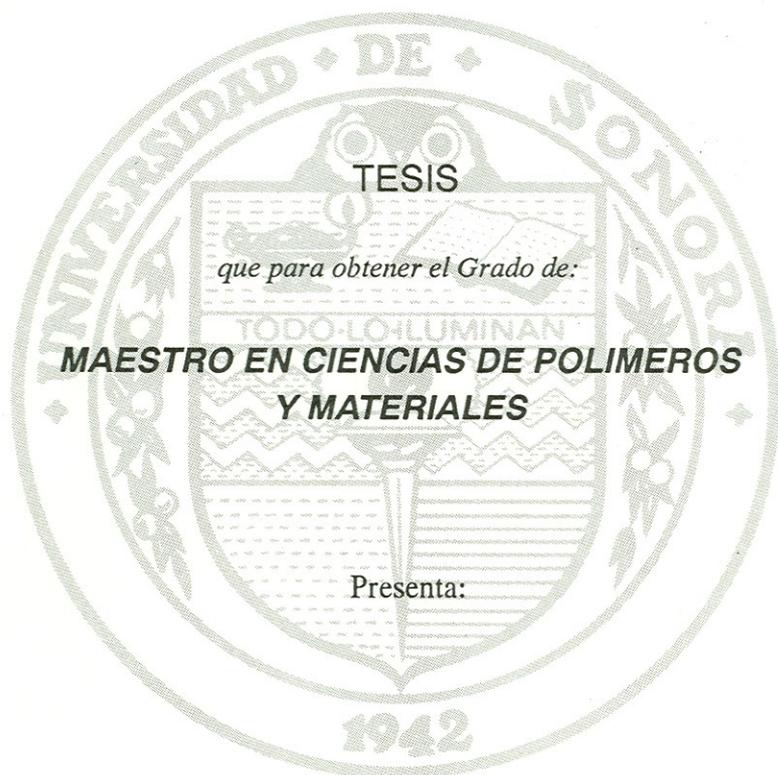


UNIVERSIDAD DE SONORA

CENTRO DE INVESTIGACION EN POLIMEROS Y MATERIALES

Síntesis y Resonancia del Espín Electrónico
de Polianilinas Electroconductoras



Heriberto Grijalva Monteverde

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	ii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vi
OBJETIVOS	vii
RESUMEN	viii
INTRODUCCION	1
FUNDAMENTOS TEORICOS	3
Polímeros Conductores	3
Polianilina	3
Estructura	4
Síntesis de Polianilina	4
<u>Síntesis Química Clásica.</u>	6
<u>Síntesis Electroquímica.</u>	6
Mecanismo de Polimerización.	7
Conductividad Eléctrica	8
Teoría de bandas en los Sólidos.	10
<u>Polarones y Bipolarones.</u>	13
Propiedades Magnéticas	15
Efecto de la Temperatura.	16
Resonancia del Espín del Electrón.	21
<u>La condición de resonancia.</u>	21
PARTE EXPERIMENTAL	26

CONTENIDO (Cont.)

	Página
Síntesis de polianilina con triflato de cobre(II).	26
Relación anilina:Cu(CF ₃ SO ₃) ₂ = 1:1.75	26
Relación anilina:Cu(CF ₃ SO ₃) ₂ = 1:3	27
Síntesis de polianilina con perclorato de cobre(II).	28
Relación anilina:Cu(ClO ₄) ₂ = 1:2	28
Tratamientos químicos y caracterizaciones de las polianilinas.	28
Obtención de polianilinas bases	28
Tratamiento de PAN2B con CF ₃ SO ₃ H	29
Tratamiento de PAN3B con HClO ₄	29
Conductividad Eléctrica.	30
Mediciones Espectroscópicas	30
RESULTADOS Y DISCUSION	31
Conductividad Eléctrica	31
Espectro de Infrarrojo.	36
Espectro Ultravioleta-Visible.	40
Estudios Magnéticos	46
RSE de PAN3	46
RSE de Polianilina base (PAN3B).	53
Espectro de RSE de PAN3AP.	54
CONCLUSIONES	58
BIBLIOGRAFIA	60

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diferentes estructuras de la polianilina, según el estado de oxidación que presente.	5
2. Acoplamiento oxidativo de unidades de anilina: a). en posición "para" y b). En posición "orto".	9
3. Diagrama simplificado de las bandas de energía para los distintos materiales.	12
4. Diagrama simplificado de la formación de polarones y bipolarones en los polímeros electroconductivos.	14
5. Comportamiento en un campo magnético de: a) Sustancias diamagnéticas y b) Sustancias paramagnéticas	17
6. Gráfica de susceptibilidad contra temperatura mostrando los comportamientos de la ley de Curie y de Curie-Weiss.	19
7. Dependencia de la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura de los materiales: a) Paramagnéticos, b) Ferromagnéticos y c) Antiferromagnéticos	20
8. Separación de las energías de los espines de un electrón y formas de los picos que aparecen en un espectrómetro de RSE.	24
9. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN1.	33
10. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN2AT.	35
11. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN3.	38
12. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN3AP.	39
13. Espectro infrarrojo obtenido para PAN2B.	41
14. Espectros electrónicos obtenidos para las soluciones de las polianilinas en DMSO	42

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

Figura	Página
15. Representación de las reacciones de protonación de polianilina: a) Sobre los nitrógenos iminas de los grupos quinonas y b) sobre los nitrógenos aminos de los grupos anilinas	45
16. Espectros de RSE obtenidos a diferentes temperaturas para: a).- Perclorato de polianilina (PAN3) y b).- Triflato de polianilina (PAN2).	47
17. Dependencia de la intensidad de la señal de RSE a la temperatura para polianilina dopada con: triflato y perclorato.	48
18. Dependencia a la temperatura que presenta la anchura entre las máximas pendientes (W) de la señal RSE para PAN3 libre de oxígeno y con oxígeno adsorvido.	50
19. Dependencia a la temperatura de la intensidad relativa de la señal de RSE para PAN3 libre de oxígeno y con oxígeno adsorvido.	52
20. Dependencia a la temperatura que presentan los valores de W de la señal RSE para PAN3AP libre de oxígeno y con oxígeno adsorvido.	55
21. Dependencia a la temperatura de la intensidad relativa de la señal de RSE para PAN3AP libre de oxígeno y con oxígeno adsorvido.	56

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Composiciones, valores de conductividad eléctrica y energías de activación de triflatos de polianilina y sus derivados. [(-C ₆ H ₄ NH-)(CF ₃ SO ₃) _x .yH ₂ O].	32
2. Composición, valores de conductividad eléctrica y energías de activación de percloratos de polianilina y sus derivados. [(-C ₆ H ₄ NH-)(ClO ₄) _x .yH ₂ O] _n	37
3. Valores observados para polianilinas en las mediciones de RSE a temperatura ambiente.	49

OBJETIVOS

- a).- Llevar a cabo la síntesis de polianilina electroconductiva en una sola etapa, mediante la polimerización de anilina trifluorometanosulfonato (triflato) de cobre(II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, como agente oxidante.

- b).- Caracterizar los productos obtenidos mediante estudios espectroscópicos y mediciones de conductividad eléctrica. Comparar los resultados con los correspondientes al perclorato de polianilina.

- c).- Estudiar las propiedades magnéticas de los percloratos y triflatos de polianilina obtenidos, mediante el empleo de espectroscopía de resonancia del espín del electrón (RSE).

RESUMEN

Se sintetizó polianilina dopada con iones CF_3SO_3^- , por reacción directa entre anilina y trifluorometanosulfonato (triflato) de cobre(II) en acetonitrilo; los productos obtenidos fueron caracterizados utilizando técnicas espectroscópicas de infrarrojo y de Uv-vis. Los triflatos obtenidos $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ y $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH-})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.5} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}]_n$, presentaron valores de conductividad eléctrica de 3.40 y 2.11 S/cm, y energías de activación de 0.03 y 0.04 eV respectivamente.

Asimismo, se realizaron estudios de RSE sobre los percloratos y triflatos de polianilina observándose comportamientos magnéticos semejantes. Para los percloratos de polianilina las mediciones de RSE se realizaron tanto para muestras libres de oxígeno como para las que estuvieron en contacto con este. Los comportamientos magnéticos observados pueden ser explicados en base a espines de polarones los cuales se acoplan antiferromagnéticamente. En estudios realizados sobre percloratos de polianilina obtenidos por métodos químicos diferentes (por oxidación directa de anilina con perclorato de cobre(II) y por tratamiento de polianilina base con ácido perclórico), se observaron distintos comportamientos magnéticos que se explican por diferencias estructurales en las cadenas poliméricas.

INTRODUCCION

A partir del descubrimiento del poliacetileno conductor, la investigación sobre polímeros conductores se ha intensificado. La polianilina es uno de los materiales que ha recibido mayor atención, debido a su estabilidad y a sus aplicaciones potenciales.¹⁾

Mientras que en la mayoría de los polímeros conductores la conductividad eléctrica sólo depende del estado de oxidación, la polianilina es el primer caso donde la conductividad depende, además, del grado de protonación presente en los átomos de nitrógeno de la cadena polimérica.²⁾

Por lo general, la polianilina se prepara mediante la polimerización oxidativa de anilina por métodos químicos o electroquímicos.¹⁾ Algunas propiedades físicas de la polianilina, como son la conductividad eléctrica y la solubilidad, dependen en gran medida de el método de síntesis utilizado. Generalmente los polímeros electroconductivos son insolubles en los solventes orgánicos comunes, lo cual dificulta su caracterización y la determinación de su estructura.³⁾ Además, la mayoría de estos materiales contienen una cantidad elevada de defectos en su cadena, provocando que presenten un gran número de electrones desapareados; esto complica el estudio del paramagnetismo intrínseco, el cual, a su vez, se relaciona con el mecanismo de transporte de carga.⁴⁾

Recientemente en trabajos realizados en nuestro Centro, se reportó que mediante la polimerización de anilina con el empleo de perclorato de cobre(II) como agente oxidante se obtiene, en una sola etapa, perclorato de polianilina con elevada solubilidad en dimetilsulfóxido (DMSO).³⁾ Debido

a su solubilidad, se piensa que la cadena polimérica del perclorato de polianilina presenta pocos defectos y/o entrecruzamientos. Lo anterior hace que el perclorato de polianilina sea un material factible para el estudio del magnetismo intrínseco y del mecanismo de transporte en polianilinas electroconductoras. Por otro lado, el uso de perclorato de cobre(II) presenta riesgos debidos a la naturaleza explosiva del perclorato, lo cual limita las posibles aplicaciones de los polímeros que lo contengan. Por consiguiente, es importante encontrar un oxidante apropiado con el que se obtenga polianilina de calidad comparable a la obtenida con el uso de perclorato de cobre(II).

Con base en los planteamientos anteriores, los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- a).- Llevar a cabo la síntesis de polianilina electroconductiva en una sola etapa, mediante la polimerización de anilina con trifluorometanosulfonato (triflato) de cobre(II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, como agente oxidante.
- b).- Caracterizar los productos obtenidos mediante estudios espectroscópicos y mediciones de conductividad eléctrica. Comparar los resultados con los correspondientes al perclorato de polianilina.
- c).- Estudiar las propiedades magnéticas de los percloratos y triflatos de polianilina obtenidos, mediante el empleo de espectroscopía de resonancia del espín del electrón (RSE).

FUNDAMENTOS TEORICOS

Polímeros Conductores

La investigación sobre polímeros conductores se inició al descubrir que el polímero inorgánico polisulfuro de nitrilo, $(SN)_x$, presenta comportamiento metálico, es decir, su conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura. Esta propiedad es intrínseca del material y se debe a la presencia de un electrón desapareado sobre cada átomo de nitrógeno de la cadena polimérica.⁵⁾

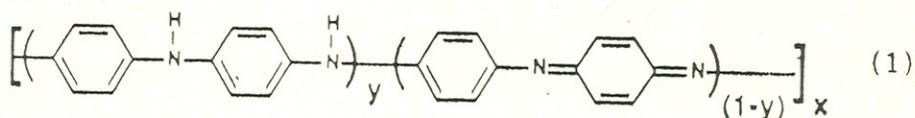
Con excepción del $(SN)_x$, todos los polímeros se consideraban materiales dieléctricos debido a que todos sus electrones están apareados. Sin embargo, con el descubrimiento de que el poliacetileno, $(-CH=CH-)_n$, se puede convertir en conductor eléctrico al ser tratado con agentes oxidantes o reductores apropiados, se produjo un gran desarrollo de las investigaciones sobre polímeros conductores.

Polianilina

Uno de los polímeros electroconductivos que ha empezado a estudiarse extensamente es la polianilina, debido a su alta estabilidad, potencialidad de aplicación y bajo costo del monómero que la forma. La polianilina no es un material nuevo, ya que se conoce desde hace más de 150 años, en el transcurso de los cuales ha sido bastante estudiada y se le ha dado diversas aplicaciones.⁶⁾ Sin embargo, las investigaciones sobre este polímero como material electroconductivo se iniciaron en los últimos años.

Estructura.

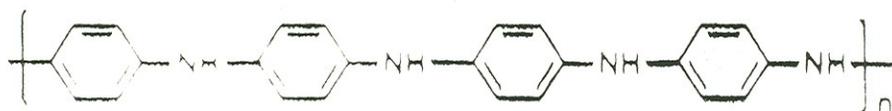
El término polianilina ha sido ampliamente utilizado para describir cualquier material polimérico obtenido por oxidación de anilina. Las propiedades físicas que presenta dicho polímero dependen, en gran medida, de su estructura. Es posible representar la estructura general de la polianilina como un copolímero formado por unidades reducidas y oxidadas de anilina que se repiten a lo largo de la cadena,²⁾ como se indica a continuación:



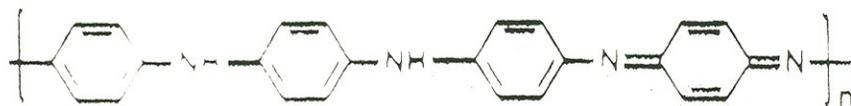
En el caso de que el polímero no contenga unidades oxidadas, es decir, que $y = 1$, tendremos la estructura de un polímero que sólo contiene grupos aminos y que es denominado como "leucoemeraldina". Si el valor de y es igual a 0.5 ó semejante se tiene una estructura que contiene por igual grupos amina y grupos imina, la cual recibe el nombre genérico de emeraldina base. Cuando la polianilina se encuentra completamente oxidada, la estructura sólo contiene grupos iminas, por lo que y es igual a 0, y entonces recibe el nombre de pernigranilina.⁷⁾ En la figura 1 se muestran las diferentes estructuras posibles para polianilina.

Síntesis de Polianilina

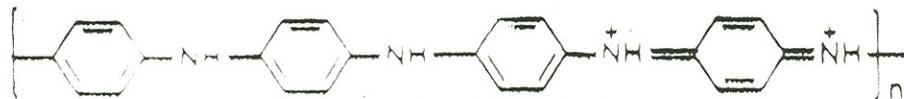
Existen diferentes métodos para llevar a cabo la síntesis de polianilina, influyendo éstos en las características que presenta el producto. La mayoría de los métodos de síntesis que se han desarrollado



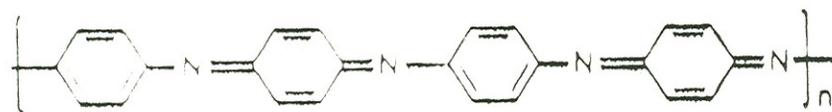
LEOCOEMERALDINA
(Aislante)



EMERALDINA BASE
(Aislante)



SAL DE EMERALDINA
(Conductor)



PERNIGRANILINA
(Aislante)

Fig. 1. Diferentes estructuras de la polianilina, según el estado de oxidación que presente.

se ubican dentro de dos tipos generales de obtención: síntesis química clásica y los métodos electroquímicos.¹⁾

Síntesis Química Clásica.

La polianilina se obtiene mediante la oxidación directa de anilina por agentes oxidantes apropiados, como son los siguientes: dicromato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, nitrato cérico, etc. La reacción se puede llevar a cabo con diferentes relaciones molares entre el monómero y el agente oxidante. Se ha observado que cuando se utilizan cantidades excesivas del oxidante se produce una descomposición en el producto.⁸⁾ La reacción de síntesis se efectúa, por lo general, en un medio ácido, utilizando la mayoría de las veces ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.¹⁾ Uno de los parámetros que más influyen sobre la calidad del polímero obtenido es su peso molecular, de tal forma que se puede observar que entre mayor sea ésta, se obtienen materiales con mayor estabilidad.

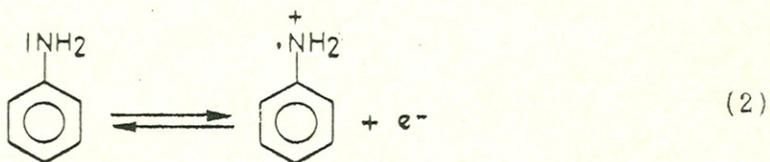
Síntesis Electroquímica.

La síntesis electroquímica de polianilina consiste, en forma general, en una reacción de oxidación anódica de anilina sobre un electrodo metálico inerte. Por lo general la oxidación de anilina se realiza sobre un electrodo de platino, aunque también se han utilizado electrodos de cobre, cinc, oro, cromo, plomo, etc.^{1,8)}

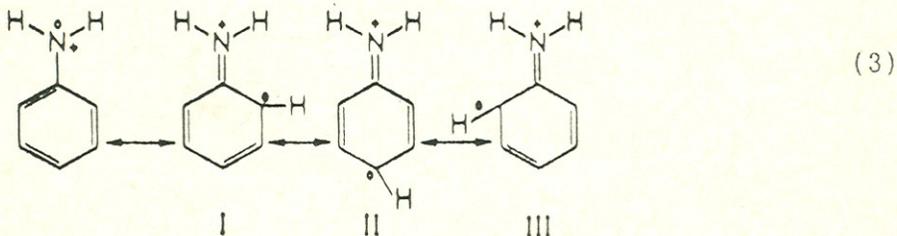
La síntesis electroquímica de polianilina presenta algunas ventajas sobre la síntesis química clásica, como son las siguientes: el producto obtenido es limpio y no es indispensable extraerlo de la mezcla solvente-monómero-oxidante; además, se puede caracterizar el producto in situ, mediante técnicas espectroscópicas, conductimétricas, etc.

Mecanismo de Polimerización.

La gran variedad de métodos empleados para la obtención de polianilina ha dado como resultado grandes diferencias entre las propiedades de los productos obtenidos, por lo que se han propuesto diferentes mecanismos de reacción. Sin embargo, la mayoría de los investigadores coincide en que el primer paso de la polimerización es la oxidación de la anilina para formar un catión radical. Dicha reacción es de gran importancia en el desarrollo de la polimerización y es independiente del pH que posea el medio en el que se realice la síntesis.^{1,9)}



El catión-radical formado se estabiliza por resonancia y puede presentar las siguientes formas canónicas:



Se ha verificado que en la síntesis electroquímica la polimerización oxidativa de la anilina se desarrolla por reacciones rápidas y sucesivas en posición "para" según se muestra en la figura 2a. También se obtienen productos por acoplamiento en posición "orto", aunque el rendimiento de éstos es muy pequeño debido al impedimento estérico (ver figura 2b).

Conductividad Eléctrica

Con el descubrimiento de los semiconductores y su empleo como transistores, surgió un gran interés en las propiedades eléctricas de los materiales. La diferencia mas obvia entre los metales, los aislantes y los semiconductores, es la magnitud de sus valores de conductividad. Los metales conducen fácilmente la electricidad y sus valores se encuentran entre 10^4 y 10^9 S/cm; los aislantes típicos conducen muy poco o prácticamente no conducen y presentan valores que se encuentran por debajo de 10^{-15} y los semiconductores típicos tienen valores que se encuentran entre 10^{-5} y 10^{-3} S/cm. Los límites entre estos rangos son un tanto arbitrarios y en ocasiones se presentan traslapes en las fronteras.

Sin embargo, los metales presentan una diferencia fundamental con respecto a los aislantes y los semiconductores: en la mayoría de los semiconductores y los aislantes la conductividad aumenta cuando la temperatura se incrementa, mientras que en los metales la relación es inversa, esto es, los valores de la conductividad disminuyen al incrementarse la temperatura.¹⁰⁾

La conductividad eléctrica, σ , está dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = ne\mu,$$

(4)

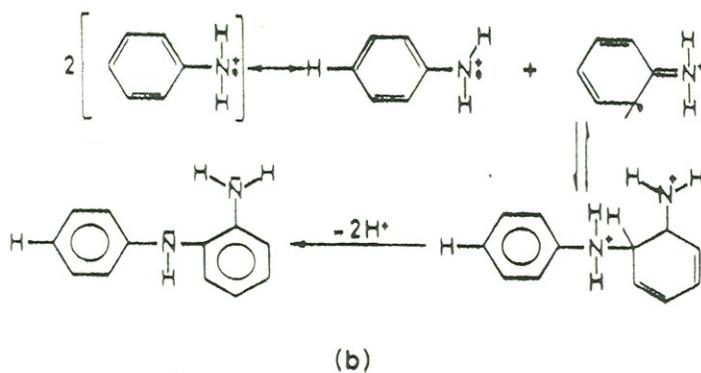
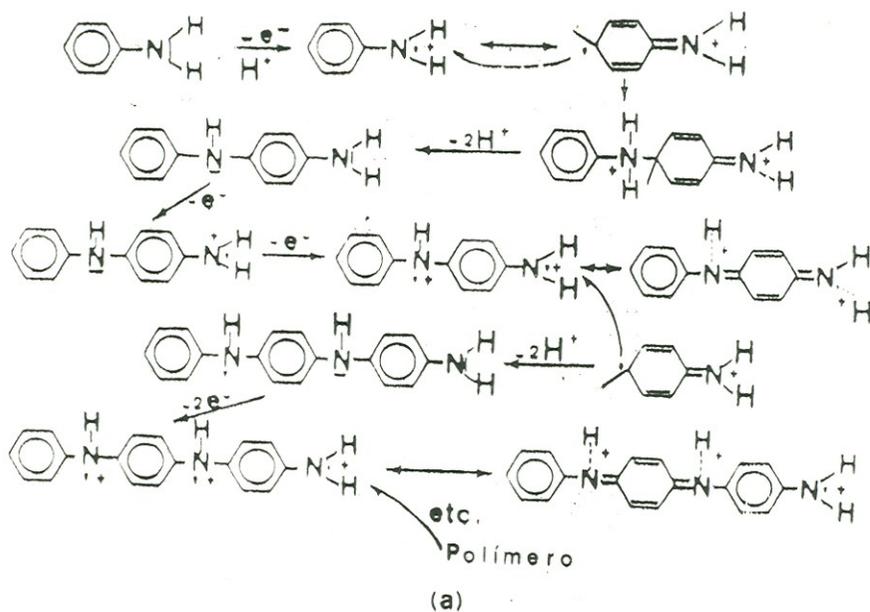


Fig. 2. Acoplamiento oxidativo de unidades de anilina:
 a). En posición "para" y
 b). En posición "orto".

donde n y e son el número y la carga de los acarreadores de carga respectivamente, y μ es su movilidad. La dependencia de σ con respecto a la temperatura en los diferentes materiales puede ser explicada considerando la dependencia a la temperatura que presenten los parámetros n , e y μ . En todos los casos e es constante e independiente de la temperatura. La movilidad μ es similar en la mayoría de los materiales y presenta un pequeño descenso al aumentar la temperatura, debido a las colisiones entre los electrones en movimiento y a los fonones que se producen por las vibraciones de la red. Por lo tanto, la causa principal de las diferencias en el comportamiento eléctrico de los diferentes materiales debe de ser el valor de n .

En el caso de los metales, n es muy grande y permanece prácticamente estable al variar la temperatura, de tal forma que la conductividad sólo cambia con la variación que presenta μ . En cambio, en los semiconductores y los aislantes, generalmente n se incrementa exponencialmente con el aumento de la temperatura. El incremento de n es tan grande con respecto a la disminución de μ , que nulifica el efecto de este último. De esta forma, σ se incrementa rápidamente con el aumento de la temperatura.

Teoría de bandas en los Sólidos.

La estructura electrónica de los diferentes tipos de materiales puede ser descrita en términos de la teoría de bandas. El enfoque químico que se utiliza para explicar la teoría de bandas está estrechamente ligado a la teoría del orbital molecular, la cual se aplica generalmente a moléculas pequeñas con tamaño finito y cuyos resultados pueden extrapolarse a moléculas de alto peso molecular con estructuras tridimensionales.

En la teoría del orbital molecular para una molécula diatómica se parte del traslape que presentan dos orbitales atómicos provenientes de dos átomos que reaccionan entre sí para formar dos orbitales moleculares, los cuales se encuentran deslocalizados con respecto a los orbitales que les dieron origen. De los orbitales moleculares formados, el de más bajo contenido energético se denomina orbital molecular de enlace, mientras que el de mayor energía recibe el nombre de orbital molecular de antienlace.

Al aumentar el número de átomos que se unen, se incrementa el número de orbitales moleculares formados. Así, por cada orbital atómico que se introduzca al sistema, se forma un nuevo orbital molecular, y, a medida que el número de orbitales moleculares crece, el promedio de la energía entre ellos disminuye. Los espacios energéticos prohibidos entre los orbitales se hacen tan pequeños que se les puede considerar como niveles energéticos continuos, es decir, como bandas energéticas.

La banda formada por los niveles ocupados de mayor energía recibe el nombre de banda de valencia (BV) y la formada por los niveles energéticos no ocupados de menor energía, se denomina banda de conducción (BC). El espacio energético prohibido que se encuentra entre estas bandas se conoce como banda de energía prohibida y su magnitud se simboliza como E_g .^{10,11)}

La elevada conductividad que presentan los metales se explica por la presencia de bandas parcialmente llenas o por la ausencia de bandas de energía prohibida. En el caso de los aislantes y los semiconductores, las bandas están totalmente llenas o vacías y lo que determina sus valores de conductividad son las magnitudes que poseen los espacios energéticos entre las bandas de valencia y la de conducción (Fig.3).

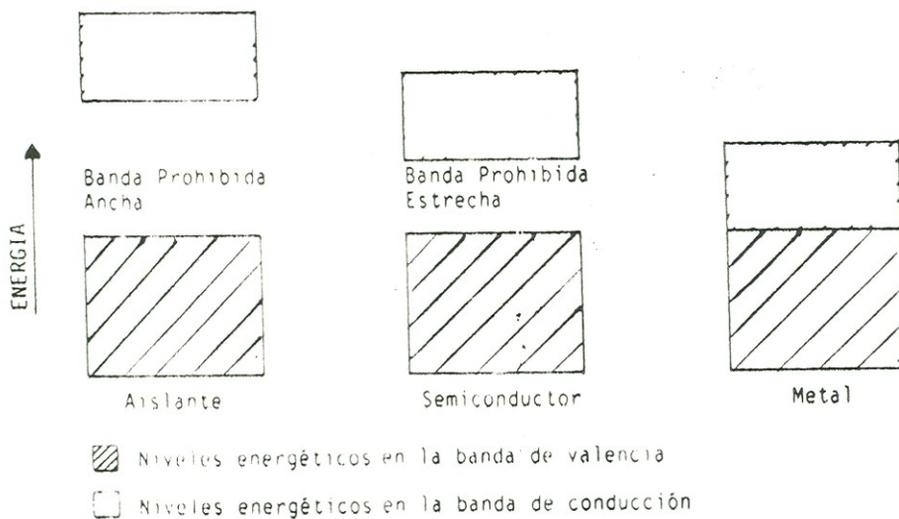


Fig. 3. Diagrama simplificado de las bandas de energía para los distintos materiales.

Fuente: (11)

Polarones y Bipolarones.

En los polímeros conductores se presentan algunas particularidades en la conducción de la corriente, ya que no poseen bandas parcialmente ocupadas. Inicialmente se consideró que el incremento observado en los valores de conductividad al dopar un polímero orgánico se explicaba con base en la formación de bandas energéticas desocupadas en su totalidad, análogamente al mecanismo de generación de acarreadores de carga en semiconductores inorgánicos dopados. De esta manera se asumió que se presentaba dopado tipo "p" al ser removidos los electrones de la banda de valencia, o tipo "n" si se adicionaban electrones a la banda de conducción. Sin embargo, al incrementarse las investigaciones en el campo de los polímeros conductores, se hizo notar que la teoría de bandas simple no podía explicar las propiedades magnéticas de los acarreadores de carga, generalmente electrones u hoyos en estos materiales. De esta forma, fue necesario aplicar algunos de los conceptos de la física del estado sólido, tales como polarones, bipolarones y solitones, para poder explicar algunos de los fenómenos electrónicos de los polímeros orgánicos.¹²⁾

De acuerdo a la teoría de bandas, al removerse un electrón de la banda de valencia de un polímero conjugado se forma un hoyo o catión-radical. Cuando el catión-radical se extiende a lo largo de algunas unidades monoméricas, se deslocaliza, provocando una deformación estructural. El nivel energético asociado con este catión-radical representa un orbital enlazante desestabilizado con energía mayor que la de la banda de valencia^{11,12)}(ver fig. 4b).

En física del estado sólido, un catión radical que se encuentra parcialmente deslocalizado sobre algún segmento del polímero recibe el

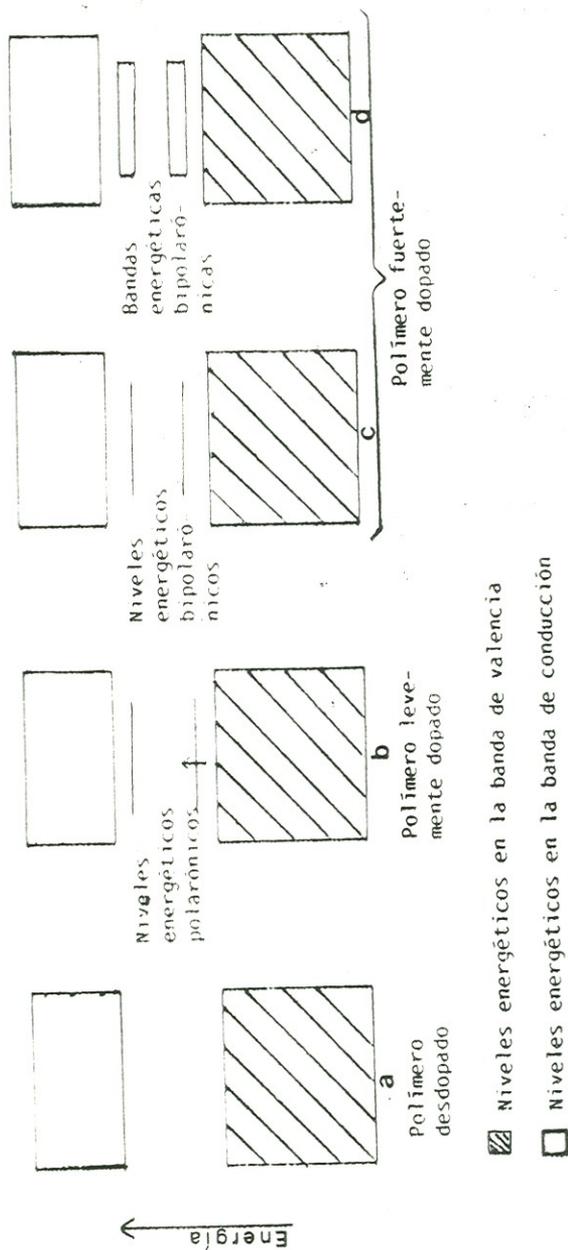


Fig. 4. Diagrama simplificado de la formación de polarones y bipolarones en los polímeros electroconductivos.

Fuente: (11)

nombre de polarón. Puesto que un polarón es un catión-radical, debe de tener un espín con un valor de $1/2$. Si se remueve otro electrón del polímero oxidado que ya contiene un polarón, pueden presentarse dos fenómenos: 1) si el electrón es removido de otro segmento de la cadena polimérica, se generará otro polarón independiente y, 2) en el caso de que el electrón sea removido del primer nivel polarónico, es decir, si se remueve el electrón desapareado, entonces se dará la formación de un dicatión, que en física del estado sólido recibe el nombre de bipolarón¹¹⁾ (fig. 4c). Tanto los polarones como los bipolarones son móviles y pueden desplazarse a lo largo de la cadena polimérica por medio de rearrreglos de enlaces dobles y sencillos en el sistema conjugado.

Cuando un polímero orgánico se somete a un proceso de dopado en bajas concentraciones, se observa la formación de polarones, en tanto que si el proceso de dopado es llevado a cabo elevadas concentraciones, las especies formadas predominantemente serán bipolarones. A medida que la cantidad de dopado aumenta, se producen mas bipolarones a lo largo de la cadena polimérica, dando lugar a la formación de bandas bipolarónicas por las cuales se lleva a efecto la conducción de la electricidad (fig. 4d).

Propiedades Magnéticas

Cuando una sustancia es sometida a la influencia de un campo magnético H , la densidad de líneas de fuerza que atraviesan la muestra, conocida como inducción magnética y denotada por B , está determinada por H mas una contribución debida a la muestra igual a $4\pi I$:

$$B = H + 4\pi I, \quad (5)$$

donde I es el momento magnético de la muestra por unidad de volumen. La permeabilidad magnética, P , y la susceptibilidad, κ , son definidas como:

$$P = B/H = 1+4\pi I/H, \quad (6)$$

$$\kappa = I/H. \quad (7)$$

La susceptibilidad magnética molar, χ , está dada por:

$$\chi = \kappa M/d, \quad (8)$$

donde M es el peso molecular y d la densidad de la muestra.¹¹⁾

Los diferentes materiales pueden ser caracterizados por sus valores de P , κ y χ , y por la dependencia que muestren estos parámetros con respecto a la temperatura y al campo aplicado.

Las sustancias diamagnéticas son aquéllas en que P es menor a 1 y los valores de κ y χ son pequeños y negativos. Las sustancias paramagnéticas son aquéllas que tienen valores de P mayores que 1 y los de κ y χ son positivos. Cuando una muestra se coloca en un campo magnético, el número de líneas de fuerza que la atraviesan se incrementa si se trata de un material paramagnético y disminuye si el material es diamagnético (Fig.5). Por consiguiente, una sustancia paramagnética es atraída por un campo magnético, mientras que una diamagnética sufre una pequeña repulsión.

En las sustancias ferromagnéticas, P es mucho mayor que 1 y presentan valores altos de κ y χ , por lo que son fuertemente atraídas por campos magnéticos. Los materiales antiferromagnéticos presentan valores de P , κ , χ y comportamientos parecidos a las sustancias paramagnéticas.

Efecto de la Temperatura.

Los diferentes materiales magnéticos pueden distinguirse entre sí

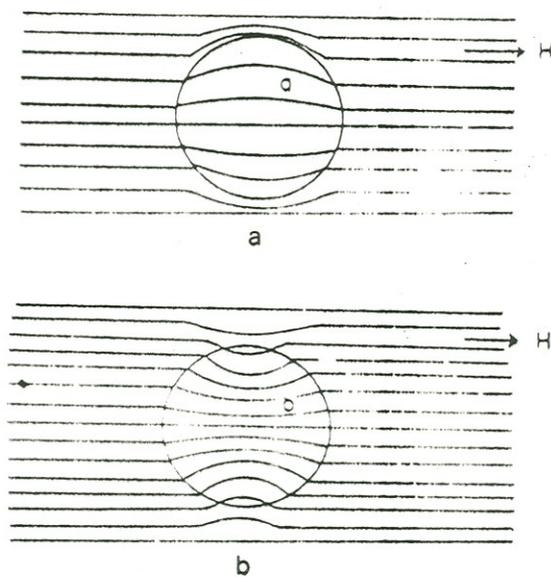


Fig. 5. Comportamiento en un campo magnético de:
a) Sustancias diamagnéticas y
b) Sustancias paramagnéticas

Fuente: (10)

tanto por sus valores absolutos de susceptibilidad, como por la dependencia que presente ésta con respecto a la temperatura. Una gran cantidad de sustancias paramagnéticas obedecen la Ley de Curie, especialmente a temperaturas altas. Según la Ley de Curie la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura:

$$\chi = C/T, \quad (9)$$

donde C es la constante de Curie. Sin embargo, la mayoría de las sustancias paramagnéticas obedecen la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = C/(T + \theta), \quad (10)$$

donde θ es la constante de Weiss. Estos dos tipos de comportamiento se muestran en la fig. 6, donde se grafica χ^{-1} en función de la temperatura.

Para sustancias ferro- y antiferromagnéticas, la relación entre χ y la temperatura no se rige por la Ley de Curie ni por la de Curie-Weiss. Cuando los materiales ferromagnéticos se encuentran a bajas temperaturas, poseen valores muy elevados de χ , los cuales disminuyen drásticamente al aumentar la temperatura. Por encima de cierta temperatura (llamada temperatura de Curie, T_C) el material presenta un comportamiento paramagnético que obedece la Ley de Curie-Weiss (ver fig. 7b). En los materiales antiferromagnéticos, por debajo de cierta temperatura conocida como punto de Néel, T_N , la χ aumenta al incrementarse la temperatura; por encima de T_N , el material se comporta como un material paramagnético (fig. 7c).

Las propiedades magnéticas de los materiales pueden también ser expresadas en términos del momento magnético, μ , puesto que este es un parámetro que puede ser relacionado directamente con el número de electro

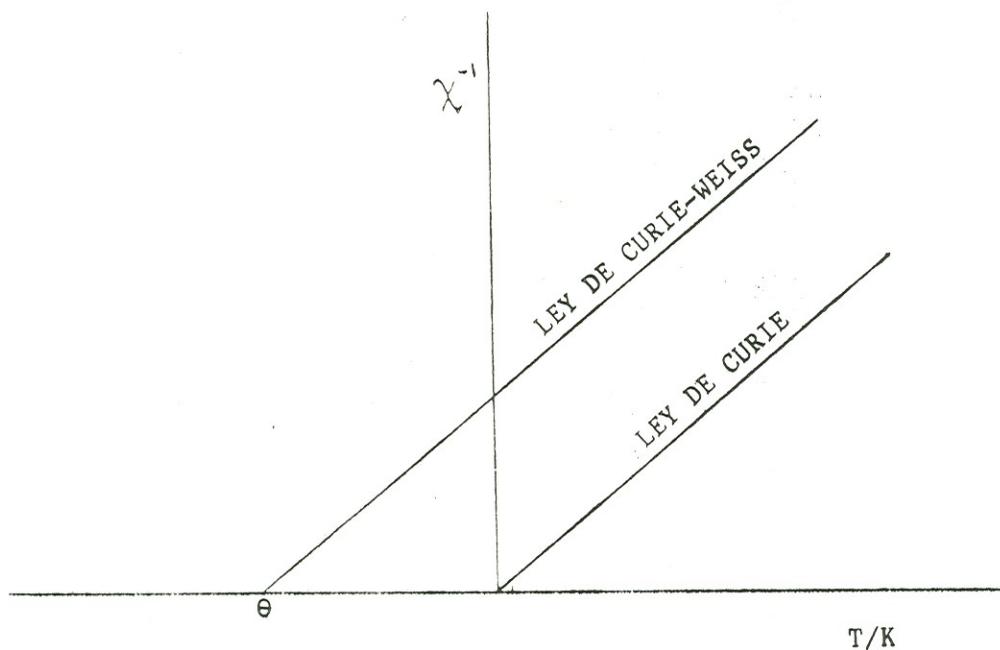


Fig. 6. Gráfica de susceptibilidad contra temperatura mostrando los comportamientos de la ley de Curie y de Curie-Weiss.

Fuente: (10)

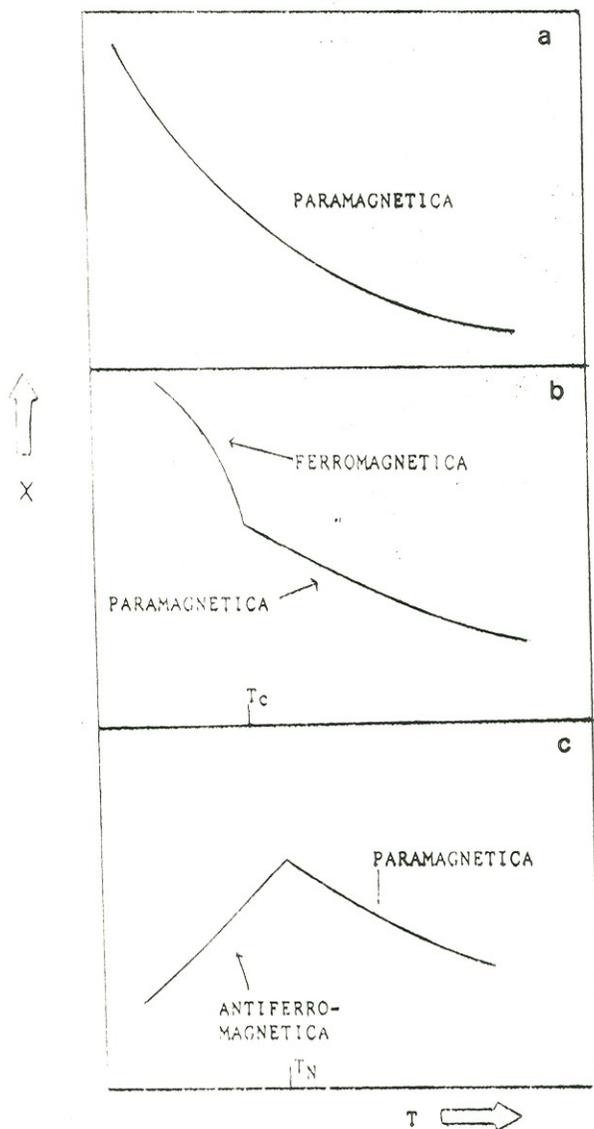


Fig. 7. Dependencia de la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura de los materiales:
 a) Paramagnéticos
 b) Ferromagnéticos y
 c) Antiferromagnéticos

nes desapareados que están presentes en la muestra. La relación existente entre el momento magnético y la susceptibilidad es:

$$\chi = (N\beta^2\mu^2)/(3kT) \quad (11)$$

donde N es el número de Avogadro, β es el magneton de Bohr y k es la constante de Boltzmann.

La fórmula para calcular μ_s para un electrón es:

$$\mu_s = g \sqrt{S(S+1)} \quad (12)$$

donde S es la suma de los números cuánticos del espín y g es el radio giromagnético ($g \approx 2.00$).

De acuerdo a las ecuaciones 9, 11 y 12, la constante de Curie está dada por:

$$C = N\beta^2g^2S(S+1)/(3k) \quad (13)$$

Resonancia del Espín del Electrón.

Para determinar y analizar las propiedades magnéticas de los materiales, se pueden utilizar técnicas de susceptibilidad magnética y/o espectroscopía de resonancia del espín del electrón (RSE). La espectroscopía de RSE, también conocida como de resonancia paramagnética electrónica (RPE), es una herramienta esencial para el estudio estructural y dinámico de sistemas moleculares que contienen uno o más electrones desapareados.¹³⁾

La condición de resonancia.

El electrón es una partícula cargada con momento angular y, por lo tanto, posee un momento magnético, μ_e , dado por:

$$\mu_e = -g\beta J, \quad (14)$$

donde J es el vector del momento angular total, g es una constante adimensional (denominada valor g , factor g ó factor de separación espectroscópica). Para el electrón libre g tiene un valor de 2.0023, y β es una constante conocida como magnetón de Bohr. El signo negativo de la ecuación (14) es consecuencia de la carga electrónica negativa. Despreciando el momento angular orbital y considerando solamente el momento angular del espín S , la ecuación puede ser escrita como

$$\mu_e = -g\beta S. \quad (15)$$

El momento magnético del electrón puede ser detectado mediante la interacción que presenta con un campo magnético aplicado. Cuando el campo magnético es nulo, los momentos magnéticos de los electrones desapareados en una muestra determinada se encuentran orientados al azar. En presencia de un campo magnético H , los electrones se orientan en relación a éste, siendo posibles $2S+1$ estados energéticos. Las componentes de la medición de μ_e son $g\beta m_s$, donde m_s es el número cuántico del espín magnético, el cual puede tomar los valores $+S, +(S-1), \dots, -(S-1), -S$. La aplicación de un campo magnético a un sistema con valores de $S = 1/2$ o mayores, remueve el estado de degeneración del espín.¹⁴⁾

La energía del momento del electrón en un campo magnético está dada por

$$E = -\mu_e H; \quad (16)$$

sustituyendo (15) en la ecuación (16) y asumiendo que la dirección del

campo aplicado se define en el eje Z, se obtiene como resultado:

$$E = g\beta H m_S, \quad (17)$$

por lo tanto, cuando $S=1/2$, se tienen dos niveles de energía

$$E_{m_S=+1/2} = +(1/2)g\beta H, \quad (18)$$

$$E_{m_S=-1/2} = -(1/2)g\beta H, \quad (19)$$

de donde se deduce que la energía varía linealmente con el campo aplicado H. La separación entre estos niveles energéticos (ver fig.8A) a un valor determinado del campo, H_R , es

$$\Delta E = g\beta H_R. \quad (20)$$

En un experimento de RSE, se aplica un campo magnético con frecuencias de la región de las microondas, que oscila perpendicularmente a H_R , induciendo las transiciones entre los niveles de $m_S=-1/2$ y $m_S=+1/2$, utilizando la frecuencia ν necesaria para cumplir la condición de resonancia

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_R. \quad (21)$$

En la practica, una forma de lograr esto es, manteniendo la frecuencia constante y variando el campo magnético. A un valor determinado del campo magnético, H_R , ocurre la absorción de la energía de resonancia, detectandose un pico en el espectro, semejante al que se muestra en la figura 8B. La mayoría de los instrumentos de RSE grafican la primera (o la segunda) derivada de la señal de absorción (fig. 8C).

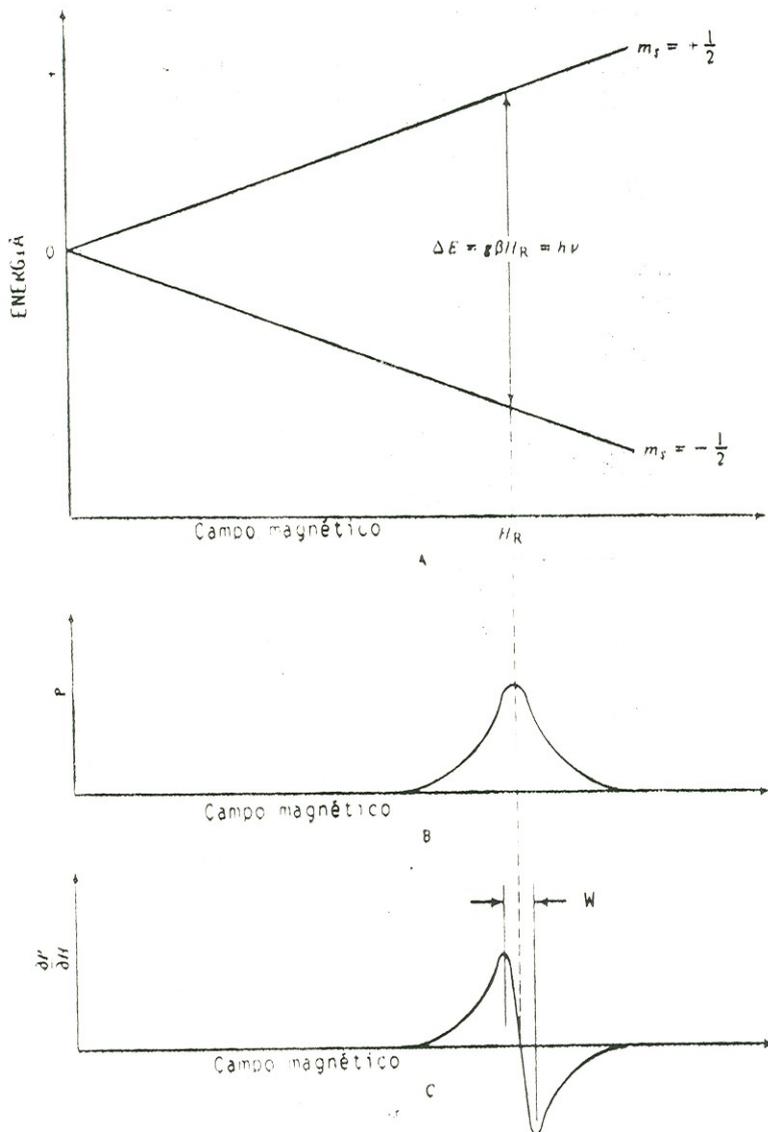


Fig. 8. Separación de las energías de los espines de un electrón y formas de los picos que aparecen en un espectrómetro de RSE.

Por lo general el área del pico de la señal es proporcional a la susceptibilidad magnética que presente la muestra, lo que hace posible relacionar las intensidades relativas con la temperatura y determinar el comportamiento magnético que presenta la muestra. La anchura entre las pendientes máximas, W , se representa en la figura 8C y sus valores dependen del dinamismo que presenten los espines en resonancia.

PARTE EXPERIMENTAL

Se realizó la síntesis de polianilina (PAN) con dos diferentes agentes oxidantes: perclorato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, y trifluorometanosulfonato (triflato) de cobre(II), $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. A continuación se exponen en forma detallada las distintas síntesis de polianilina, así como los tratamientos y las caracterizaciones que se hicieron sobre los productos.

Síntesis de polianilina con triflato de cobre(II).

Relación anilina: $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 = 1:1.75$

El método utilizado para la síntesis de triflato de polianilina es básicamente idéntico al reportado previamente por Inoue et al. para perclorato de polianilina.³⁾ Se prepararon por separado dos soluciones: en un tubo de reacción se disolvieron 0.250 g (2.68 mmol) de anilina destilada en 10 ml de acetonitrilo, mientras que en otro tubo se disolvieron 1.705 g (4.71 mmol) de triflato de cobre(II) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en 20 ml de acetonitrilo. Se eliminó el aire de las soluciones de la siguiente manera: se enfriaron los tubos utilizando un baño de agua con hielo, se aplicó vacío y se agregó nitrógeno; estos últimos dos pasos se repitieron dos veces. Posteriormente se llevó a cabo la reacción en atmósfera de nitrógeno con agitación constante, haciendo pasar la solución de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ a través de un filtro de vidrio y mezclándola gota a gota sobre la solución de anilina.

Cuando se mezclaron las primeras gotas se observó que la solución de anilina, originalmente transparente, adquirió un color morado intenso.

Una vez que se terminó de pasar la solución de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ sobre la de anilina, se dejó completar la reacción por un período de 24 h. Posteriormente, el producto se filtró haciendo pasar nitrógeno y se lavó tres veces con acetonitrilo, secándose posteriormente al vacío por 3 h.

El producto obtenido (se denominó PAN1) presentó un color verde oscuro. Posteriormente PAN1 se lavó con acetonitrilo en un aparato Soxhlet por 3 h y se secó al vacío durante 3 h. La composición de PAN1 fue: $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.5} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$. Los valores del análisis elemental observados y calculados (entre paréntesis) fueron los siguientes: C, 46.09 (44.70); H, 3.55 (3.46); N, 7.84 (8.02); S, 9.18 (9.18). El análisis se realizó en los laboratorios Huffman en Golden, Colorado, EUA.

Relación anilina: $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 = 1:3$

Se sintetizó polianilina, haciendo reaccionar 0.369 g (3.96 mmol) de anilina disuelta en 10 ml de acetonitrilo con 4.301 g (11.9 mmol) de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ disueltos en 20 ml de acetonitrilo. Se dejó completar la reacción durante 48 h, al término de las cuales el producto fue filtrado y colocado en un aparato Soxhlet en donde se sometió a un lavado con acetonitrilo, con el fin de eliminar posibles residuos de cobre. Una vez que se dió por terminado el lavado, el producto se secó al vacío por un tiempo de 3.5 h. La composición química que presentó el producto (PAN2) fue $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{0.5} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}]_n$. Los valores del análisis elemental observados y calculados (entre paréntesis) fueron los siguientes: C, 45.26 (45.17); H, 3.51 (3.38); N, 7.88 (8.10); S, 9.94 (9.28).

Síntesis de polianilina con perclorato de cobre(II).

Relación anilina: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = 1:2$

Se hicieron reaccionar 0.432 g (4.64 mmol) de anilina con 3.434 g (9.27 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente disueltos en 10 y 20 ml de acetonitrilo, respectivamente; esta reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento ya descrito. Una vez completa la reacción se filtró el producto, obteniéndose un polvo verde oscuro muy fino. Posteriormente el producto se secó al vacío durante 50 minutos y se lavó en un aparato Soxhlet por 3 h. Finalmente se secó al vacío durante 3 h. El producto se denominó PAN3. La composición química fue $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-)(\text{ClO}_4)_{0.4} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}]_n$. Los valores del análisis elemental observados y calculados (entre paréntesis) fueron los siguientes: C, 50.83 (50.88); H, 4.12 (4.17); N, 9.49 (9.89); Cl, 10.77 (10.76).

Tratamientos químicos y caracterizaciones de las polianilinas.

Obtención de polianilinas bases

Se suspendieron 0.13 g de triflato de polianilina (PAN1) en una solución de NH_3 4.5 M. La suspensión se colocó en agitación constante por un período de 20 horas, al término del cual se filtró y el polvo obtenido se lavó tres veces con agua destilada, por último, se secó aplicando vacío durante 3 h. El producto obtenido es polianilina base y se le denominó PAN1B. Por medio del tratamiento de PAN2 (0.50 g) y de PAN3 (0.25 g) siguiendo los pasos descritos para PAN1 se obtuvieron las polianilinas bases PAN2B y PAN3B respectivamente. Las composiciones químicas y los

datos obtenidos del análisis elemental (los valores calculados se muestran entre paréntesis) para las polianilinas bases fueron los siguientes: para PAN1B, $[(-C_6H_4NH-) \cdot 0.4H_2O]_n$, C, 75.80 (76.09); H, 4.95 (5.75); N, 14.26 (14.79). Para PAN2B, $[(-C_6H_4NH-) \cdot 0.5H_2O]_n$, C, 77.54 (77.56); H, 4.95 (5.64); N, 14.64 (15.07). Por último, para PAN3B: $[(-C_6H_4NH-) \cdot 0.2H_2O]_n$, C, 76.21 (76.31); H, 5.12 (5.12); N, 14.94 (14.83).

Tratamiento de PAN2B con CF_3SO_3H

La polianilina base proveniente de PAN2 sometida a tratamiento básico, (PAN2B), se pulverizó finamente en un mortero y se suspendió en 10 ml de una solución 1.33 M de CF_3SO_3H . La suspensión anterior se puso en agitación constante durante 24 h, al término de las cuales se filtró sobre papel. El polvo obtenido se lavó primeramente con agua destilada en abundancia y dos veces con acetonitrilo. El polvo ya lavado se pasó del papel a un tubo en donde fue secado aplicando vacío durante 3 h. El producto resultante del tratamiento descrito se nombró PAN2AT. La composición química que presentó fue $[(-C_6H_4NH-)(CF_3SO_3)_{0.3} \cdot 0.4H_2O]_n$. Los valores del análisis elemental observados y calculados (entre paréntesis) fueron los siguientes: C, 52.34 (52.90); H, 3.97 (4.09); N, 9.56 (9.79); S, 9.46 (6.73).

Tratamiento de PAN3B con $HClO_4$

La polianilina base (PAN3B) obtenida a partir de PAN3, se trató con $HClO_4$ 3 M siguiendo, en forma general, el procedimiento previamente descrito para el tratamiento con CF_3SO_3H . El producto se denominó PAN3AP. La composición química fue $[(-C_6H_4NH-)(ClO_4)_{0.4} \cdot 0.6H_2O]_n$. Los valores del

análisis elemental observados y (calculados) fueron los siguientes: C, 49.12 (50.86); H, 4.23 (4.41); N, 9.14 (9.88); Cl, 11.14 (14.18).

Conductividad Eléctrica.

Para la determinación de conductividad eléctrica se empleó el método de cuatro polos de Van der Pauw¹⁵⁾ utilizando pastillas elaboradas por compresión en una prensa, las cuales fueron colocadas en un tubo en donde se les aplicó vacío. En todas las mediciones se varió la temperatura en un rango comprendido entre ~90 y 300 K mediante el uso de nitrógeno líquido.

Mediciones Espectroscópicas

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron sobre pastillas preparadas con KBr, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1420. Los espectros de ultravioleta-visible se obtuvieron con el empleo de un espectrofotómetro UV-Vis Varian DMS-80.

Las mediciones de resonancia del espín del electrón fueron realizadas en la Universidad de Nagoya, Japón, con el empleo de un espectrómetro de RSE JEOL SCXA. La temperatura de la muestra fue controlada entre 95 y 300K, con un flujo frío de nitrógeno gaseoso. Los espectros de RSE se obtuvieron bajo dos condiciones para cada material: 1) muestras libres de oxígeno y 2) muestras con oxígeno adsorbido.

La susceptibilidad magnética χ de cada muestra se obtuvo por comparación de las intensidades de las señales con las que presentó el Mn^{+2}/MgO en polvo utilizado como marcador. La χ del Mn^{+2}/MgO se obtuvo a su vez por comparación de la intensidad de la señal con la de el difenilpicrilhidracilo (DPPH). La χ molar se calculó por cada unidad de $-C_6H_4NH_2-$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las tres polianilinas obtenidas en este trabajo mediante la síntesis y dopado de anilina en un solo paso (PAN1, PAN2 y PAN3) presentaron el mismo color y apariencia, independientemente del agente oxidante empleado. En las tres reacciones de síntesis, cuando la anilina se mezcló con el oxidante, la solución se tornó púrpura y se formó un precipitado negro. El color púrpura de la solución se debe a la formación de oligómeros de anilina. Cuando PAN1, PAN2 y PAN3 se lavaron en Soxhlet y se secaron en vacío, se obtuvieron polvos finos de color verde oscuro. Después de tratar PAN1, PAN2 y PAN3 con NH_3 se obtuvieron los polímeros PAN1B, PAN2B y PAN3B, respectivamente, en forma de polvo fino de color azul oscuro. Por último, cuando PAN2B se trató con ácido triflúorico y PAN3B con ácido perclórico, los polvos PAN2AT y PAN3AP, tomaron de nuevo el color verde oscuro.

Conductividad Eléctrica

En la tabla 1 se presentan los valores de conductividad eléctrica a temperatura ambiente, las energías de activación y la composición de los triflatos de polianilina y sus derivados. El valor de σ fue menor para PAN2AT que para PAN2, lo cual puede explicarse en base a la concentración mas baja de iones dopantes. Puede observarse también una energía de activación menor para PAN2 que para PAN2AT.

En la figura 9 se presenta la gráfica obtenida al relacionar los valores de conductividad eléctrica para PAN1 con la temperatura. El com-

Tabla 1. Composiciones, valores de conductividad eléctrica (σ)* y energías de activación (E_a) de triflatos de polianilina y sus derivados. $[(-C_6H_4NH-)(CF_3SO_3)_x \cdot yH_2O]_n$.

Muestra	x	y	σ (S/cm)	E_a (eV)
PAN1	0.5	0.5	3.40	0.03
PAN2	0.5	0.4	2.11	0.04
PAN2AT	0.3	0.4	0.22	0.07
PAN1B	---	0.4	$\sim 10^{-10}$	---
PAN2B	---	0.5	$\sim 10^{-10}$	---

* Valores obtenidos a temperatura ambiente

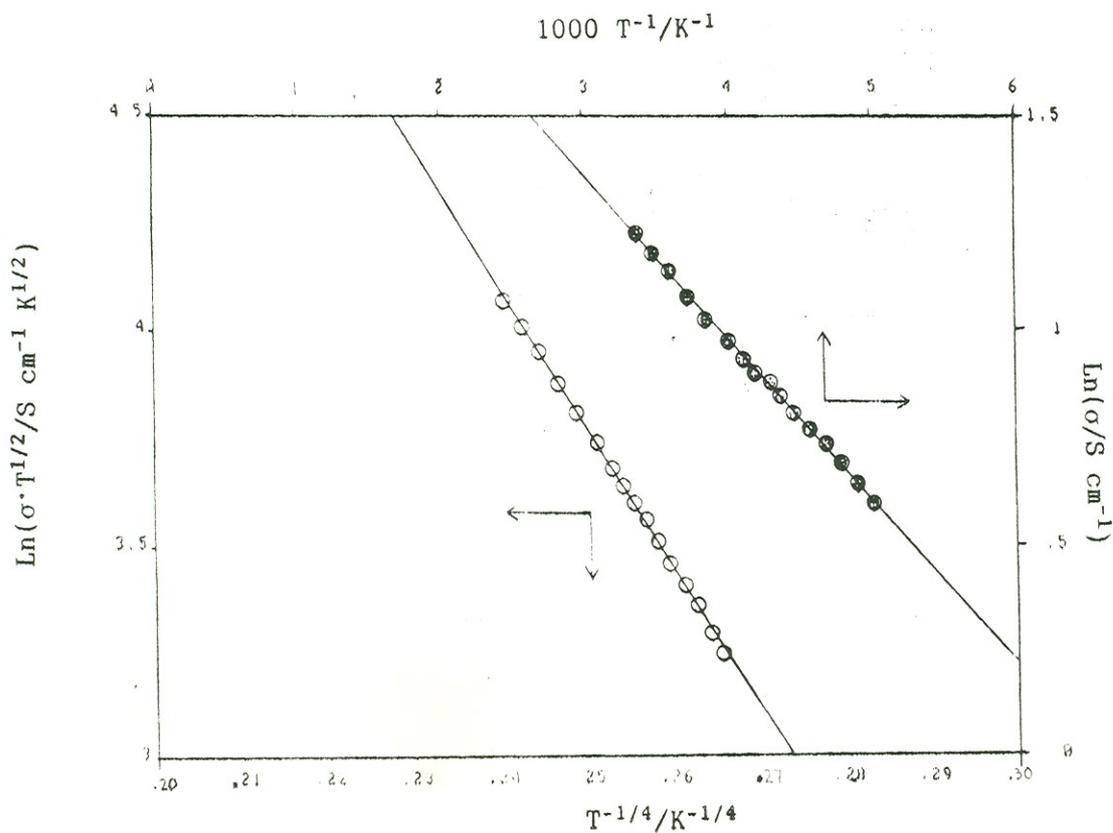


Fig. 9. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN1.

portamiento de estos valores se graficó utilizando dos modelos distintos y se pudo apreciar que, en el rango estudiado, existe linealidad para los dos casos. Los valores de composición, energía de activación y de conductividad eléctrica obtenidos para PAN2 (ver tabla 1), así como el comportamiento observado cuando se relacionó la conductividad eléctrica con la temperatura, fueron muy similares a los presentados por PAN1.

Se ha reportado³⁾ que a temperaturas elevadas, el comportamiento de σ en función de la temperatura puede ser explicado con base en el modelo para semiconductores, en donde la conductividad está dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_{\infty} e^{-E_a/kT},$$

donde E_a es la energía de activación, T la temperatura en K y k es la constante de Boltzman.

La conductividad eléctrica de PAN2AT y su dependencia con la temperatura utilizando dos escalas diferentes, se muestra en la figura 10. La curva de $\ln \sigma$ contra T^{-1} , en el rango de temperatura comprendido entre 200 y 300 K, sigue el modelo descrito para PAN1. En la tabla 1 se muestra la E_a determinada en este rango de temperatura. Sin embargo, a temperaturas menores a 200 K presenta una desviación apreciable. En cambio, cuando se utilizó la escala de $\ln(\sigma \cdot T^{1/2})$ contra $T^{-1/4}$, los valores presentaron un comportamiento lineal en todo el rango de temperatura investigado (80-300 K). Este comportamiento se explica por el modelo de saltos de rango variable, en donde la conductividad eléctrica está dada por:

$$\sigma = (T_0/T)^{1/2} e^{-(A/kT)^{1/4}},$$

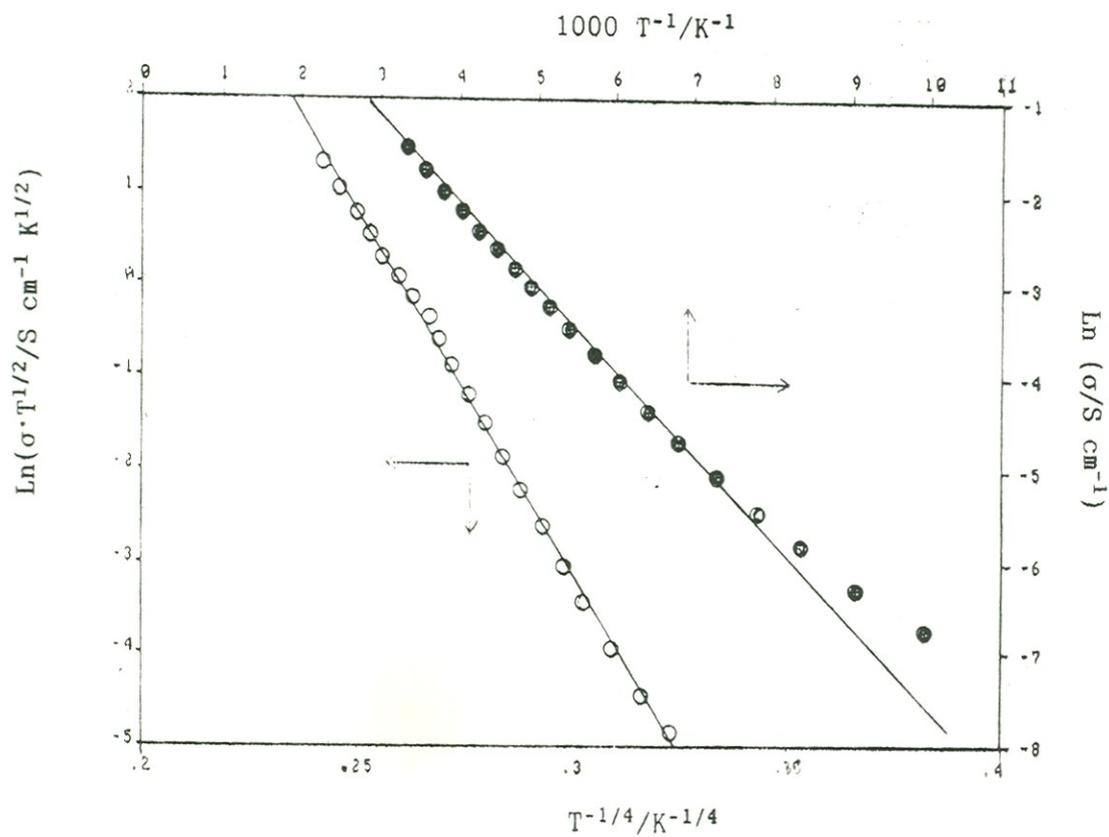


Fig. 10. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN2AT.

A partir de los resultados obtenidos en las mediciones de conductividad eléctrica se desprende que aún cuando a temperaturas altas el comportamiento de σ en función de la temperatura se explica con el modelo clásico para semiconductores, en realidad σ sigue el modelo de saltos de rango variable.

Para el caso de las polianilinas obtenidas con el empleo de perclorato de cobre(II) como agente oxidante y sus derivados, los valores de composición, conductividad eléctrica y de energía de activación se presentan en la tabla 2. Se puede apreciar que los dos percloratos de polianilina, PAN3 y PAN3AP presentan valores de conductividad eléctrica del mismo orden. En las figuras 11 y 12 se observa que el comportamiento de la σ en función de la temperatura para PAN3 y para PAN3AP es muy semejante al presentado por los triflatos de polianilina, es decir, se comportan siguiendo el modelo de saltos de rango variable. El hecho de que el perclorato de polianilina (PAN3AP), obtenido por tratamiento de polianilina base (PAN3B) con ácido perclórico, presente valores de conductividad eléctrica elevados, hace posible la utilización de este método para la interconversión entre la polianilina aislante (desdopada) y polianilina conductora (tratada con ácido).

Espectro de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo tomados sobre triflatos de polianilina y polianilina base presentaron las mismas características que los reportados por Inoue et al.³⁾ para el perclorato de polianilina y la polianilina base proveniente de ésta. El espectro de infrarrojo obtenido del triflato

Tabla 2. Composiciones, valores de conductividad eléctrica (σ)* y energías de activación (E_a) de percloratos de polianilina y sus derivados. $[(-C_6H_4NH-)(ClO_4)_x \cdot yH_2O]_n$.

Muestra	x	y	σ (S/cm)	E_a (eV)
PAN3	0.4	0.4	1.38	0.03
PAN3AP	0.4	0.6	1.77	0.04
PAN3B	---	0.2	$\sim 10^{-10}$	---

* Valores obtenidos a temperatura ambiente.

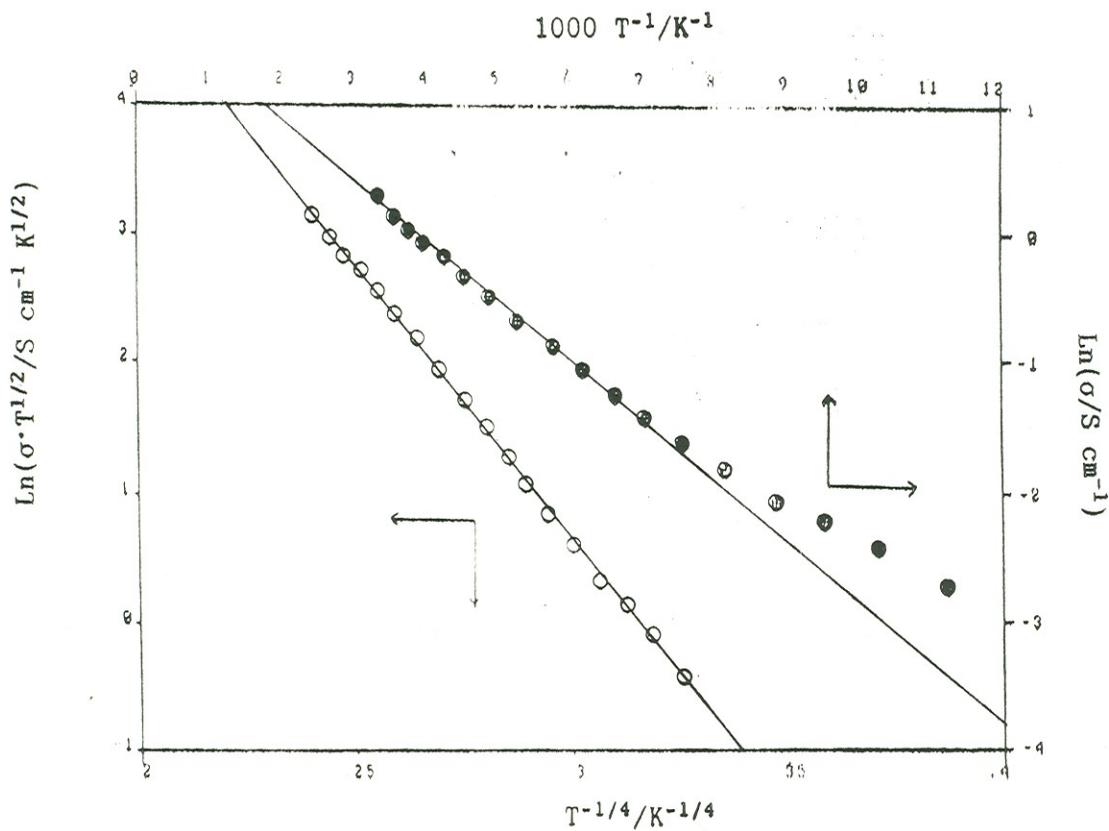


Fig. 11. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN3.

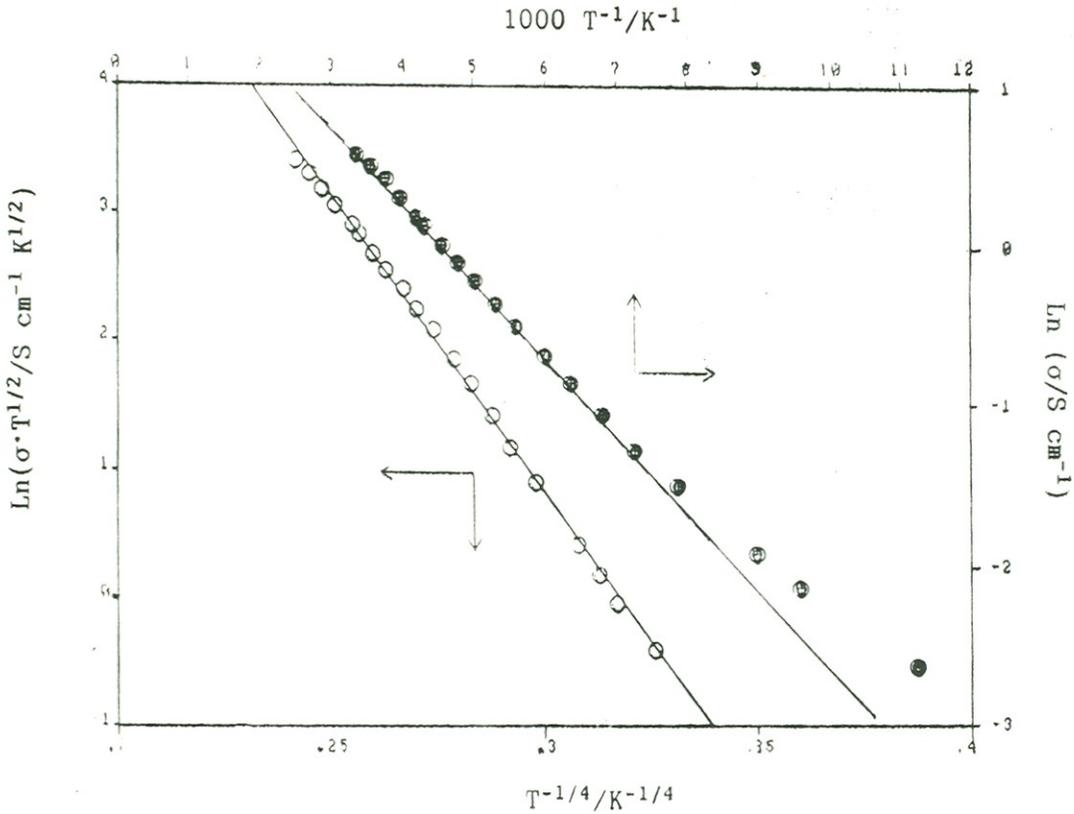


Fig. 12. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura para PAN3AP.

de polianilina (PAN2) presentó una banda de absorción intensa en el rango de energía que va de los 600 a los 4000 cm^{-1} . Esta banda vibracional tan fuerte hace difícil observar los picos de absorción presentes en la muestra.

En el espectro de infrarrojo de polianilina base (PAN2B) que se presenta en la figura 13, es posible observar picos claros en la región que va de 1600 a 800 cm^{-1} . Los picos que aparecen en las posiciones correspondientes a 1590 y 1490 cm^{-1} han sido atribuidos a vibraciones de alargamiento de los enlaces de los anillos bencénicos y quinónicos, respectivamente. La comparación de la intensidad relativa entre estos dos picos se ha mencionado como un método cualitativo para la determinación del estado de oxidación que presenta la polianilina.¹⁶⁾ Para el caso del espectro de la figura 13, la intensidad relativa entre estos dos picos, corresponde a emeraldina base con valores de $y = 0.4$.

La banda que aparece centrada a 1300 cm^{-1} se ha atribuido a la combinación de vibraciones de alargamiento y flexión de enlaces C-N en aminas aromáticas secundarias.¹⁷⁾ Se ha reportado que la señal a 830 cm^{-1} aparece debido a los movimientos de flexión de los enlaces C-H aromáticos fuera del plano. Por último, en la región de 1010 a 1170 cm^{-1} , donde se ubican los modos vibracionales de flexión de los enlaces C-H dentro del plano, puede observarse un fuerte pico a 1160 cm^{-1} .

Espectro Ultravioleta-Visible.

Los espectros obtenidos en la región del ultravioleta-visible se muestran en la figura 14. Los resultados obtenidos para los triflatos de polianilina son esencialmente iguales a los obtenidos para los percloratos

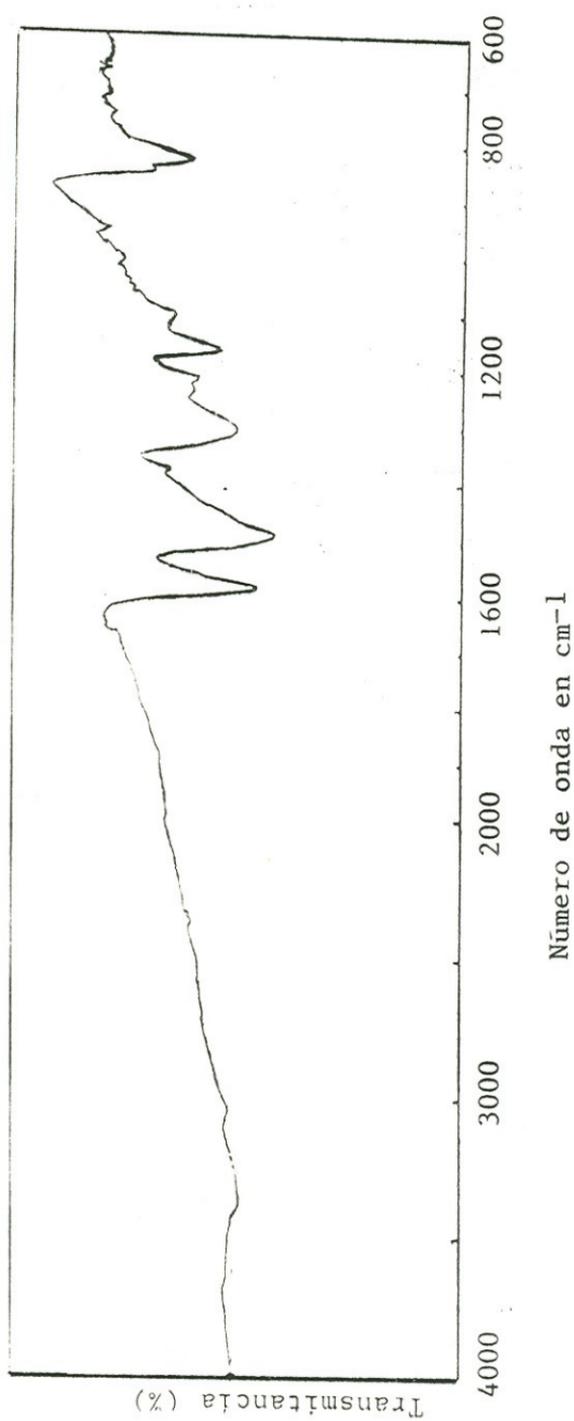


Fig. 13. Espectro infrarrojo obtenido para PAN2B.

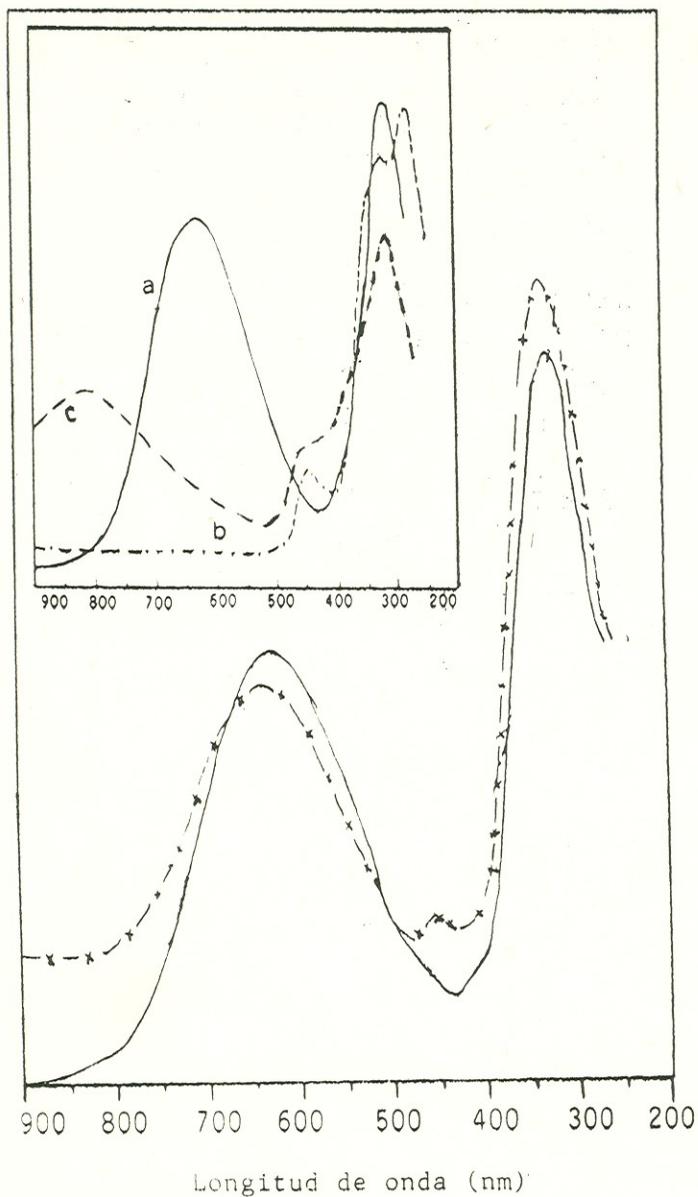


Fig. 14. Espectros electrónicos obtenidos para las soluciones de las polianilinas en DMSO: PAN1B, _____; PAN2, -x-; (a) PAN3B; (b) PAN3; (c) PAN3B + HCl.

de polianilina. Los espectros Uv-Vis que se muestran en la figura fueron obtenidos sobre soluciones de polianilina base (PAN1B) y de triflato de polianilina (PAN2). Todas las soluciones se elaboraron utilizando como solvente dimetilsulfóxido (DMSO) previamente destilado. En el espectro de PAN1B de la figura 14, aparecen dos bandas de absorción a longitudes de onda de 620 y 320 nm. En el recuadro de la figura aparece el espectro para la PAN3B proveniente del tratamiento básico de PAN3 y puede apreciarse su similitud con el espectro obtenido para PAN1B. Aparece también el espectro de PAN3, en el cual se puede apreciar una banda fuerte a 285 nm con un hombro a 325 nm y una banda a 445 nm.

Por encima de 500 nm la polianilina dopada (PAN3) no presenta bandas de absorción. Este espectro solo se obtuvo cuando se utilizó una solución de polianilina bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando DMSO recién destilado. Cuando se tomaron espectros a PAN2 sin cumplir las especificaciones anteriores, se obtuvo el espectro que se muestra en la misma figura y que es básicamente igual al de PAN1B, con la diferencia de que la primera presenta una pequeña banda de absorción adicional a 455 nm. Lo anterior puede deberse a una interacción entre algún contaminante presente en el solvente y el ión dopante de la polianilina lo que provoca una disminución en los niveles de dopante.

Por último, en el espectro obtenido sobre la solución de PAN3B a la que se le agregó una gota de una solución de HCl 1N (ver la señal c del recuadro), puede observarse que la banda de absorción a 620 nm desaparece, mientras que vuelven a distinguirse las bandas a 445 y 325 nm y aparece una nueva e intensa banda a 830 nm.

Se han reportado los espectros de absorción para polianilinas

solubles y su comportamiento en relación al pH.¹⁸⁾ En estos estudios se ha determinado que se establece un equilibrio ácido-base en el rango de valores de pH de 3 a 4, dado por las reacciones que se esquematizan en la figura 15. Cuando la solución de polianilina tiene un pH menor que 3 presenta un color verde y pueden observarse tres picos de absorción a longitudes de onda de 830, 420 y 320 nm los cuales corresponden a la estructura B de la figura 15a. A medida que los valores de pH aumentan por encima de tres, los picos a 830 y 420 nm decrecen gradualmente hasta desaparecer, a la vez que un pico a 620 nm aparece y la solución cambia de verde a azul; este cambio de color se ha atribuido a la disminución de protones en la cadena polimérica.

Se ha determinado que la banda de absorción que se presenta a 320 nm en los espectros de ultravioleta-visible es esencialmente independiente del pH y se ha atribuido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de la anilina y/o de los radicales anilinio. La banda a 420 nm se produce por los iones iminio de los grupos quinona y la banda a 620 nm por los nitrogénos de los grupos quinona. La banda a 830 nm no ha sido explicada completamente, pero se piensa que es una banda de transferencia de carga provocada por los iones imina de los grupos quinona, debido a que en soluciones ácidas, la protonación es mayor en los átomos de nitrógeno de los grupos quinona (figura 15a) que en los de los grupos anilina (Figura 15b).³⁾

Debido a la propiedad que presenta la polianilina de cambiar de color con el cambio de pH, se ha propuesto su posible aplicación como un nuevo indicador de pH.¹⁸⁾

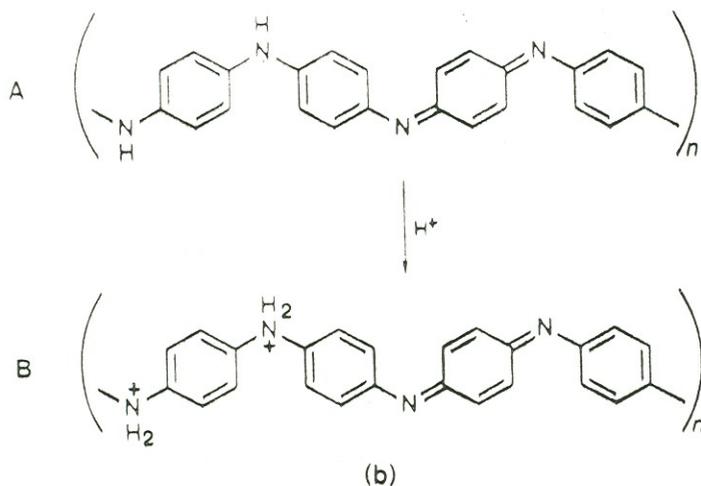
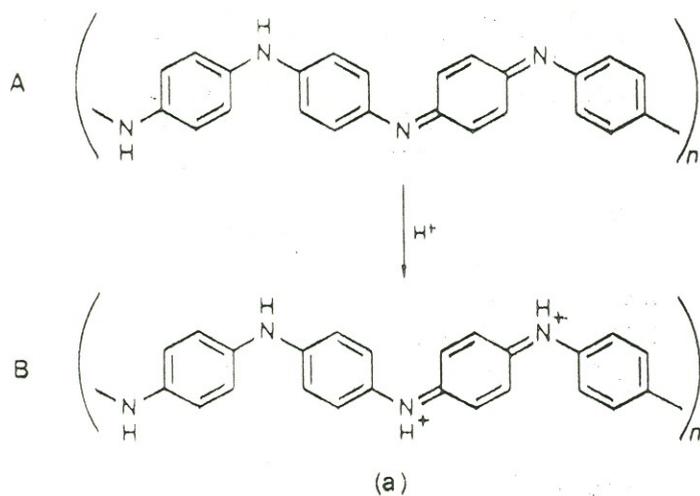


Fig. 15. Representación de las reacciones de protonación de polianilina:
 a) Sobre los nitrógenos iminas de los grupos quinonas y
 b) sobre los nitrógenos aminos de los grupos anilinas

Estudios Magnéticos

Se llevaron a cabo estudios de RSE sobre perclorato (PAN3) y triflato (PAN2) de polianilina sintetizados por el mismo método. Los espectros obtenidos a diferentes temperaturas para el perclorato de polianilina presentan una sola señal como puede apreciarse en la figura 16a. La forma de la señal de RSE para el triflato de polianilina (PAN2) varió al disminuir la temperatura como se muestra en la figura 16b. Cuando la temperatura es ~ 170 K la forma que presenta el espectro es consecuencia de la superposición de dos componentes diferentes: una componente ancha que se debilita con la disminución de la temperatura y una aguda que se fortalece.

Cuando se graficaron las intensidades de las señales integradas contra la temperatura, como se muestra en la figura 17, se obtuvieron resultados muy similares.

Se realizó un estudio de RSE mas completo para PAN3, PAN3B y PAN3AP. En la tabla 3 se presentan los resultados de las mediciones magnéticas realizadas a temperatura ambiente.

RSE de PAN3

En el espectro de RSE obtenido para PAN3 a temperatura ambiente se observó una señal simétrica con un valor de g de 2.0027 y el ensanchamiento entre las pendientes máximas, W , fue de 0.28 G. Cuando se obtuvieron espectros de RSE a diferentes temperaturas el valor de g fue independiente de ésta. Las mediciones de W en relación a la temperatura para PAN3 se muestran en la figura 18, donde se observa que el valor W presenta un valor máximo a ~ 185 K. Además, puede apreciarse que el valor de W obtenido

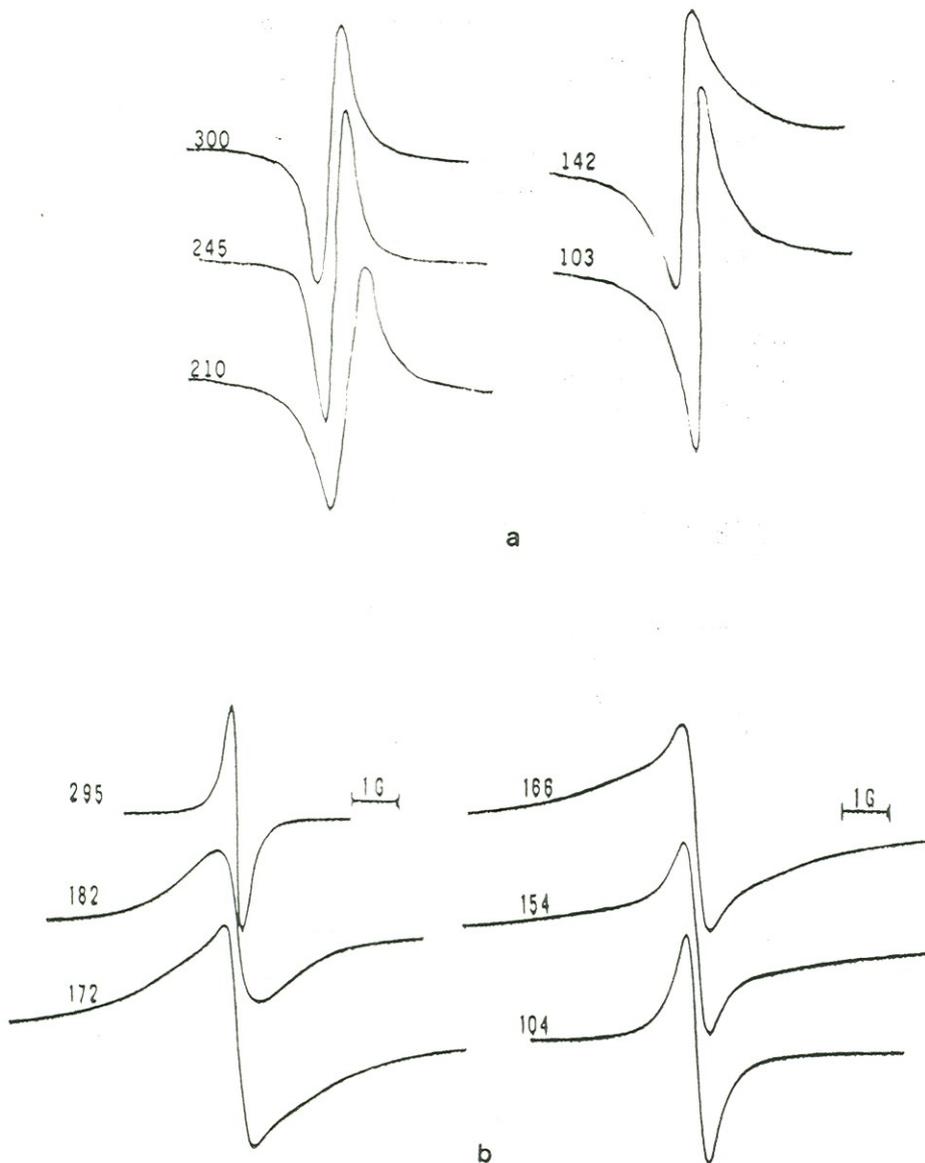


Fig. 16. Espectros de RSE obtenidos a diferentes temperaturas para;
 a).- Perclorato de polianilina (PAN3)
 b).- Triflato de polianilina (PAN2).

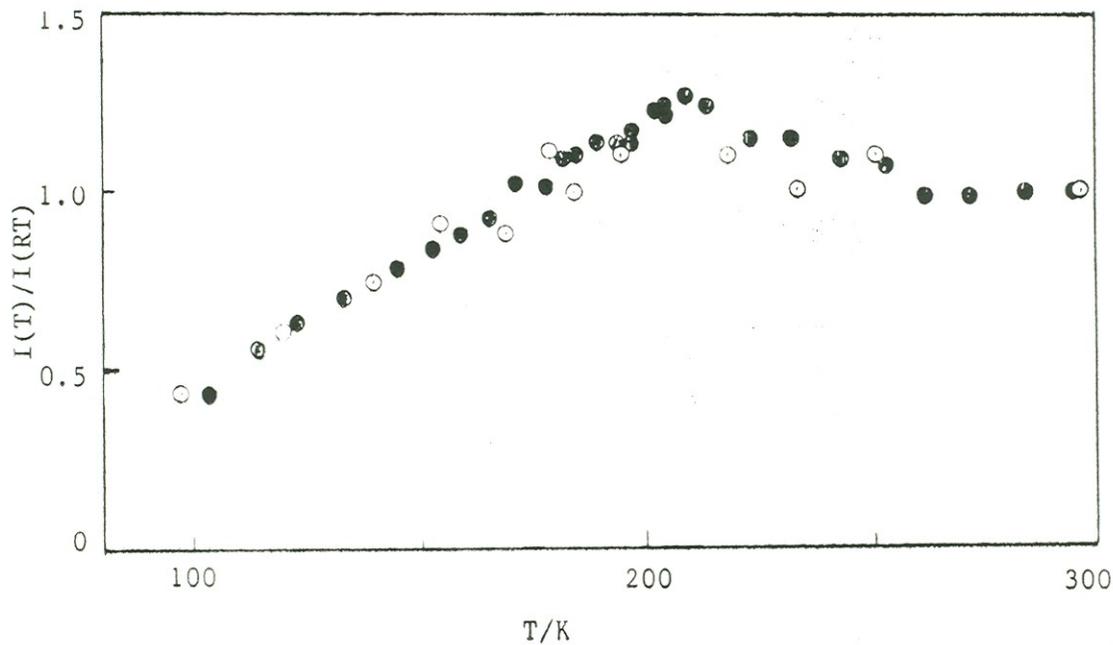


Fig. 17. Dependencia de la intensidad de la señal de RSE a la temperatura para polianilina dopada con: triflato (●) y perclorato (○).

Tabla 3. Valores observados para polianilinas en las mediciones de RSE a temperatura ambiente.

Polianilina	$\sigma / S \text{ cm}^{-1}$	g	$\chi \times 10^6$	W/G	
				W_1^*	W_2^{**}
PAN3	1.3	2.0027	40	0.28	2.0
PAN3B	10^{-10}	2.0036	0.3	8.5	8.5
PAN3AP	1.8	2.0027	45	0.42	1.5

* Muestra libre de oxígeno

** Muestra con oxígeno adsorbido

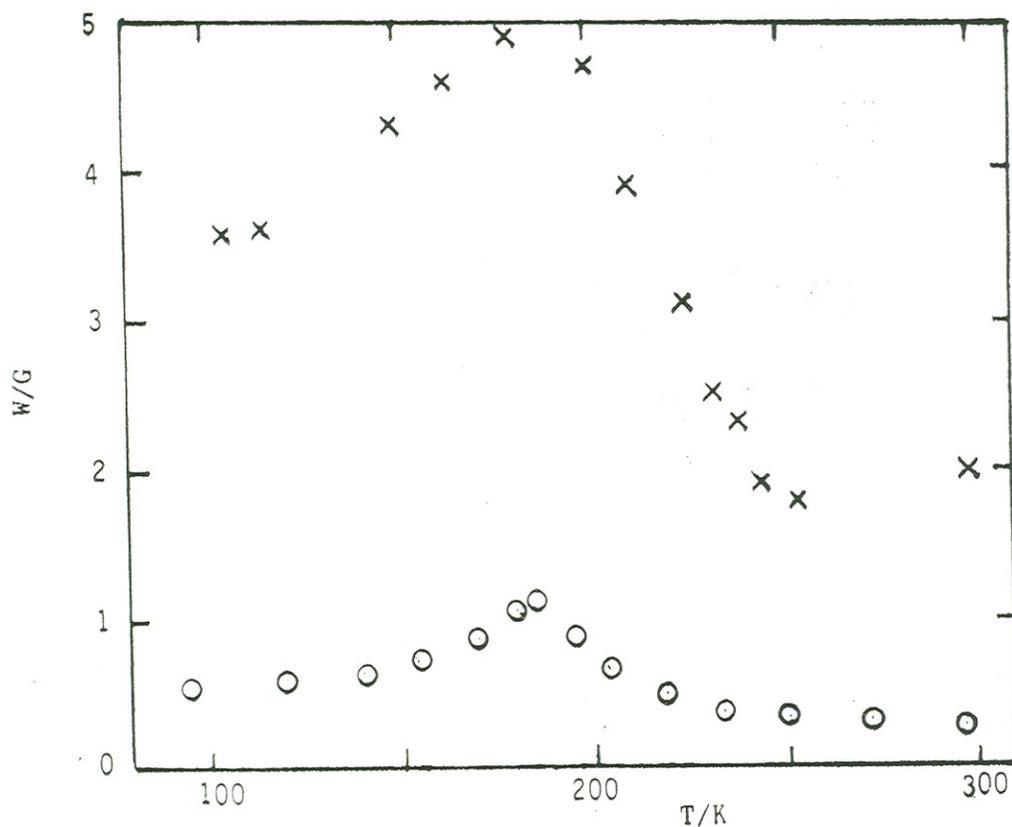


Fig. 18. Dependencia a la temperatura que presenta la anchura entre las máximas pendientes (W) de la señal RSE para PAN3 libre de oxígeno (o) y con oxígeno adsorbido (x).

para PAN3 expuesta al oxígeno a temperatura ambiente (2.0 G) presenta un incremento apreciable en comparación a la muestra a la que se le eliminó este gas (0.28 G). Lo anterior ha sido atribuido a la presencia de dos tipos de espines distintos, los cuales exhiben diferentes comportamientos magnéticos.

La susceptibilidad magnética calculada a partir de la señal a 297 K fue de 0.3×10^{-6} emu g^{-1} , la cual corresponde a 40×10^{-6} emu mol^{-1} por cada unidad de anilina al expresarse como susceptibilidad magnética molar. En la figura 19 se presenta la gráfica que relaciona la intensidad relativa, $I_r = I(T)/I(297 \text{ K})$, con la temperatura. La intensidad relativa se relaciona directamente con la susceptibilidad magnética.

Se ha reportado anteriormente que en las sales de polianilina la intensidad de la señal aumenta al disminuir la temperatura, desviándose del comportamiento determinado por la Ley de Curie-Weiss. Este comportamiento ha sido explicado en base a la superposición de un fuerte paramagnetismo que sigue la Ley de Curie y otro que es independiente de la temperatura.^{1,19)}

En los resultados que se obtuvieron para PAN3 (fig. 19) puede observarse que la intensidad de las señales disminuyen con el descenso de la temperatura. Un paramagnetismo con activación térmica similar se ha reportado para otros compuestos, los cuales presentan una fuerte interacción antiferromagnética explicada en base al mecanismo de superintercambio. Este tipo de interacción magnética se presenta entre electrones desapareados que se encuentran en las cadenas poliméricas con sistemas de dobles enlaces conjugados. En el caso de polianilina, este tipo de acoplamiento antiferromagnético entre espines polarónicos en una porción de la

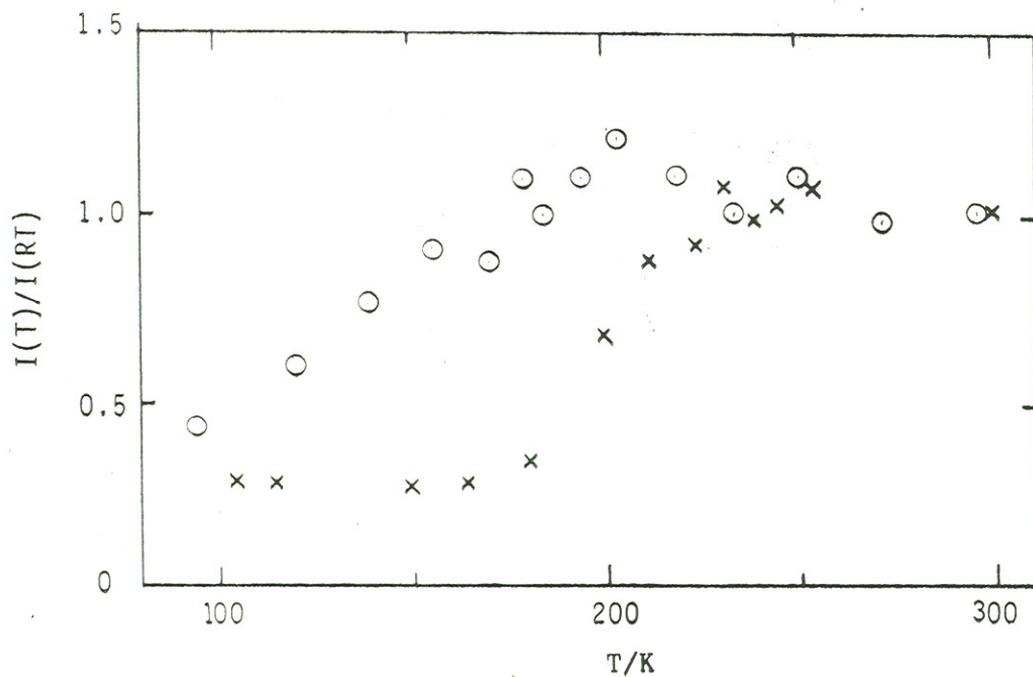
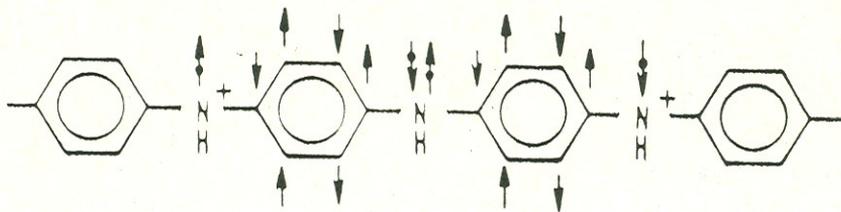


Fig. 19. Dependencia a la temperatura de la intensidad relativa de la señal de RSE para PAN3 libre de oxígeno (o) y con oxígeno adsorbido (x).

cadena se esquematiza de la siguiente forma:



en donde un electrón desapareado que se encuentra sobre un átomo de nitrógeno con carga positiva provoca la polarización de los espines de los electrones π que se encuentran sobre los átomos de carbono vecinos. La polarización se induce hasta que se encuentra a otro electrón desapareado, de tal forma que los dos electrones desapareados presentan un acoplamiento antiferromagnético.

RSE de Polianilina base (PAN3B).

Los valores de los parámetros del espectro de RSE para PAN3B se pueden observar en la tabla 3. Los valores de g y de W fueron independientes de la temperatura en el rango de temperatura investigado (95-300 K). La susceptibilidad magnética molar fue de 3×10^{-7} emu mol $^{-1}$ por cada unidad de $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_y-$ y las intensidades relativas, $I_r = I(T \text{ K})/I(297 \text{ K})$, siguen el comportamiento dado por la Ley de Curie-Weiss con un valor de $\theta = -21 \text{ K}$. Para PAN3B expuesta al aire las propiedades magnéticas prácticamente no varían, como puede apreciarse en los valores de g y W ; el valor de θ fue de -14 K .

La constante de Curie, C , calculada en base al valor de la χ a temperatura ambiente fue de 9×10^{-5} emu K mol $^{-1}$ por cada anillo; si el sistema tuviera un electrón desapareado por cada unidad, el valor de C

sería igual a $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ (sustituyendo $S=1/2$ en la ecuación 13). La razón existente entre C y 0.375 nos da la densidad de espín en PAN3B la cual es igual a 2×10^{-4} por cada unidad de $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_y-$. El resultado anterior es mucho menor que los ya reportados para emeraldina base sintetizada por métodos convencionales, por lo que la polianilina sintetizada de esta forma debe de contener una cantidad muy pequeña de defectos.

Espectro de RSE de PAN3AP.

La señal de RSE obtenida para polianilina base tratada con ácido perclórico (PAN3AP) presenta marcadas diferencias con la obtenida para PAN3B. El valor de W que se obtiene a temperatura ambiente se estrecha, pasando de 8.5 G a 0.42 G , mientras que la intensidad de la señal es mas de 100 veces mayor. La susceptibilidad de PAN3AP fue prácticamente igual que la de PAN3.

En la figura 20 se observa que para PAN3AP libre de oxígeno los valores de W se mantienen constantes al variar la temperatura, mientras que la señal de PAN3AP que estuvo en contacto con oxígeno presenta un ensanchamiento. En la figura 21 se observa una ligera dependencia entre la intensidad de la señal y la temperatura para la muestra libre de oxígeno. Cuando PAN3AP estuvo en contacto con el oxígeno, la intensidad de la señal de RSE presentó una fuerte dependencia con respecto a la temperatura.

En las figuras 19 y 21 puede observarse que los comportamientos magnéticos de los percloratos de polianilina (PAN3 y PAN3AP) que adsorbieron oxígeno son semejantes. En cambio, los mismos percloratos libres de oxígeno muestran diferentes comportamientos magnéticos. Lo anterior se explica con base en las diferencias en el método de síntesis empleado.

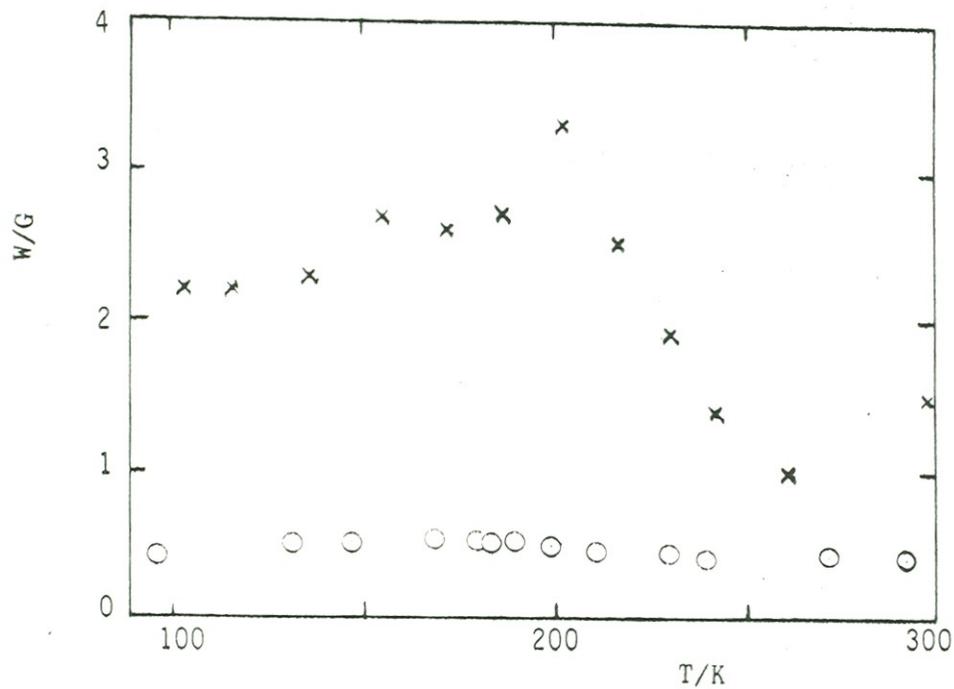


Fig. 20. Dependencia a la temperatura que presentan los valores de W de la señal RSE para PAN3AP libre de oxígeno (o) y con oxígeno adsorvido (x).

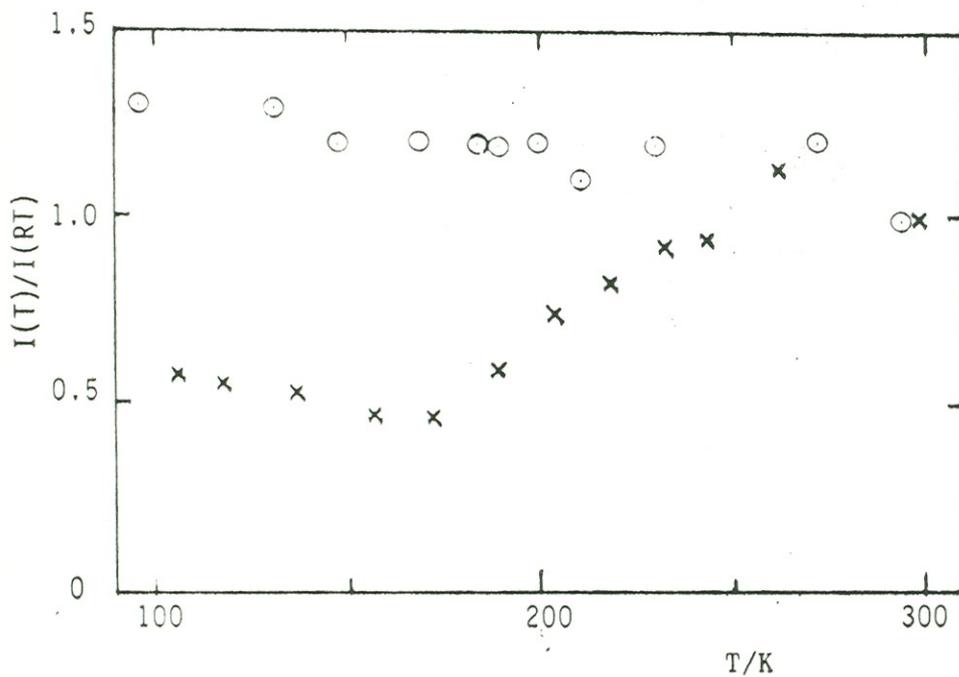


Fig. 21. Dependencia a la temperatura de la intensidad relativa de la señal de RSE para PAN3AP libre de oxígeno (o) y con oxígeno adsorvido (x).

PAN3 es el producto de la polimerización y dopado de anilina en una sola etapa, mientras que PAN3AP se obtuvo por tratamiento de polianilina base (PAN3B) con ácido perclórico. Cuando PAN3B se trata con el ácido, se espera que la protonación se produzca preferentemente en los nitrógenos imina de los grupos quinona, con formación de bipolarones. Sin embargo, debido a que el valor de susceptibilidad magnética obtenido para PAN3AP es ~100 veces mayor que el de PAN3B, se ha propuesto que cada uno de los bipolarones creados por la protonación, se convierten por medio de una reacción interna redox, en dos polarones.²⁰⁾ Así, una diferencia entre PAN3 y PAN3AP es que en ésta última coexisten polarones y bipolarones.

CONCLUSIONES

Los productos obtenidos por la reacción entre anilina y trifluorometanosulfonato (triflato) de cobre(II) en acetonitrilo utilizando dos relaciones molares diferentes, presentaron las siguientes composiciones: $[(-C_6H_4NH-)(CF_3SO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O]_n$ y $[(-C_6H_4NH-)(CF_3SO_3)_{0.5} \cdot 0.4H_2O]_n$, con valores de conductividad eléctrica (σ) de 3.40 y 2.11 S cm⁻¹, y energías de activación de 0.03 y 0.04 eV respectivamente.

Las conductividades eléctricas que presentaron los triflatos de polianilina a temperaturas entre los 300 y 90 K, se explica con base en el modelo de saltos de rango variable. Este mismo modelo es el que siguen los percloratos de polianilina sintetizados por el mismo método. Además, en los estudios espectroscópicos de UV-Vis y de infrarrojo que se llevaron a cabo sobre triflatos y percloratos de polianilina, se observaron las bandas características de polianilinas dopadas en ambos casos.

En los estudios de espectroscopía de resonancia del espín electrónico, RSE, realizados para las dos sales de polianilina antes mencionadas se obtuvo una sola señal en el espectro y las dos sales presentaron comportamientos similares cuando se relacionaron las intensidades de las señales con la temperatura. Lo anterior hace suponer que las dos sales también presentan las mismas propiedades magnéticas.

Por otro lado, los resultados obtenidos de las mediciones de espectroscopía de RSE sobre los dos percloratos de polianilina (preparados utilizando métodos químicos diferentes), sugieren, que las propiedades magnéticas que presentan pueden explicarse con base a las diferencias

estructurales entre las dos sales: la polianilina sintetizada con el empleo de perclorato de cobre(II) como agente de acoplamiento oxidativo, contiene solo polarones en su estructura cuyos espines presentan un acoplamiento antiferromagnético; por otro lado, el perclorato de polianilina obtenido por el tratamiento de polianilina base con ácido perclórico presenta evidencias de coexistencia de bipolarones y de polarones.

BIBLIOGRAFIA

- 1) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis, 1990, "Polyaniline: A Historical Survey", *Synth. Met.*, 36, 139-182.
- 2) A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, 1989, "Polyaniline: Doping, Structure and Derivatives", *Synth. Met.*, 29, E141-E150.
- 3) M. Inoue, R.E. Navarro and M.B. Inoue, 1989, "New Soluble Polyaniline Synthesis, Electrical Properties and Solution Electronic Spectrum", *Synth. Met.*, 30, 199-208.
- 4) M. Iida, T. Asaji, M. Inoue, H. Grijalva, M.B. Inoue and D. Nakamura, 1991, "Electron Spin Resonance of Intrinsic Paramagnetism of Soluble Polyaniline Perchlorates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1509-1513.
- 5) R.A. Greene and G.B. Street, 1984, "Conducting Organic Material", *Scien.*, 226, 651-656.
- 6) A.G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, A.F. Richter and A.J. Epstein, 1987, "Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers", *Synth. Met.*, 18, 285-290.
- 7) A. Ray, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, 1989, "Polyaniline: Protonation/Deprotonation of Amine and Imine", *Synth. Met.*, 29, E151-E156.
- 8) E.M. Genies, C. Tsintavis and A.A. Syed, 1985, "Electrochemical Study of Polyaniline in Aqueous and Organic Medium. Redox and Kinetic Properties", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 181-186.
- 9) E.M. Genies, J.F. Penneau, M. Lapkowski and A. Boyle, 1989, "Electropolymerisation Reaction Mechanism of para-aminodiphenylamine", *J. Electroanal. Chem.*, 269, 63-75.
- 10) A.R. West, 1989, *SOLID STATE CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS*, John Wiley and Sons, Great Britain.
- 11) M.G. Kanatzidis, 1990, "Conductive Polymers", *Chem. Eng. News.*, 68, 36-54.
- 12) J.L. Bredas and G.B. Street, 1985, "Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers", *Acc. Chem. Res.*, 18, 309-315.

- 13) N.J. Bunce, 1987, "Introduction to the Interpretation of Electron Spin Resonance Spectra of Organic Radicals", J. Chem. Educ., 64, 907-914.
- 14) R.G. Compton and A.M. Waller, 1988, "ESR Spectroscopy of Electrode Processes" in SPECTROELECTROCHEMISTRY: THEORY AND PRACTICE, Edited by R.J. Gale, Plenum Press, pp. 349-398.
- 15) L.J. van der Pauw, 1958, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape", Phillips Res. Rep., 13, 1-9.
- 16) G.A. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. MacCall and A.J. Epstein, 1989, "The Oxidation State of Emeraldine Base", Synth. Met., 29, E157-E162.
- 17) Y. Cao, 1990, "Spectroscopic Studies of Acceptor and Donor Doping of Polyaniline in the Emeraldine Base and Pernigraniline Forms", Synth. Met., 35, 319-332.
- 18) R. Jiang, and S. Dong, 1988, "Electrochemical Behavior of Soluble Polyaniline and its Chromatic Reaction in Solutions", Synth. Met., 24, 255-265.
- 19) H.H.S. Javadi, R. Laversanne, A.J. Epstein, R.K. Kohli, E.M. Scherr and A.G. MacDiarmid, 1989, "ESR of Protonated "Emeraldine" Insulator to Metal Transition", Synth. Met., 29, E439-E444.
- 20) M.B. Inoue, K.W. Nebesny, Q. Fernando and M. Inoue, 1991, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of New Soluble Polyaniline Perchlorates: Evidence for the Coexistence of Polarons and Bipolarons", J. Mater. Chem., 1, 213-216.

ANEXO

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

- 1). M. Inoue, H. Grijalva, M.B. Inoue, M. Iida, T. Asaji, R. Ikeda, and D. Nakamura, 1991, "Paramagnetism and Charge Transport of New Soluble Polyaniline Salts: Perchlorate, $[(-C_6H_4NH-)(ClO_4)_{0.4} \cdot 0.4H_2O]_n$ and Triflate $[(-C_6H_4NH-)(CF_3SO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O]_n$ ", Synth. Met., 41, 679.
- 2) M. Iida, T. Asaji, M. Inoue, H. Grijalva, M.B. Inoue and D. Nakamura, 1991, "Electron Spin Resonance of Intrinsic Paramagnetism of Soluble Polyaniline Perchlorates", Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 1509-1513.