

Oxidación del m-dimetoxibenceno (MuDMB). Efecto del electrolito soporte

Y. Martínez¹, R. Hernández¹, M. Kalaji², O.P. Márquez¹ y Jairo Márquez^{1*}

¹Universidad de los Andes. (ULA) Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica, Mérida 5101, Venezuela. ²Department of Chemistry, University of Wales. Bangor, LL57-2UW, U.K.

Recibido: 26-02-03. Aceptado: 25-11-03

Resumen

Se reporta el estudio por FTIR *in situ* de la oxidación electroquímica del m-dimetoxibenceno sobre un electrodo de platino, empleando como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio y perclorato de litio. Los resultados obtenidos suministran información del proceso que involucra la polimerización oxidativa y la consecuente formación de una película conductora sobre el electrodo de platino. A partir de los espectros se infiere que el monómero es adsorbido en la superficie del electrodo, coincidiendo con la formación del catión radical, el cual reacciona posteriormente para formar un dímero radical. Se registran e identifican señales correspondientes a los iones que dopan al polímero formado así como la participación del solvente.

Palabras clave: Acetonitrilo; espectroelectroquímica; FTIR *in situ*; oxidación; m-dimetoxibenceno.

Oxidation of m-dimethoxybenzene. Effect of the supporting electrolyte

Abstract

The electrochemical oxidation of m-dimethoxybenzene on a platinum electrode, in tetrabutylammonium hexafluorophosphate and lithium perchlorate (0,1M) was studied by *in situ* Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The electrooxidative polymerization and the consequent formation of a conducting polymeric film on the surface of the platinum electrode is now better understood. From the series of spectra obtained, vibrations from doping anions as well as from the corresponding cations of the electrolyte salt, were delined. Evidence of adsorption of monomer and solvent participation is also reported.

Key words: Acetonitrile; *in-situ* FTIR; m-dimethoxybenzene; oxidation; spectroelectrochemistry.

Introducción

La espectroscopía infrarroja *in-situ* permite estudiar los cambios espectrales en la superficie electródica o en una película sobre

un electrodo, que está en contacto con una solución electrolítica y bajo la aplicación de un potencial durante la reacción electroquímica (1-4). Se han reportado estudios (5-7) en procesos electroquímicos solvente/electrolito en

* Autor para la correspondencia. E-mail: jamar@ula.ve

soluciones de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TFBTBA/CH₃CN) en los que la descomposición anódica da lugar a la formación de un aducto (CH₃CNBF₃) como producto mayoritario, mientras que la descomposición catódica da lugar a la formación del anión 3-aminocrotonitrilo como producto mayoritario en soluciones anhidras. Sistemas como perclorato de tetrabutilamonio y perclorato de litio en acetonitrilo, han sido altamente cuestionados. Según Krttil y col. (8), a potenciales más positivos que 2,6V, (Ag/Ag⁺), el ion perclorato es oxidado en la superficie del platino, formando así un radical perclorato que reacciona con el acetonitrilo, polimerizándolo, además estos autores presumen que, trazas de agua en la solución de acetonitrilo catalizan la electrólisis del solvente. Sin embargo esta inestabilidad no ha sido reportada por otros autores que usan esencialmente el mismo sistema.

En nuestro caso, hemos realizado un estudio espectroelectroquímico (FTIR-*in situ*) en hexafluoroborato de tetrabutilamonio y perclorato de litio usando *m*-dimetoxibenceno (MDMB) como especie electroactiva, con el objeto de conocer los procesos que ocurren en las cercanías del electrodo durante la electrodeposición.

Parte Experimental

Equipos

Los experimentos de espectroscopía infrarroja *in situ* fueron llevados a cabo usando un espectrómetro Bruker IFS113v que incluye un detector de MCT (mercurio, cadmio y telurio) y un divisor de haz (beamsplitter) de GeBr. La ventana usada en la celda electroquímica fue silicio (rango entre 4000-700 cm⁻¹).

El espectrómetro fue controlado totalmente por una computadora (DELL-50) mediante un programa diseñado exclusivamente para controlar el potencióstato y el espectrómetro. El potencial de la celda electroquímica fue controlado por un poten-

ciostato (HI-TEKDT 2101) y un generador de ondas digital (Amplicon -DAC). Se empleó un polarizador de luz que permite la detección del componente de radiación infrarroja normal a la superficie del electrodo.

La celda electroquímica utilizada fue diseñada especialmente para los experimentos *in-situ*. Este diseño permite presionar el electrodo contra la ventana de silicón produciendo una fina capa de solución electrolítica, minimizando así la absorción de la radiación infrarroja por el solvente. El electrodo de trabajo fue fabricado sellando un disco de platino (0,9 mm de diámetro) en una varilla de vidrio y fue pulido a espejo usando alúmina de diferentes grados (1; 0,3 y 0,05μ).

Para la recolección de los datos el potencial aplicado se cambió subsecuentemente en forma de escalón de potencial y se colectaron 200 espectros a cada potencial. Los espectros fueron procesados o calculados como una diferencia de espectros ($\Delta R/R$). Los espectros exhibirán bandas negativas para el incremento en la absorbancia espectral, considerando que las pérdidas aparecen como bandas positivas. La diferencia de espectros normalizados (R/R) se representa como porcentaje de transmitancia (%T). Los espectros fueron graficados tomando como referencia el espectro tomado a 0 V donde, en una solución fresca, no hay reacción electroquímica. Variando el potencial de 0 a 2 V, los espectros son tomados cada 100 mV y en todas las gráficas están representados los espectros correspondientes a 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, y 2000 mV. Para una mejor interpretación de los mismos.

Reactivos

Todos los reactivos empleados fueron grado analítico. Los electrolitos soporte utilizados en este estudio fueron hexafluorofosfato de tetrabutilamonio y perclorato de litio (0,1M). La selección de estos electrolitos se realizó basándonos en las absorbancias de sus aniones. (PF₆⁻ y ClO₄⁻) las cuales no deberían interferir con las señales

del compuesto en estudio. La concentración de la especie electroactiva (MDMB) se mantuvo en 5 mM, el solvente utilizado fue acetonitrilo seco.

Resultados y Discusión

Estudios Voltamétricos

La Figura 1 muestra la voltametría cíclica correspondiente a la oxidación del MDMB (5 mM) en una solución 0,1M de HFFTBA usando acetonitrilo seco, como solvente. En ella se observan 2 picos de oxidación, uno centrado en aproximadamente 1,1 V y otro pequeño a 1,4 V. De acuerdo con Ortíz y col. (9), ellos están atribuidos a la formación del mono y dicatión, respectivamente. Al cambiar a perclorato de litio como electrolito soporte se observó que ésta presenta características muy similares a la anterior, con picos menos definidos.

Estudios Electroquímicos

a) Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HFFTBA)

La Figura 2. muestra el crecimiento de la película de poli-MDMB en solución de MDMB (5 mM) usando HFFTBA 0,1M en acetonitrilo seco, se representa la zona comprendida entre 3200 a 2700 cm^{-1} . A 3165 cm^{-1} se observa una banda de combinación que ha sido atribuida al estiramiento simétrico C-N (del acetonitrilo) y al estiramiento simétrico de los C-C. La señal que se observa a 3004 cm^{-1} puede ser atribuida bien, al estiramiento simétrico del C-H del acetonitrilo y/o a los estiramientos C-H aromáticos (10). A 2969 y 2879 cm^{-1} se observa el estiramiento C-H correspondiente al CH_3 en nBu_4^+ y en 2941 cm^{-1} el estiramiento C-H del CH_2 del mismo catión. El estiramiento C-H característico para el grupo metoxi se observa a 2841 cm^{-1} . Estas señales presentan un cambio de signo que coincide con el inicio de la oxidación de la especie electroactiva, según se observa en los estudios voltamétricos (Figura 1). Como puede observarse, a potenciales mayores de

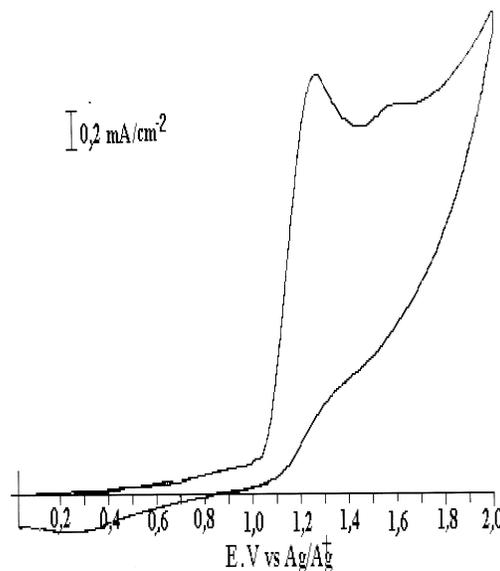


Figura 1. Voltametría cíclica del MDMB (5mM) en HFFTBA 0,1M/ CH_3CN . ν : 100mV/s.

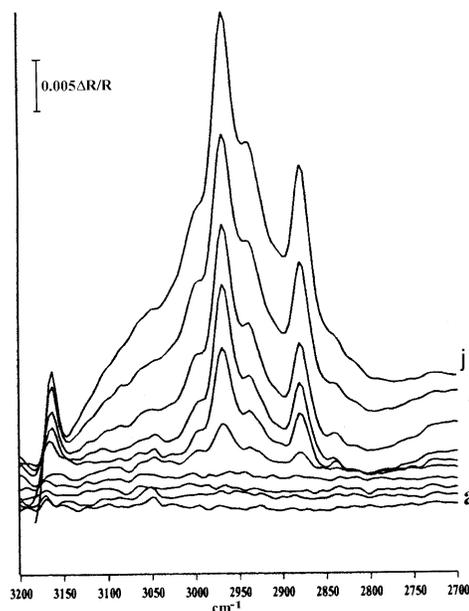


Figura 2. Espectros SNIPTIR (3200 a 2700 cm^{-1}) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en MDMB (5mM)/ HFFTBA en CH_3CN . a) 200, b) 400, c) 600, d) 800, e) 1000, f) 1200, g) 1400, h) 1600, i) 1800, j) 2000mV.

1000 mV, las señales se van incrementando paulatinamente de forma positiva. Los valores positivos, de estas señales indican que a medida que se incrementa el potencial, la concentración de las especies $N-Bu_4^+$ disminuye en las cercanías de la superficie del electrodo con respecto al estado inicial. Esto es razonable en estos procesos de oxidación, ya que los iones positivos deben migrar fuera de la doble capa mientras los iones negativos entran. De esta manera se mantiene la electroneutralidad.

En la zona de $2700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 3) solo se aprecian las señales correspondientes al acetonitrilo. La banda a 2252 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico C-N. La banda observada a 2293 cm^{-1} , corresponde a una banda de combinación del estiramiento simétrico del C-C, y la deformación simétrica del C-H del acetonitrilo. De acuerdo con Foley y col., (11) las frecuencias a 2293 y a 2252 cm^{-1} podrían estar afectadas por la banda a 2272 cm^{-1} .

La Figura 4 muestra los espectros FTIR correspondientes a la zona de $2000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Esta es una de las zonas más complejas del espectro, ya que el electrolito soporte y el solvente, de una manera u otra absorben a estos números de onda. La señal que aparece a 1637 cm^{-1} esta asignada a las vibraciones C=C del anillo, característico de compuestos metadisustituidos. Esta señal se incrementa a medida que se aumenta el potencial. Aunque está presente a potenciales inferiores a 1000 mV, se incrementa notablemente luego de 1000 mV. Esto coincide con el incremento en corriente que se observa en la voltametría cíclica. A 1600, 1573, 1529 y 1489 cm^{-1} aparecen otras señales atribuidas a las vibraciones C=C del anillo. Las mismas presentan una mejor definición con el incremento del potencial. La señal a 1513 cm^{-1} se atribuye a los estiramientos del C=C del anillo aromático, esta se desplaza a valores de número de onda mayores, alcanzando un valor máximo de 1528 cm^{-1} a un potencial de 2000 mV. Este desplazamiento es característico de espe-

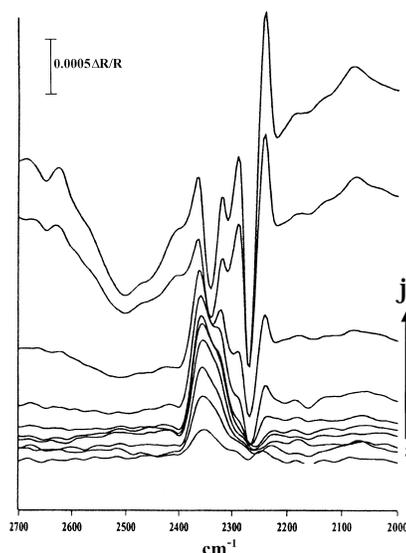


Figura 3. Espectros SNIFTIR ($2700-2000 \text{ cm}^{-1}$) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en MDMB (5mM)/ HFFTBA en CH_3CN . a) 200, b) 400, c) 600, d) 800, e) 1000, f) 1200, g) 1400, h) 1600, i) 1800, j) 2000mV.

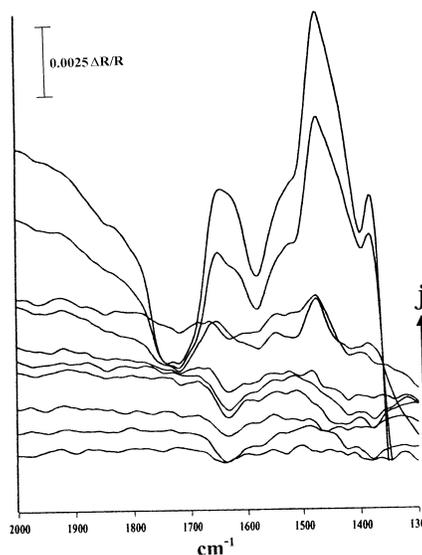
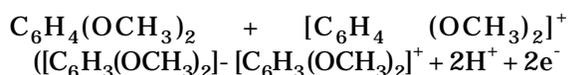


Figura 4. Espectros SNIFTIR ($2000-1300 \text{ cm}^{-1}$) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en MDMB (5mM)/ HFFTBA en CH_3CN . a) 200, b) 400, c) 600, d) 800, e) 1000, f) 1200, g) 1400, h) 1600, i) 1800, j) 2000mV.

cies adsorbidas sobre el electrodo y sometidas a cambios de potencial (12). Esto indica claramente que a partir de 1000 mV, el compuesto se adsorbe sobre la superficie del electrodo. Estudios con electrodo rotatorio confirman este resultado ya que la cantidad de polímero generado aumenta al aumentar la velocidad de barrido (13), esta señal también se observa en el espectro de transmisión a 1530 cm^{-1} . Se ha reportado (14) que, compuestos aromáticos con sustituyentes electrodonadores, presentan absorciones desplazadas hacia valores de frecuencias en el orden de los 1510 cm^{-1} . Por otro lado en compuestos con sustituyentes electroaceptores la señal es desplazada hacia valores un poco mayores de 1525 cm^{-1} . Esta asignación concuerda con el desplazamiento de la banda a 1513 cm^{-1} hacia longitudes de onda mayores (1528 cm^{-1}) a medida que se aumenta la carga positiva sobre el electrodo metálico, por lo cual es razonable en nuestro caso, asumir que la especie electroactiva esta sufriendo un proceso durante el cual es adsorbida y a medida que se incrementa el potencial positivamente, esta especie sufre un proceso similar al de una sustitución por especies electroaceptoras, de tal suerte que el electrodo actúa como tal especie electroaceptora. Además, es bien conocido que cuando en un anillo aromático el patrón de sustitución cambia de 1,3 a 1,2,4, la banda en el infrarrojo a 1510 cm^{-1} es desplazada a valores mayores de 1525 cm^{-1} , por lo cual se sugiere la formación del dímero reportado por nosotros en un trabajo anterior (15) donde se forma un radical catión, posteriormente, la reacción del radical catión con una molécula de monómero para formar el dímero o formación del dicatión previa a la formación del dímero, el cual sufre una nueva oxidación y de esta manera genera el crecimiento de la película (ver reacciones).



La Figura 5. representa la zona 1300 a 750 cm^{-1} . En 1191 y 1152 cm^{-1} están presentes las señales correspondientes a los estiramientos C-O-C asimétrico y simétrico respectivamente de la especie electroactiva. Las señales atribuidas al medio electrolítico pueden ser observadas en 1247 , 1106 , 1069 , 913 y 853 cm^{-1} estas dos últimas están atribuidas a la especie PF_6^- . El PF_6^- presenta una vibración mediana en 915 cm^{-1} , la banda que aparece a 853 cm^{-1} esta atribuida a esta especie del medio electrolítico, sin embargo cuenta con una contribución de la especie electroactiva ya que existe un ensanchamiento en esta banda. Por otro lado a 833 cm^{-1} aparece una señal que es característica de un hidrógeno aislado en un anillo lo que indica que estamos en presencia de una tetrasustitución del tipo 1, 2, 4, 5, tal como fue reportada en un trabajo previo (15) .

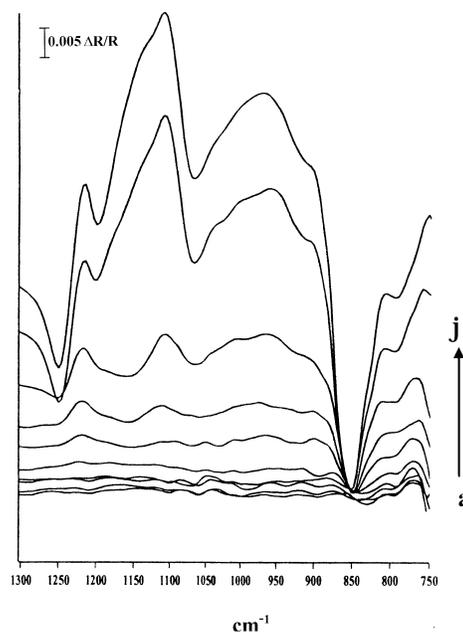


Figura 5. Espectros SNIFTIR (1300 - 750 cm^{-1}) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en MDMB (5mM)/ HFFTBA en CH_3CN . a) 200 , b) 400 , c) 600 , d) 800 , e) 1000 , f) 1200 , g) 1400 , h) 1600 , i) 1800 , j) 2000mV .

b) Perclorato de litio (LiClO₄)

Los espectros tomados usando LiClO₄ como electrolito soporte, son un poco diferentes a los obtenidos en el caso anterior (HFFTBA). Esto puede estar asociado con la baja estabilidad del ion ClO₄⁻ en soluciones de acetonitrilo. Donde el potencial está limitado por las reacciones anódicas y catódicas (8). El mecanismo de estas reacciones esta sujeto a muchas controversias (16-17). Para observar con mayor claridad el proceso en este caso se superponen los blancos y los espectros que contienen a la especie electroactiva.

En la parte superior de cada espectro infrarrojo, señalados con la letra "a" se muestran los espectros correspondientes al medio electrolítico en las mismas condiciones que los de la parte inferior ("b") con la diferencia de que en ésta, la especie electroactiva esta presente.

La Figura 6 presenta los espectros obtenidos en el intervalo de 3300 a 2700 cm⁻¹ se pueden observar bandas bien definidas, a 3004 cm⁻¹ aparece la banda correspondiente a los estiramientos C-H del acetonitrilo. En 2945 cm⁻¹ está la banda asociada a los estiramientos C-H del acetonitrilo. Estas bandas son más intensas en presencia de la especie electroactiva. El grupo OCH₃ puede distinguirse luego de aplicar un potencial de 1000 mV, por la absorción que aparece en 2842 cm⁻¹ debida a la vibración del estiramiento simétrico. Esta banda disminuye en intensidad luego de alcanzar un potencial de 1700 mV. En contraste con los dos casos anteriores esta zona no presenta mayores cambios, una vez que se alcanza el potencial de oxidación de la especie en estudio (1000 mV). En esta zona del espectro, el electrolito soporte no presenta asignaciones, solo las señales correspondientes al acetonitrilo.

En la zona de 2700 a 2000 cm⁻¹ (Figura 7). Al igual que en el caso anterior solo se observan las señales correspondientes al acetonitrilo

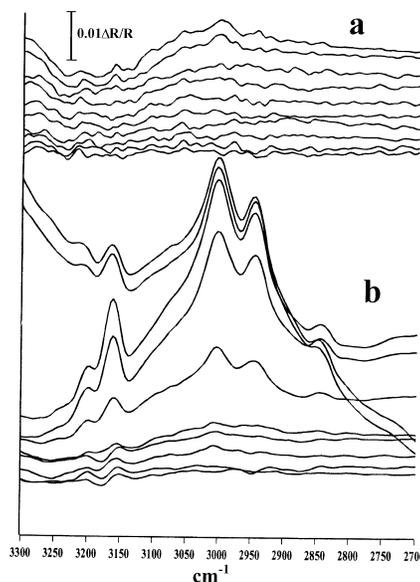


Figura 6. Espectros SNIFTIR (3300 a 2700 cm⁻¹) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en: a) (0.1M) LiClO₄/CH₃CN, b) (5mM) MDMB/LiClO₄/CH₃CN.

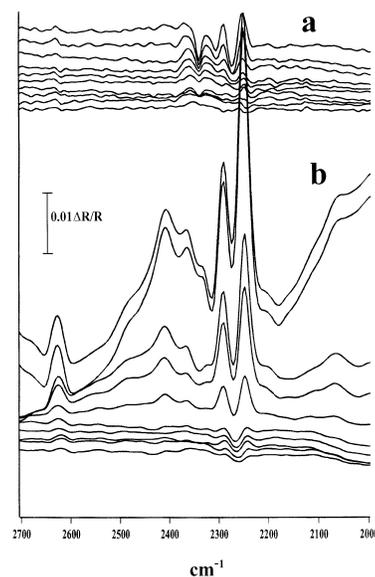


Figura 7. Espectros SNIFTIR (2700-2000 cm⁻¹) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en: a) (0.1M) LiClO₄/CH₃CN, b) (5mM) MDMB/LiClO₄/CH₃CN.

En la zona de 2000 a 1300 cm^{-1} (Figura 8). se aprecian las señales correspondientes a las vibraciones C=C del anillo, (1604, 1573, 1492 cm^{-1} y otra a 1512 cm^{-1} que se desplaza a 1521 cm^{-1})

La Figura 9 muestra los espectros SNIFTIR (1300-750 cm^{-1}) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en MDMB (5mM)/ HFFTBA en CH_3CN . a) 200, b) 400, c) 600, d) 800, e) 1000, f) 1200, g) 1400, h) 1600, i) 1800, j) 2000mV correspondientes a la zona de 1300 a 750 cm^{-1} . La señal en 1206 cm^{-1} corresponde a la flexión C-O-C, en este caso la señal esta desapareciendo, comportamiento no observado en los casos anteriores, lo mismo ocurre con la vibración a 1150 cm^{-1} (apantallada en el electrolito anterior). Creciendo a medida que se incrementa el potencial, se encuentra una banda (1140 cm^{-1}) que pudiera estar relacionada con la vibración C-O-C. La absorción característica del ClO_4^- libre, a sido reportada (18) a 1113 cm^{-1} sin embargo, en presencia de acetonitrilo esta banda se desplaza a números de ondas más bajos, detectándose en este caso, claramente en 1102 cm^{-1} . Otras dos bandas son observadas a 1133 y a 1069 cm^{-1} , ellas son atribuidas al par iónico del LiClO_4 . La banda a 917 cm^{-1} corresponde al acetonitrilo libre.

Conclusiones

La técnica SNIFTIRS ha permitido el estudio de los cambios que ocurren en la doble capa, en soluciones de MDMB en diferentes electrolitos soportes con acetonitrilo como solvente. El proceso de adsorción del monómero ha sido observado a potenciales cercanos a 1100 mV coincidiendo con la formación del catión radical. El cual reacciona posteriormente con otra molécula en la superficie del electrodo para formar un dímero radical.

El monómero es adsorbido en la superficie del electrodo. Encontrándose evidencias de que el anillo esta adsorbido perpendicularmente al electrodo de platino.

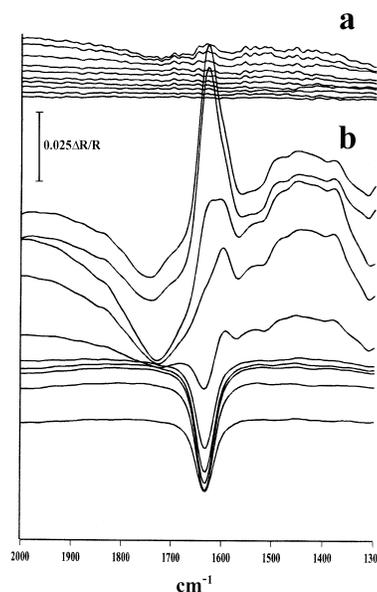


Figura 8. Espectros SNIFTIR (2000-1300 cm^{-1}) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en: a) (0.1M) $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, b) (5mM) MDMB/ $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$.

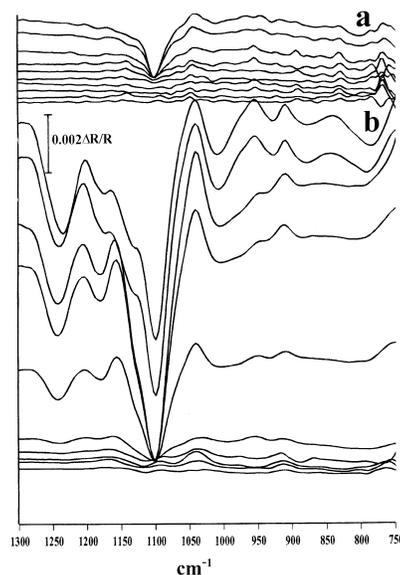


Figura 9. Espectros SNIFTIR (1300-750 cm^{-1}) obtenidos al polarizar anódicamente el electrodo de platino en: a) (0.1M) $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$, b) (5mM) MDMB/ $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$.

La intensidad de las absorciones de la banda del electrolito soporte se incrementa a medida que el potencial se hace mas positivo, indicando que el electrolito soporte participa en el intervalo de potenciales estudiados. El estudio de la banda asignada al ión dopante (PF₆ y ClO₄) a 853 y 1102 cm⁻¹ respectivamente, nos indican la presencia de estos iones. De la misma manera las señales a 3000, 2293, 2249 y 918 cm⁻¹ indican que el solvente también participa. Este sistema presenta un amplio intervalo de potencial de trabajo, pero es necesario tomar en cuenta otros parámetros que entran en juego, tales como trazas de agua y reacciones colaterales, entre otras, que serán objeto de estudio en otra publicación.

Agradecimiento

Los autores agradecen al FONACIT y al CDCHT-ULA por su apoyo a esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. BEWICK A., KUNIMATSU K., PONS S. *Electrochim Acta* 25: 465-471, 1980.
2. BEDEN A., BEWICK A., KUNIMATSU K., LAMY C. *J Electroanal Chem* 121: 363-374, 1981.
3. BEWICK A., RUSSELL J. *J Electroanal Chem* 132: 329-335, 1982.
4. NEUGEBAUER H., NECKEL A., BRINDAKONOPIK N. *Springer series in Solid-Stated Sciences* 63: 227-236, 1985.
5. PONS S., DAVIDSON T., BEWICK A. *J Electroanal Chem* 125: 237-348, 1981.
6. PORTIS L., ROBERSON J., MANN C. *Anal Chem* 44: 2-10, 1972.
7. OSA T., YILDIZ A., KUWANA T. *J Amer Chem Soc* 91: 3944 -3956, 1969.
8. KRTEL P., KAVAN L., NOVAK P. *J Electrochem Soc* 140: 3390-3310, 1993.
9. ORTÍZ R., MARTÍNEZ Y., MÁRQUEZ J., MÁRQUEZ O.P., OTERO T.F., RODRÍGUEZ J., SANTAMARÍA C. *J Electroanal Chem* 370: 177-189, 1994.
10. PANZRAM E., BAUMGARTEL H., ROELFS B., SCHROTER C., SOLOMUN T. *Phys Chem* 99: 827-838, 1995.
11. FOLEY J., KORZENIEWSKI C., PONS S. *Can J Chem* 66: 201-212, 1988.
12. BEWICK A., PONS S. *In Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* (eds Clark R.J; Hester R. E.) volume 12, Wiley, New York (USA) pp. 191-345, 1985.
13. Petit Y. *Estudios electroquímicos de metoxibencenos (Lic. Theses)*, Universidad de los Andes. Mérida (Venezuela), pp. 68, 1984.
14. SÓCRATES G. *Infrared characteristic group frequencies* 2nd edition, Wiley, New York (USA) pp. 121, 1994.
15. MARTÍNEZ Y., HERNÁNDEZ R., KALAJIM., MÁRQUEZ J., MÁRQUEZ O.P. *Synth Met* 93-110, 1998.
16. PONS S. *J Electroanal Chem* 150: 495-509, 1983.
17. FAGUY P., FAWCETT W., LIO G., MOTHEO A. *J Electroanal Chem* 339: 339-350, 1992.
18. SWANSON B., SHRIVER D. *Inor Chem* 9: 1406-1416, 1970.