



**UNIVERSIDAD DE  
SAN BUENAVENTURA  
CALI**

# **Nueva metodología para la obtención de recubrimientos poliméricos**

**Carlos David Grande  
María Celeste R. Tria  
Rigoberto C. Advíncula  
Héctor Fabio Zuluaga C.**

---









UNIVERSIDAD DE  
SAN BUENAVENTURA  
CALI

# Nueva metodología para la obtención de recubrimientos poliméricos

*Carlos David Grande  
María Celeste R. Tria  
Rigoberto C. Advincula  
Héctor Fabio Zuluaga C.*

2013

Grande Tovar, Carlos David

Nueva metodología para la obtención de recubrimientos poliméricos / Carlos David Grande Tovar... [et al]. — Cali: Editorial Bonaventuriana, 2013

136 p.

ISBN: 978-958-8785-21-9

1. Polimerización 2. Polímeros 3. Biopolímeros 4. Polietileno 5. Electroquímica 6. Moléculas 7. Aplicaciones industriales 8. Ingeniería de materiales 9. Ingeniería – Investigación – Metodología 10. Oxidación anódica de metales I. Tria, María Celeste R. II. Advincula, Rigoberto C. III. Zuluaga Corrales, Héctor Fabio III. Tít

668.92 (D 23)

N964

 Editorial Bonaventuriana  
© Universidad de San Buenaventura

*Nueva metodología para la obtención de recubrimientos poliméricos*

© Autores: Carlos David Grande, María Celeste R. Tria,  
Rigoberto C. Advincula, Héctor Fabio Zuluaga C.

Grupo de investigación: Biotecnología  
Universidad de San Buenaventura Cali  
Colombia

© Editorial Bonaventuriana, 2013  
Universidad de San Buenaventura  
Dirección Editorial Cali  
Calle 117 No. 11A-62  
PBX: 57 (1) 520 02 99 – 57 (2) 318 22 00 – 488 22 22  
e-mail: [editorial.bonaventuriana@usbrecgen.edu.co](mailto:editorial.bonaventuriana@usbrecgen.edu.co)  
<http://editorialbonaventuriana.edu.co>  
Colombia, Sur América

Los autores son responsables del contenido de la presente obra. Prohibida la reproducción total o parcial de este libro por cualquier medio sin permiso escrito de la Editorial Bonaventuriana.

ISBN: 978-958-8785-21-9

Libro digital

Cumplido el depósito legal (Ley 44 de 1993, Decreto 460 de 1995 y Decreto 358 de 2000).  
2013

# Contenido

Prólogo .....	9
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>Introducción a los recubrimientos poliméricos .....</b>	<b>11</b>
Métodos de inmovilización de polímeros sobre superficies.....	13
Polimerización radicalaria por desactivación reversible (RDRP) .....	15
Principios generales de la polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT) .....	16
<i>Análisis general del mecanismo RAFT</i> .....	17
<i>Estructura y selección de los agentes de transferencia         de cadena para una reacción RAFT</i> .....	18
<i>Condiciones de reacción para la polimerización RAFT</i> .....	19
<i>RAFT desde superficies, SI-RAFT</i> .....	20
Técnicas de inmovilización de los polímeros sobre las superficies.....	21
<i>Monocapas autoensambladas (SAM)</i> .....	21
<i>Macromoléculas iniciadoras</i> .....	22
La electroquímica en la inmovilización de polímeros sobre superficies .....	22
Principios básicos de la electropolimerización.....	22
<i>Tipos de electropolimerización</i> .....	23

Polímeros anclados a la superficie por electropolimerización.	
Electrodeposición de macroprecursores .....	28
<i>Electropolimerización oxidativa (anódica)</i> .....	31
Conclusiones y perspectivas .....	38
Bibliografía.....	39

## CAPÍTULO 2

### Electrodeposición de una película de tiofeno y carbazol con un agente de transferencia RAFT en el tope, sobre superficies conductoras y su uso en la síntesis de cepillos poliméricos vía RAFT iniciada desde la superficie (SI-RAFT) .....

desde la superficie (SI-RAFT) .....	51
Introducción .....	53
Sección experimental .....	54
Materiales .....	54
Caracterización .....	54
Síntesis de los agentes de transferencia (CTA) .....	56
Electrodeposición del CTA sobre las superficies conductoras.....	58
Procedimiento general para la polimerización iniciada desde la superficie .....	58
Resultados y discusión.....	59
Conclusiones .....	68
Bibliografía.....	68

## CAPÍTULO 3

### Películas poliméricas ultradelgadas a partir de la inmovilización de un agente de transferencia de cadena RAFT con un grupo tertiofeno .....

de cadena RAFT con un grupo tertiofeno .....	71
Introducción.....	73
Sección experimental .....	73
Materiales .....	73
Caracterización .....	73
Síntesis de los agentes de transferencia (CTA) .....	73

Resultados y discusión.....	78	
Conclusiones .....	92	
Bibliografía.....	92	
<b>CAPÍTULO 4</b>		
<b>Anclamiento de un monómero metacrílico con un dendrímero periférico de carbazol y su uso en la síntesis de polímeros anclados a la superficie mediante la técnica RAFT <i>grafting through</i> .....</b>		<b>97</b>
Introducción.....	99	
Sección experimental .....	101	
Materiales .....	101	
Caracterización .....	101	
Procedimientos sintéticos .....	102	
Anclamiento electroquímico del monómero dendrímérico G1CzMA .....	104	
Resultados y discusión.....	105	
Propiedades espectroscópicas .....	114	
Síntesis de cepillos poliméricos .....	115	
Estudios de XPS.....	118	
Estudios morfológicos por AFM .....	123	
Conclusiones .....	125	
Bibliografía.....	125	
<b>EPÍLOGO</b>		
Conclusiones y perspectivas .....	131	



## Prólogo

En este libro se describe la combinación de métodos de electrodeposición con técnicas de polimerización radicalaria controlada. La modificación de superficies metálicas es atractiva por el gran número de aplicaciones que se pueden obtener. Asimismo, es posible diseñar cualquier tipo de superficie con las propiedades requeridas utilizando una combinación de métodos electroquímicos y de polimerización radicalaria controlada. La ventaja de esta combinación de métodos estriba en la posibilidad de conseguir la funcionalización de manera rápida y eficiente, la polimerización con la técnica controlada radicalaria RAFT (*Reversible addition-fragmentation radical polymerization*), lo cual permite incluir prácticamente cualquier funcionalidad en los monómeros y las condiciones poco exigentes de la polimerización radicalaria, lo que faculta para emplear este proceso en la industria.

La técnica consiste en aplicar un potencial de oxidación a un compuesto en una celda electroquímica que consta de tres electrodos: uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar, en los cuales se adiciona la solución electrolítica para facilitar el movimiento de los iones junto con el monómero y otras moléculas iniciadoras, según el tipo de polimerización que se desee llevar a cabo. La inserción de moléculas por la aplicación de un potencial oxidativo es conocida desde hace tiempo; sin embargo, en el grupo del profesor Rigoberto Advincula, de la Universidad de Houston, se desarrolló por primera vez una técnica que combina la electrodeposición de películas capaces de iniciar polimerizaciones controladas radicalarias (RAFT, ATRP) o también monómeros que pueden polimerizar metátesis por apertura de anillo (ROMP). Esta técnica es rápida y limpia en cuanto a la inserción de los iniciadores o del monómero, ya que solo requiere de pocos segundos para llevar a cabo la inserción, mientras que los métodos convencionales que usan inserción por enlace covalente demandan una funcionalización previa de la superficie y largas horas de reacción, lo cual

incrementa el tiempo, la cantidad de solventes y otras moléculas que hacen más dispendioso el procedimiento de inserción de las moléculas iniciadoras.

Por otra parte, esta metodología resulta interesante en cuanto al rango de aplicaciones que puede llegar a tener, ya que es posible funcionalizar cualquier tipo de superficie.

En este libro se recopilan algunas de las formas de modificación superficial que se desarrollaron en el grupo del profesor Rigoberto Advincula, incluidos el estudio fisicoquímico y la caracterización de las superficies modificadas. Además, revisa y explica de una manera didáctica esta nueva metodología y pone a disposición del lector una nueva aproximación que le permite explorar formas alternas de funcionalización de superficies mediante una técnica novedosa, rápida y limpia.

El libro se divide en cuatro capítulos. El primero es una revisión bibliográfica del desarrollo de la técnica de electrodeposición anódica y de los conceptos básicos de recubrimientos poliméricos, electropolimerización y electrodeposición, así como su combinación con la técnica viviente de polimerización radicalaria RAFT, hecha en gran medida por la doctora María Celeste R. Tria<sup>1</sup> durante sus estudios doctorales en la Universidad de Houston y del doctor Rigoberto Advincula.<sup>2</sup> Los siguientes capítulos tratan de investigaciones relacionadas con el tema que Carlos David Grande<sup>3</sup> llevó a cabo con el grupo del profesor Advincula, y bajo la dirección del doctor Fabio Zuluaga C.,<sup>4</sup> en relación con su trabajo doctoral y que aún siguen en curso como parte de su docencia en la Universidad de San Buenaventura Cali, dado su alto interés y la posibilidad de aplicación en diversos campos como la agricultura, la medicina, la electrónica y la ingeniería, entre otros.

1. Investigadora de la Eastman Kodak Company, Kodak Technology Center, 1999, Lake Ave. Rochester, NY 14626, Rochester, NY, USA.
2. Profesor titular de la Case Western Reserve University, Department of Macromolecular Science and Engineering, 2100 Adelbert Road, Kent Hale Smith Bldg., Cleveland, Ohio 44106, USA.
3. Profesor-investigador del Programa de Ingeniería Agroindustrial, Universidad de San Buenaventura, A.A. 7154, Cali, Colombia.
4. Profesor titular del Departamento de Química, Universidad de Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.

## CAPÍTULO 1

# Introducción a los recubrimientos poliméricos



Los recubrimientos poliméricos se han ganado un lugar en la medicina y en la industria por su capacidad de inmovilización estable y duradera. Muchas propiedades de las superficies se pueden ajustar inmovilizando una película polimérica, como en el caso del ataque corrosivo del oxígeno a una superficie metálica, el cual se puede disminuir al evitar la interacción del metal con el medio ambiente mediante la aplicación de una película polimérica como barrera [1]. En el campo de la biomedicina, los recubrimientos poliméricos se utilizan sobre superficies para prevenir la adsorción de proteínas o patógenos que pueden generar putrefacción del tejido [2] y repeler totalmente la humedad a fin de evitar el deterioro y la suciedad [3].

Otras posibilidades de aplicación de estos recubrimientos son el reconocimiento de moléculas, impedir la adhesión de biomoléculas sobre implantes y el control reológico de microfluidos, entre otras [4–7].

## Métodos de inmovilización de polímeros sobre superficies

En la industria es habitual utilizar métodos basados en la adsorción física de polímeros sobre superficies. Los más comunes son el *spin-casting*, el recubrimiento spray, el *dip-coating*, la pintura spray y la evaporación de gota, entre otros [8]. Su amplia aplicación industrial obedece a su facilidad de preparación, aunque podrían ser inestables ya que no hay interacciones covalentes entre el sustrato y el recubrimiento polimérico.

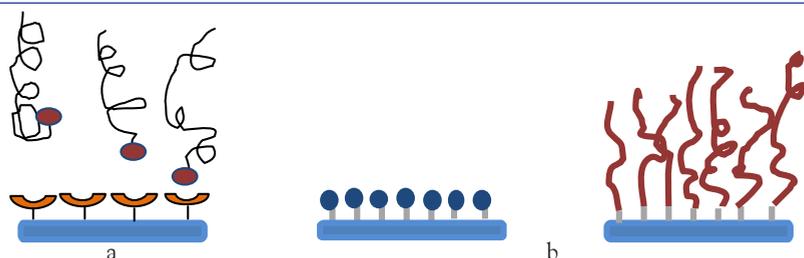
Por otra parte, los recubrimientos poliméricos se pueden preparar enlazando las macromoléculas a la superficie por diversos métodos. Uno de ellos consiste en acoplar a la superficie grupos activos de la cadena polimérica (un grupo al final de la cadena o un grupo colgante) sintetizada previamente de manera directa mediante una técnica conocida como *grafting to*, de tal forma que se enlace a un punto activo de la superficie de una manera más estable, lo cual permite conocer exactamente su peso molecular (Figura 1a). Sin embargo, cuando un número importante de

cadena polimérica se enlaza a la superficie, se presenta impedimento estérico por parte de las cadenas ya inmovilizadas sobre aquellas que intentan hacerlo a partir de la solución debido al tamaño de las cadenas, lo cual afecta la densidad de anclamiento. Otra limitación de esta técnica radica en que los grupos funcionales de las cadenas poliméricas preformadas compiten con los puntos de anclamiento de la superficie, perturbando así su homogeneidad.

Otra técnica directa de preparación de recubrimientos poliméricos es la atinente a la polimerización iniciada desde la superficie (SIP) o *grafting from* (Figura 1b). Con este método se inmovilizan moléculas iniciadoras que polimerizan el monómero desde la superficie, lo cual provee gran capacidad de generar altas densidades de anclamiento dada la inexistencia de barreras de difusión para las moléculas de monómero. Asimismo, facilita el control de la funcionalidad y el grosor del recubrimiento para obtener arquitecturas macromoleculares complejas ancladas directamente sobre la superficie. Sin embargo, el método puede llevar a complicaciones relacionadas con la eficiencia del iniciador y su anclamiento sobre la superficie.

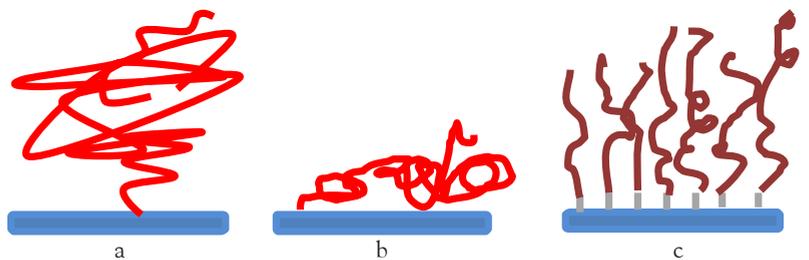
Las moléculas poliméricas pueden adoptar diferentes morfologías una vez ancladas a la superficie, de acuerdo con su densidad de anclamiento y el tipo de interacción con el solvente y la superficie. Las morfologías tipo hongo y *pancake* se generan cuando la distancia entre los puntos de anclamiento de las cadenas poliméricas es mayor que el tamaño de las cadenas poliméricas. La conformación tipo hongo se da cuando la interacción de las cadenas poliméricas es más fuerte con el solvente que con la superficie (Figura 2a). La morfología de *pancake* se da cuando la interacción de las cadenas poliméricas es más fuerte con la superficie

**Figura 1**  
Métodos de anclamiento de polímeros sobre superficies:  
(a) método del *grafting to*; (b) método del *grafting from*



Fuente: los autores

**Figura 2**  
Diferentes morfologías obtenidas con los recubrimientos poliméricos:  
(a) tipo hongo; (b) tipo *pancake*; (c) tipo cepillo



Fuente: los autores

que con el solvente (Figura 2b). [1b, 9]. De otro lado, si la densidad de anclamiento es demasiado grande se origina la conformación tipo cepillo polimérico (Figura 2c). Su definición más aceptada apunta a que “son cadenas poliméricas adyacentes tan próximas entre sí que se solapan unas con otras” por lo cual son forzadas a elongarse al máximo de la superficie a fin de evitar las interacciones desfavorables entre sus segmentos [1b, 9].

## Polimerización radicalaria por desactivación reversible (RDRP)

La industria de los polímeros ha utilizado históricamente la polimerización radicalaria como una de las técnicas preferidas de síntesis por la facilidad y rapidez con la que se preparan polímeros de alto peso molecular [10a–10d]. Esta aplicación se ha visto reforzada por la introducción de técnicas con características “vivientes” que permiten mantener las ventajas de la polimerización radicalaria al tiempo que controlan la dispersión y la homogeneidad de las cadenas poliméricas [10d]. Szwarc tuvo el mérito, en 1956, de hablar por primera vez de polimerización viviente con respecto a la polimerización aniónica [10e]. Sin embargo, fue una comisión de la IUPAC la que consideró importante acuñar la sigla RDRP para referirse a esta clase de polimerizaciones en las cuales se da un equilibrio reversible entre una especie activa y una inactiva, en lugar de usar “polimerización viviente” o “controlada”, por encontrar estas expresiones inapropiadas mecanísticamente, pues no todos los eventos de terminación y transferencia de radical se suprimen [10a]. Posteriormente, Webster, basado en los estudios de Szwarc, mostró una lista de requisitos para que una polime-

rización se considerara como “viviente” (actualmente, RDRP) [11–15], los cuales apuntan a que una polimerización de este tipo debe conducir a la transformación cuantitativa del monómero con un aumento del peso molecular lineal respecto a la conversión hasta agotar completamente la cantidad de monómero. Si hay una posterior adición, llevará a la extensión de la cadena o a la obtención de copolímeros tipo bloque si se adiciona un monómero diferente al inicial, con un grupo funcional activo al final de la cadena [10–15]. Muchos investigadores se interesaron en estas técnicas de polimerización debido a la gran versatilidad y tolerancia que presentan frente a determinadas condiciones de reacción, tipo de monómeros polimerizables y tecnología necesaria [17,18]. Dentro de las técnicas más comunes se encuentran la polimerización radicalaria mediada por nitróxidos (NMP), la polimerización por adición fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT) y la polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP). El principio fundamental que presentan en común es el equilibrio de la desactivación reversible entre las especies activas y durmientes. Se requiere que el proceso de iniciación sea rápido en comparación con la propagación, de tal modo que las cadenas poliméricas tengan longitudes similares, presenten una baja concentración de radicales libres y que la velocidad de desactivación entre las especies activas y durmientes sea alta para evitar el favorecimiento de las reacciones de terminación [9c, 9d, 10a].

## Principios generales de la polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT)

El proceso RAFT fue reportado por primera vez por el grupo de Rizzardo, Moad y Thang en 1998 en una comunicación corta y posteriormente patentado [19a, 19b]. En términos generales, una reacción de polimerización radicalaria que introduce un agente de transferencia de cadena del tipo tioéster (con un doble enlace carbono–azufre) para disminuir la cantidad de procesos de terminación en una reacción radicalaria, se considera una reacción RAFT [10a–10d, 20]. Este tipo de reacción se observó previamente en reacciones como transferencias alílicas con sulfuros de alilo y estanos (reacción de Keck) y la reacción de deoxigenación de alcoholes con xantatos de Barton y McCombie [20]. Un proceso con un mecanismo idéntico, pero basado en xantatos (cumpliendo así el papel

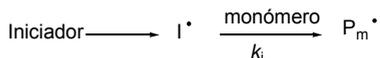
de agentes de transferencia de cadena) se conoce como MADIX (diseño macromolecular por intercambio de xantatos) [9c, 9d, 10a, 21-29].

### Análisis general del mecanismo RAFT

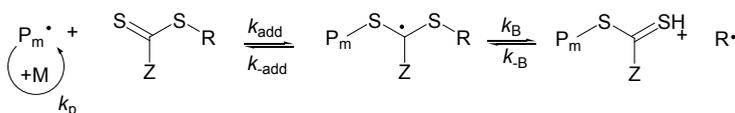
El mecanismo RAFT ha sido estudiado y revisado de manera extensa en diversas publicaciones y revisiones [25a, 25b, 25c]. El hecho fundamental es el equilibrio entre los pasos de activación–desactivación que se muestran en la Figura 3. En la etapa inicial, el radical propagador ( $P_m^\bullet$ ) se adiciona al agente de transferencia de cadena, el cual genera un radical intermediario que al fragmentarse da lugar a una cadena polimérica con un agente de transferencia de cadena introducido y un nuevo radical ( $R^\bullet$ ) el cual, en presencia de monómero, crea un nuevo radical propagador ( $P_n^\bullet$ ). El equilibrio rápido entre los radicales propagadores ( $P_m^\bullet$ ) y ( $P_n^\bullet$ )

Figura 3  
Mecanismo propuesto RAFT

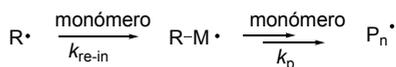
**Inicio**



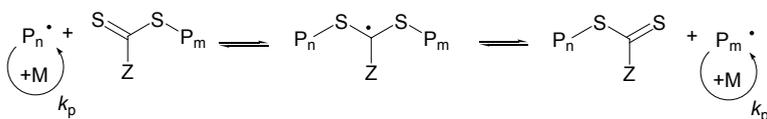
**Transferencia de cadena/propagación**



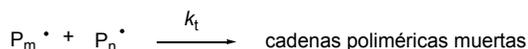
**Reiniciación**



**Equilibrio/propagación**



**Terminación**



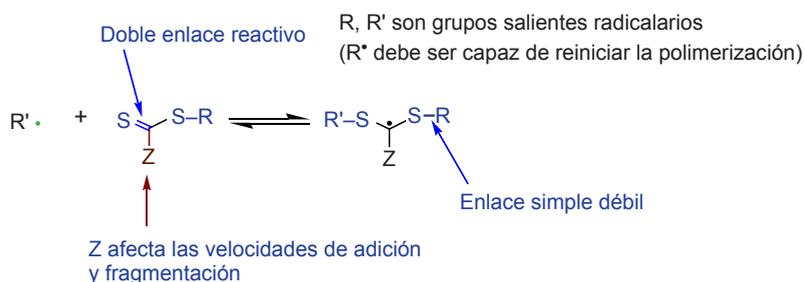
Fuente: Adaptado de [10c].

y los tiocarboniltiocompuestos desactivados (durmientes) permite que las cadenas poliméricas crezcan con una longitud relativamente similar, lo cual origina índices de polidispersidad bajos con la ventaja de que al finalizar la reacción de polimerización se consiguen aislar tiocarboniltiocompuestos poliméricos en estado durmiente, los cuales se reactivan en cualquier momento si se introducen nuevamente en condiciones de reacción [10a–d, 30–35]. Sin embargo, en estas condiciones de reacción no es posible eliminar por completo las reacciones de terminación tales como acoplamiento y desproporción, por lo cual este tipo de reacción no es completamente viviente [9c, 9d, 10a, 19].

### *Estructura y selección de los agentes de transferencia de cadena para una reacción RAFT*

El número de agentes de transferencia de cadena reportados en la literatura continúa en crecimiento gracias a la constante actividad que presenta este campo de investigación. Los tipos más importantes y más reportados por los investigadores son los ditioésteres, los tritiocarbonatos, los xantatos y los ditiocarbamatos, entre otros [9c–d, 10a–d, 25c, 25d]; la estructura general para estos agentes de transferencia se puede apreciar en la Figura 4. En diferentes publicaciones de revisión, se han analizado los factores que se deben tener en cuenta para escoger un agente de transferencia de cadena; los diferentes ejemplos que hay de grupos R y Z empleados y un agente de transferencia de cadena a fin de que la reacción RAFT sea efectiva [10a–d, 25a–c, 20g]. Esta efectividad depende especialmente del monómero que sea polimerizado, de la capacidad saliente del grupo R y de

**Figura 4**  
Estructura de un compuesto ditiocarbónico CTA y de los radicales intermedios en una polimerización RAFT



Fuente: Adaptado de [10a].

la capacidad estabilizadora del grupo Z, lo cual activa o desactiva el doble enlace ditioéster e influye directamente en la reactividad del sistema [25, 34, 41–44]. Los grupos Z que se emplean con mayor frecuencia son del tipo alquilo, arilo y los grupos heterocíclicos. Los grupos Z electroatraentes aumentan la capacidad de adición radicalaria al doble enlace C=S y ayudan de esta manera a disminuir el índice de polidispersidad. Los grupos electroatraentes en cambio, reducen el carácter electrofílico del C=S del tiocarbonilo [34, 45]. Es importante además, considerar que el efecto estérico del grupo Z afecta la capacidad de adición sobre el enlace C=S [45]. En términos generales, para lograr un buen control sobre la polimerización RAFT se debe tener en cuenta lo siguiente:

- El enlace C=S debe tener una reactividad alta ( $k_{add}$  suficientemente alta) para facilitar la adición del radical.
- Las especies intermediarias radicalarias deben fragmentarse rápidamente hacia la dirección de los productos (alta  $k_b$ ) y no deben sufrir reacciones colaterales.
- R debe ser un grupo saliente equivalente como R' y debe ser capaz de reiniciar la polimerización como R•.
- La velocidad de transferencia de los CTA decrece en el orden ditio-benzoatos > tritio-carbonatos ~ ditioalcanoatos > ditiocarbonatos (xantatos) > ditiocarbamatos [37].

### **Condiciones de reacción para la polimerización RAFT**

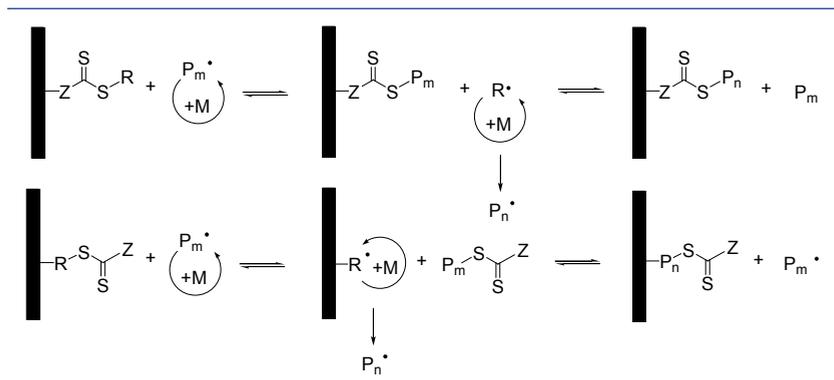
Como guía general, se ha optado por usar concentraciones de iniciador de tal forma que la razón entre la concentración del agente RAFT y el iniciador sea 10:1. Diferentes monómeros han sido polimerizados usando RAFT, entre los que se cuentan estirénicos [33, 46, 85], metacrilatos [47, 48], acrilatos [49, 50], acrilamidas [51, 52], derivados de vinil esteres [53, 54] y alquenos [55] y temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta los 140 °C [56] y con presiones relativamente altas hasta los 180 °C [10a, 57a]. Temperaturas superiores podrían descomponer los agentes de transferencia y por debajo de la temperatura ambiente hace que se presenten retrasos en la propagación. Normalmente, RAFT no es compatible con aminas desprotegidas primarias o secundarias, excepto cuando se usan aminas desprotegidas impedidas estéricamente [57b]. La polimerización RAFT se ha llevado a cabo en diferentes solventes próticos

como el agua [58, 59] y algunos alcoholes [60]. También se ha usado dióxido de carbono supercrítico [61–64] y algunos líquidos iónicos [65] para polimerizar monómeros vía RAFT. Las polimerizaciones en líquidos iónicos han demostrado que la reducción de la constante de velocidad de terminación facilita mayores pesos moleculares en los polímeros y reacciones más rápidas [10a]. Medios heterogéneos para efectuar la polimerización RAFT también se han explorado, como se reporta en diversas revisiones [66a–c]. Dentro de estos medios heterogéneos se encuentran emulsiones [66d–69] y mini emulsiones [70, 71a–d] que también han servido para explorar las posibilidades de polimerizar monómeros vía RAFT [10a]. Se han polimerizado monómeros acelerando la velocidad de reacción con microondas. Dentro de los monómeros acelerados con esta técnica, se encuentran el metil metacrilato [71e], acrilamidas [71f], vinil ésteres y otros monómeros vinílicos [71g]. En todos estos estudios se evidenció que el microondas realmente ayuda a acelerar la reacción [9c–d, 10a].

### RAFT desde superficies, SI-RAFT

La técnica SI-RAFT se puede llevar a cabo con un iniciador o un CTA enlazados a la superficie [72, 73] mientras que otras solo pueden anclar el iniciador radicalario. Cuando se inmoviliza el CTA, el anclamiento se hace de dos maneras diferentes: anclando el grupo Z [74] y anclando el grupo R [75] (Esquema 1). En la técnica del grupo R, la propagación de la cadena ocurre en la interface, mientras que en la del grupo Z el grupo

**Esquema 1**  
Inmovilización del CTA sobre la superficie: (A) técnica del grupo R;  
(B) técnica del grupo Z.



Fuente: Adaptado de [1b].

R se aleja de la cadena y la polimerización comienza en la solución y al final se une nuevamente a la cadena.

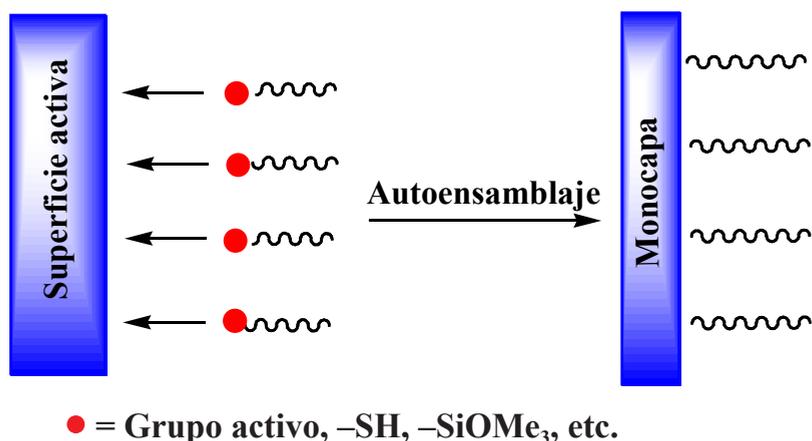
De igual forma, los polímeros que contienen tiocarboniltoésteres al final de la cadena, tienen la posibilidad de ser directamente utilizados para ser enlazados a superficies, ya que estos son grupos hidrolizables que generan grupos tioles,  $-SH$ , los cuales pueden enlazarse directamente a superficies de oro.

## Técnicas de inmovilización de los polímeros sobre las superficies

### Monocapas autoensambladas (SAM)

La técnica más utilizada para la inmovilización de moléculas es la SAM gracias a su facilidad de preparación y a la estabilidad de las películas obtenidas. Consiste en la interacción del grupo funcional presente en el tope de la molécula con un sitio activo del sustrato. Se han empleado diferentes grupos funcionales, tales como tioles para metales [76], silanos [77], fosfonatos [78], carboxilatos [79], ácidos fosfónicos [80] y catecoles [81] para superficies hidroxiladas y óxidos metálicos. Esta técnica ha sido ampliamente estudiada y aplicada, como se muestra en la Figura 5.

Figura 5  
Inmovilización de un iniciador por SAM



Fuente: los autores.

## Macromoléculas iniciadoras

La ventaja de depositar macromoléculas como iniciadores para una polimerización en lugar de moléculas pequeñas estriba en que se evita utilizar moléculas tóxicas, ya que los polímeros no son tóxicos. Algunas moléculas pequeñas pueden sufrir reacciones colaterales como hidrólisis del grupo ditioéster y se pueden anclar a superficies de manera no deseada, como es el caso de los grupos tioles  $-SH$  que se enlazan directamente a una superficie de oro. Normalmente, los macroiniciadores se depositan por interacciones débiles no covalentes tipo enlace de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas por cada unidad repetitiva en la macromolécula. Chen y Armes en el 2003 aplicaron esta técnica por primera vez y demostraron la síntesis de un copolímero estadístico de poli(2-(dimetilamino-)etilmetacrilato) (PDMA) y poli(2-(hidroxietilmetacrilato) (PHEMA) mediante el uso de una capa de un polielectrolito como macroiniciador ATRP [82]. En el grupo de Advincula, se efectuó una combinación de la técnica capa por capa (LBL) y SI-ATRP desde la superficie de partículas difusas huecas de sílica recubiertas con múltiples capas de polielectrolitos y en la última capa se inmovilizó el macroiniciador ATRP, el cual se utilizó para la polimerización ATRP [83]. También se han reportado otros trabajos con técnicas similares [84, 85].

## La electroquímica en la inmovilización de polímeros sobre superficies

La electroquímica como herramienta para la deposición de polímeros sobre superficies inorgánicas, se conoce desde hace tiempo [86, 87]. La combinación de electroquímica y polimerización ha permitido obtener recubrimientos para una gran variedad de aplicaciones biomédicas, materiales anticorrosivos, aparatos electrónicos, sensores, etc.

Por otra parte, el uso de la electroquímica para la deposición de macroprecursores para el enlace de polímeros a la superficie no se ha estudiado mucho y ello obliga a una revisión de los estudios en los cuales se ha utilizado esta técnica, la cual podría alcanzar una gran aplicación industrial debido a su posibilidad de automatización y su sencillez experimental.

## Principios básicos de la electropolimerización

La electropolimerización es un procedimiento que comienza cuando se activa un monómero por la aplicación de un voltaje y permite la forma-

ción del polímero sobre la superficie del electrodo. Hay dos métodos de electropolimerización, a saber: el potencioestático y el potenciodinámico. En ambos se usa una celda de tres electrodos: un auxiliar, uno de trabajo y uno de referencia [1b].

El método de electropolimerización potenciodinámico permite estudiar, a través de la voltamperometría cíclica (CV), los comportamientos redox y de electrodeposición en un rango de potencial aplicado al monitorear el incremento de la corriente en cada ciclo, lo que es proporcional al número de sitios recargables redox y a la superficie que se puede acceder. De igual forma, la técnica admite rastrear el número de eventos de transferencia de electrones en un rango de potencial específico y la reversibilidad del proceso redox. Este proceso, sin embargo, no es adecuado para analizar la nucleación y el incremento del grosor de películas, dado que el evento de nucleación se interrumpe cada vez que se da la carga y descarga en el ciclo del potencial [1b].

El otro método de electropolimerización es el potencioestático, que lleva a cabo la electropolimerización de los monómeros en un potencial constante y permite que la corriente sea observada en función del tiempo al ser aplicado un potencial de reducción o de oxidación del monómero constante. Este procedimiento posibilita la obtención de películas más gruesas en un tiempo más corto al ser un proceso ininterrumpido de deposición, además de diferentes morfologías sobre la superficie como en el caso de la polianilina, que proporciona una morfología más homogénea cuando se aplica el método potenciodinámico comparado con el potencioestático [88].

### ***Tipos de electropolimerización***

Existen dos tipos diferentes de electropolimerización basados en su mecanismo, los cuales se conocen como electropolimerización anódica y electropolimerización catódica.

#### ***Electropolimerización catódica***

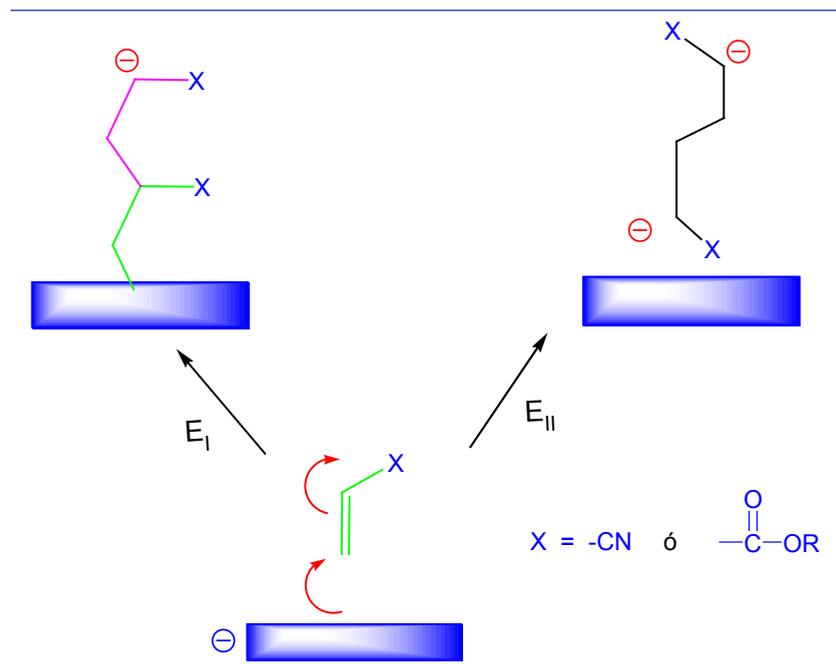
Esta electropolimerización ocurre cuando se polariza el electrodo de trabajo (cátodo) catódicamente al aplicar un potencial reductor (anódico). Se usa fundamentalmente para la electrodeposición de polímeros no conductores sobre superficies inorgánicas. El grupo de Lecayon fue el primero en demostrar la electrodeposición catódica sobre un metal de

un polímero [89], al demostrar la deposición de poliacrilonitrilo (PAN) sobre superficies de cobre y níquel.

El mecanismo de la electropolimerización anódica fue propuesto inicialmente por el grupo de Lecayon, con un anión radical que se unía al electrodo luego de la transferencia de un electrón del cátodo al monómero [89]. Posteriormente, el grupo de Mertens, propuso un mecanismo en el cual una especie radicalaria se anclaría a la superficie y propagaría la polimerización del acrilonitrilo (AN). Esta propuesta se diferencia de la de Lecayon en que es un mecanismo aniónico de polimerización [90]. Este grupo sin embargo, logró demostrar la fuerte adhesión de la película polimérica de PAN, ya que hicieron experimentos con dimetil formamida (DMF) y la película no se desorbió, a diferencia de una película preparada según la técnica de *spin coating* que sí se desorbió. Jerome *et al* contribuyeron igualmente al mecanismo más aceptado de electropolimerización catódica al investigar profundamente si el mecanismo de polimerización era radicalario o anódico [91]. Este mecanismo se muestra en el Esquema 2.

### Esquema 2

Mecanismo general aceptado para la electropolimerización catódica de un monómero acrílico



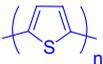
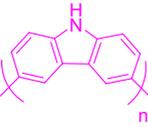
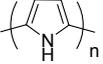
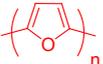
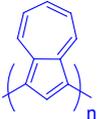
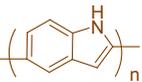
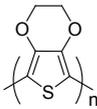
Fuente: Adaptado de [1b].

Este proceso resulta atractivo al permitir la obtención de la electrodeposición de películas estable por algunos segundos de una manera rápida en un solo paso; la estabilidad se debe al enlace covalente con la superficie. Sin embargo, el grosor de las películas es muy pequeño, típicamente menor de 100 nm, dado que la superficie disminuye su conductividad a medida que la polimerización procede y deposita más polímero sobre la superficie. Esto es una limitación para aplicaciones que requieran películas más gruesas o que necesiten conservar la conductividad sobre la superficie. Otra limitación de la técnica radica en que se requiere garantizar la ausencia de agua u oxígeno en el medio para evitar cualquier transferencia electrónica indirecta al monómero. Los monómeros que se usan en esta técnica deben estar protegidos (metacrílicos); igualmente, usar básicamente DMF como solvente para que se dé un proceso electroquímico eficiente. No obstante todas estas limitaciones, la electropolimerización catódica no está circunscrita solamente a polímeros no conductores, pues se ha reportado también la electrosíntesis reductiva de polímeros conjugados, tales como poli(*p*-xileno) (PPXs) y poli(*p*-fenilenvinileno) (PPVs) [92] con mucha incertidumbre sobre el mecanismo [1b].

### *Electropolimerización anódica*

En la electropolimerización anódica se usa un potencial más positivo (oxidativo) para iniciar la reacción de polimerización desde el electrodo (ánodo). Este procedimiento ha sido usado para la producción de polímeros  $\pi$ -conjugados o polímeros conductores y fue reportado por Letheby en 1862 [93], cuando se describió la oxidación anódica de anilina en ácido sulfúrico diluido. En el 2000 se entregó el premio Nobel en 1977 a los investigadores Heeger, MacDiarmid y Shirakawa por su trabajo con poliacetileno, en el cual demostraron sus propiedades conductoras cuando se dopaba con yodo [94]; trabajo que, además, motivó a los científicos a investigar polímeros conductores más estables que no se degraden fácilmente especialmente en condiciones oxidativas. Esta búsqueda incesante ha generado que hoy en día se encuentren multiplicidad de investigaciones que reportan polímeros conductores obtenidos por electropolimerización oxidativa. Dentro de estos polímeros se encuentran el poli(acetileno) (1), el poli(tiofeno) (2), el poli(pirrol) (2), la poli(anilina) (4), el poli(indol), el poli(*p*-fenileno) (3), el poli(carbazol) (5), el poli(furano), el poli(azuleno) (6) y el poli(etilendioxitiofeno) (10), entre otros. En la Figura 6 se observan algunas de estas estructuras.

**Figura 6**  
Estructuras químicas de los principales polímeros conductores  
obtenidos por polimerización oxidativa

Polímero	Estructura química	Polímero	Estructura química
Poliacetileno		Poli- <i>p</i> -fenileno	
Politiofeno		Policarbazol	
Polipirrol		Polifurano	
Polianilina		Poliazuleno	
Poliindol		Polietilendioxitiofeno	

Fuente: Adaptado de [1b].

La polimerización oxidativa se puede obtener por medio de la aplicación de un potencial de oxidación anódica o de manera química en solución, pero esta última es más complicada ya que necesita varios pasos de reacción y requiere procedimientos de purificación más complejos, en tanto que la electropolimerización es rápida y sencilla, con una purificación más rápida y más eficiente en algunos casos.

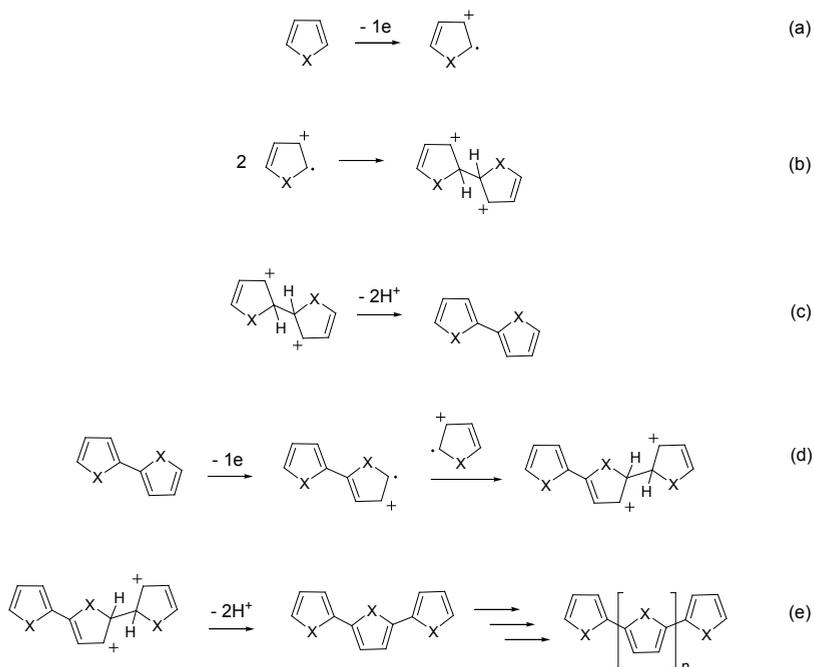
El concepto mecanístico de esta polimerización fue presentado por primera vez por Díaz y colaboradores [95a]. En esta publicación se explica que al cargar el ánodo con un potencial positivo ocurre una oxidación de un electrón del monómero en la superficie del electrodo y se forma una especie catión radical conocido como “polarón”, el cual se concentra en gran cantidad en la superficie del ánodo debido a la gran velocidad de transferencia del electrón. Posteriormente, el acoplamiento radicalario del spin de dos especies polarónicas produce una especie doblemente

cargada dimérica conocida como “bipolarón”. La rearomatización se logra, entonces, al eliminar un protón, lo cual genera una especie aromática neutra mucho más conjugada. La propagación se favorece al producirse el acoplamiento de especies mucho más conjugadas, lo que conduce a especies aromáticas neutras luego de la respectiva eliminación del protón. En el Esquema 3 se muestra el mecanismo general propuesto para esta polimerización.

Este mecanismo muestra claramente que la electropolimerización anódica permite la deposición del polímero sobre la superficie, dado que no se presenta un verdadero enlace covalente del polímero con la superficie.

Para lograr este enlace se debe depositar una molécula con un grupo electroactivo que luego sirva como iniciadora de una polimerización desde la superficie o también podrían servir como punto de anclamiento para polímeros preformados (este tipo de acercamientos se discutirá en

Esquema 3  
Mecanismo general propuesto para la electropolimerización anódica



Fuente: Adaptado de [1b].

capítulos posteriores). El acercamiento permite obtener películas más gruesas que la electropolimerización catódica, dado que el polímero que se deposita sobre la superficie no impide la conducción porque él mismo es conductor y facilita el progreso electroquímico de la reacción. La deposición del polímero es relativamente más débil que la que se produce por electropolimerización catódica, pero más fuerte que una simple adsorción física, por lo que es útil para una amplia variedad de aplicaciones.

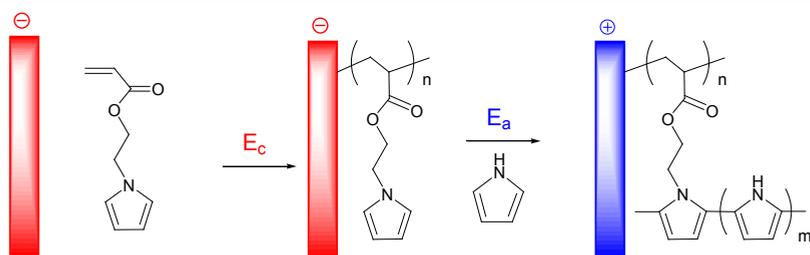
Entre las ventajas que ofrece este tipo de deposición de polímeros se encuentra la posibilidad de obtener películas más gruesas, las cuales conservan la conductividad de la superficie dada la naturaleza conductora de las películas poliméricas; y aun más importante, permite usar un amplio rango de solventes electrolíticos en condiciones ambientales sencillas puesto que el potencial positivo que se usa no afecta la naturaleza redox de la reacción entre el oxígeno y el agua. Finalmente, la película polimérica tiene una naturaleza redox ajustable a través de un manejo electroquímico (dopaje y desdopaje), que son de interés en diversas aplicaciones electrocromáticas [95b–d], fotovoltaicas [96] y en el diseño de aparatos de emisión de luz [97].

## Polímeros anclados a la superficie por electropolimerización. Electrodeposición de macroprecursores

La forma más directa de obtener polímeros anclados sobre superficies metálicas (electrodos) como recubrimientos, es usando la electropolimerización catódica de monómeros metacrílicos. Este método se ha estudiado extensivamente desde sus inicios con el grupo de Lecayon [89] y se ha extendido a otro tipo de superficies, como micropartículas de hierro [98] y nanotubos de carbono [99]; pero, como se discutió previamente, tiene limitaciones para ser aplicado de una manera amplia. Una estrategia es funcionalizar los monómeros metacrílicos con grupos funcionales que no interfieran con la reacción de electropolimerización; de esta manera, se diseñó un acrilato con pirrol que permitió obtener un polímero conjugado sobre la superficie [100]. Gracias a la estabilidad catódica del pirrol y a su capacidad oxidativa se logró la preparación de polipirrol anclado a la superficie conductora, por lo cual la aplicación de un potencial anódico permitió la formación de una película conjugada luego del electroanclamiento sobre la superficie (Esquema 4).

## Esquema 4

Electroanclaje del pirrol-acrilato derivado y posterior electrooxidación del pirrol



Fuente: Adaptado de [1b].

Se han preparado varios monómeros con el fin de resolver el inconveniente relacionado con la electropolimerización de monómeros metacrílicos con grupos funcionales activos, tales como aminas próticas, ácidos carboxílicos y alcoholes, de forma que se pueden transformar en otros o reaccionar a través de una reacción nucleofílica, lo que permite preparar una serie de derivados interesantes. Para preparar derivados a partir de la reacción nucleofílica con aminas se usó *N*-succinimidil como grupo colgante de un monómero acrilato. Este acercamiento facilita la reacción con varios nucleófilos entre los que se cuentan proteínas, enzimas y el ferroceno [101, 102].

Otra forma utilizada para la diversificación de compuestos y funcionalidades que se pueden anclar a la superficie a través de la electropolimerización catódica, resulta del uso de macromonómeros con grupos acrílicos colgantes de la cadena principal, de manera que se pueden funcionalizar posteriormente a la reacción de anclamiento a la superficie. Entre los ejemplos más relevantes del uso de esta técnica se encuentra la utilización de poli( $\epsilon$ -caprolactona) [103], poli(dimetilsiloxano) [104] y poli(etilenglicol) [105], entre otros, que tienen grupos acrilatos electroactivos.

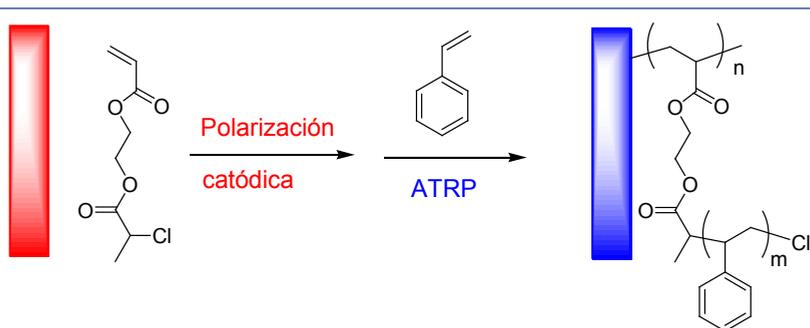
Otro aspecto importante que se ha mejorado con la combinación de la electropolimerización catódica y otras técnicas es el grosor de las películas, específicamente con el uso posterior de técnicas de polimerización comenzadas desde la superficie y conocidas como SIP. Utilizando esta técnica, se preparó inicialmente una película de un inímero acrilato con un grupo alcoxiamina y posteriormente se utilizó para polimerizar estireno desde la superficie de acero a través de una técnica viviente controlada

(CRP) conocida como polimerización mediada por nitróxidos (NMP). Con esta combinación en tándem de estas técnicas, también se obtuvo un copolímero aleatorio de butil acrilato y 2-(dimetilamino) etil acrilato, utilizando una película de un inímero compuesto de plata/acrilato-alco-xiamina con propiedades antibacteriales (Esquema 5) [106, 107].

Otra técnica de polimerización controlada viviente que se ha combinado con la electropolimerización catódica es la técnica de polimerización ATRP, la cual se utilizó para modificar la superficie de acero con un macroiniciador tipo ATRP en la polimerización de estireno (Esquema 5) [108]. En este trabajo se demostró que el iniciador clorado no fue totalmente estable a la aplicación del potencial catódico, pero se conservó el 90 % de la funcionalidad para mediar la SI-ATRP del estireno. Esta técnica en tándem se utilizó para preparar, además, recubrimientos poliméricos con actividad antibacterial y capacidad para resistir la adsorción de proteínas al anclar cepillos copoliméricos de 2-(*tert*-butilamino) etil metacrilato (TBAEMA) y metacrilato de óxido de polietileno (PEOMA) [109] o también con el anclamiento de un polímero hiperamificado con grupos colgantes cuaternizados [110].

Otras técnicas de polimerización vivientes basadas en apertura de anillo (ROP) y basadas en metátesis de apertura de anillo (ROMP), han sido combinadas para la obtención de recubrimientos poliméricos con amplios grosores con el fin de obtener películas poliméricas biocompatibles y biodegradables, como es el caso de la producción de poliésteres alifáticos de lacturo y  $\epsilon$ -caprolactona sobre superficies metálicas que

**Esquema 5**  
Electropolimerización de un acrilato derivado clorado y su subsecuente polimerización ATRP de estireno.



Fuente: Adaptado de [1b].

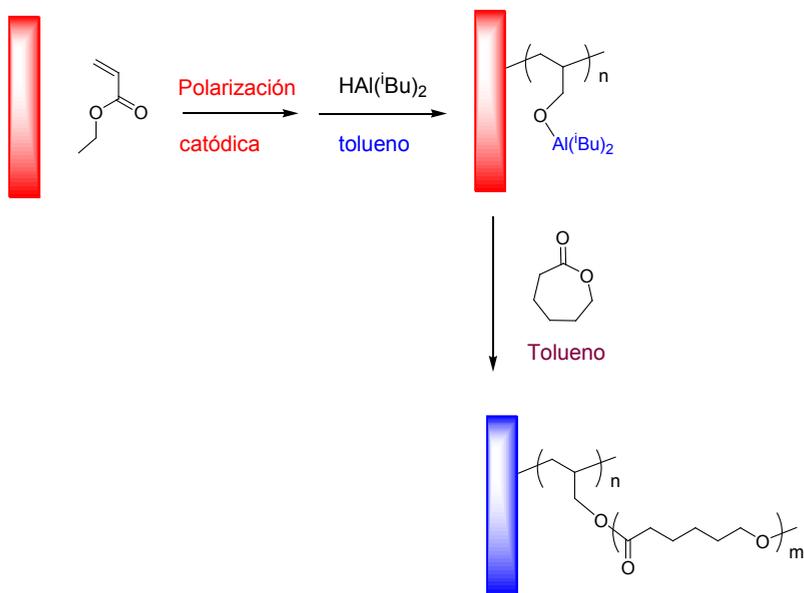
fueron funcionalizadas con la reducción electroquímica de etil acrilato que posteriormente se redujo a alcóxido de aluminio (Esquema 6) [111].

La polimerización ROMP es similar mecanísticamente a ROP, con la diferencia de que usa un catalizador metálico para facilitar la polimerización la cual se basa en un intercambio mediado por el catalizador metálico de doble enlace carbono-carbono [112]. Se ha combinado también con la electropolimerización catódica para obtener poli(norborneno) [113] y también acrilatos funcionalizados con importante actividad anticorrosiva [114] (Esquema 7).

### Electropolimerización oxidativa (anódica)

Los recubrimientos con polímeros conductores han sido ampliamente reportados y estudiados gracias a las numerosas aplicaciones que ofrecen. Se han utilizado en la preparación de biosensores [115], aparatos optoelectrónicos [116–118] y en aplicaciones contra la corrosión [118]. La introducción de las películas poliméricas no se da de manera vertical y

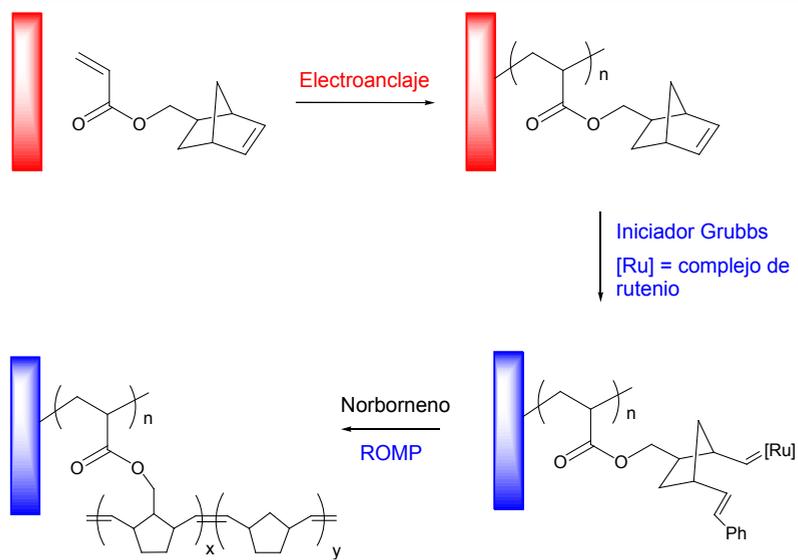
**Esquema 6**  
Electropolimerización reductiva y reducción al alcóxido de aluminio de etil acrilato y posterior ROP de  $\epsilon$ -caprolactona



Fuente: Adaptado de [1b].

## Esquema 7

Combinación de electroanclaje y posterior ROMP para norborneno



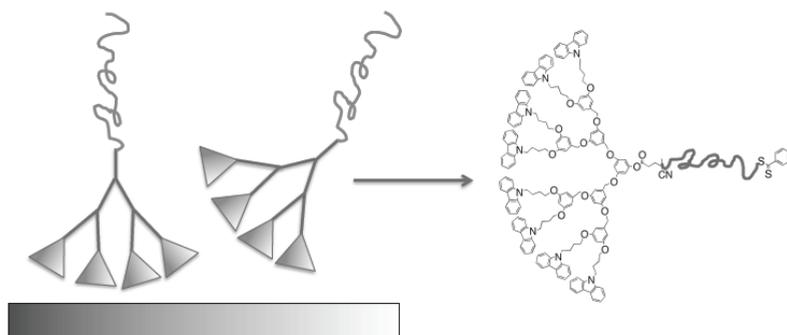
Fuente: Adaptado de [1b]

resulta en una alta anisotropía debida a la posibilidad de entrecruzamiento intramolecular e intermolecular. Advincula y colaboradores electrodepositaron un polímero preformado con grupos colgantes dendríticos de carbazol sintetizados vía RAFT. Para lograr esto, sintetizaron una serie de agentes de transferencia de cadena (CTA) con grupos electroactivos dendríticos de carbazol, los cuales sirvieron para mediar la polimerización RAFT de poliestireno (PS) y poli (metil metacrilato) (PMMA) en solución, para luego electrodepositarlo a través de su punto de anclamiento usando el entrecruzamiento producto de la aplicación del potencial anódico en la superficie del electrodo. Este procedimiento es considerado un *grafting to* en cuanto se ancló a la superficie un polímero preformado (Esquema 8) [117].

Advincula y colaboradores también desarrollaron una técnica en la cual se electrodeposita en primer lugar, una película polimérica que permite la obtención posterior de polímeros vía RAFT, ATRP o ROMP, de manera ortogonal. Esta técnica presenta una serie de ventajas –además de las ya descritas– frente a la electropolimerización catódica, al no necesitar una superficie específica para anclar determinadas funcionalidades como silano y tiol. Además, se puede controlar la electrodeposición y llevar a

## Esquema 8

Electrodeposición de un polímero preformado vía RAFT a través de su punto de anclamiento, los grupos dendríticos de carbazol [117]



cabo nanoestampados en condiciones ambientales en una serie de solventes por su alta tolerancia a grupos funcionales bajo las condiciones anódicas. Por estas razones, la electrodeposición de películas precursoras al anclamiento de polímeros es un método atractivo, pues permite ampliar el rango de funcionalidades a las cuales se puede extender. De hecho, muchas de las moléculas que se han anclado son compuestos heterocíclicos estables en condiciones anódicas de oxidación. Usando esta aproximación, se han reportado trabajos en los cuales se han obtenido películas electrodepositadas que sirven como precursoras de polímeros anclados con diferentes funcionalidades en el tope de la cadena, pues abre la posibilidad de conseguir copolímeros bloque e incluso arquitecturas macromoleculares más complejas. Este acercamiento abre las posibilidades para explorar otras aplicaciones en virtud de su capacidad para modular las propiedades redox de la película conjugada precursora que se ha electrodepositado sobre la superficie conductora, de forma que podría responder a estímulos oxidativos y acentuar o cambiar sus propiedades conductoras; tópico poco explorado, pero que se vislumbra con los trabajos previos que se discuten en este libro.

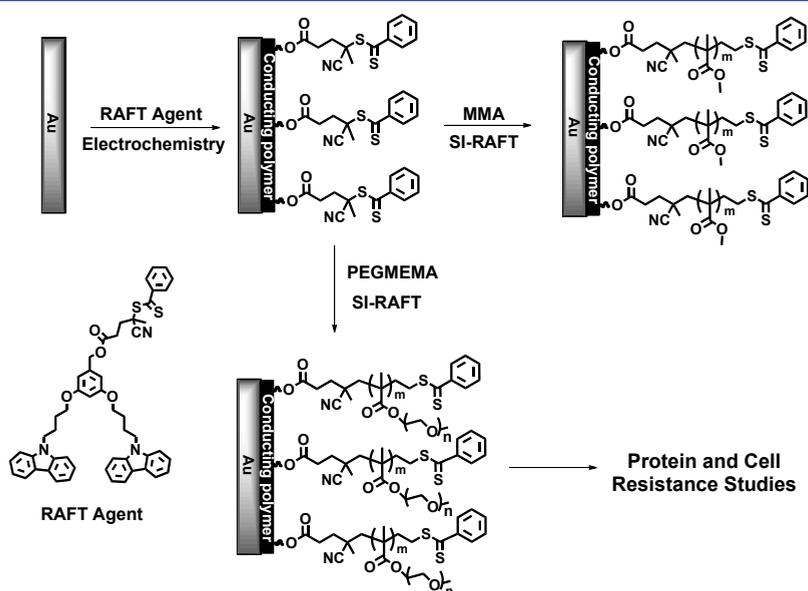
El trabajo pionero en esta combinación de las técnicas de electrodeposición anódica y SI-RAFT, fue reportado por el grupo de Advincula y colaboradores que describió la electrodeposición efectiva de un agente de transferencia de cadena (CTA) sobre una superficie conductora de Au, comprobada por XPS y otras técnicas de caracterización, para posteriormente mediar la polimerización vía RAFT iniciada desde la superficie

(SI-RAFT) de metil metacrilato (MMA) y de un polímero resistente a la adsorción de células y proteínas, poli(polietilenglicol metil éter metacrilato) (PPEGMEMA) (Esquema 9) [119].

El mismo grupo publicó un trabajo en el cual demostró la combinación de estas dos técnicas para la obtención de copolímeros bloque a partir de la electrodeposición de una película de un CTA que funciona como precursora en la obtención de polímeros anclados ortogonalmente, basado en tertiofeno. Se obtuvieron polímeros de MMA, estireno, *tert*-butil acrilato (*t*-BA) y carbazol etil metacrilato (CzEMA). En el mismo trabajo, se demostró la copolimerización posterior de PMMA anclado con PS y con poli(pentafluoroestireno) (PFS) y se comprobó el carácter viviente del grupo final de la cadena del polímero anclado en la superficie y la capacidad posterior de funcionalización y diseño macromolecular de estas especies en la superficie (Esquema 10), trabajo que se ampliará y discutirá en el capítulo 3 [120]. En otra publicación, el grupo demostró la copolimerización de poli(estireno) anclado a la superficie mediante

Esquema 9

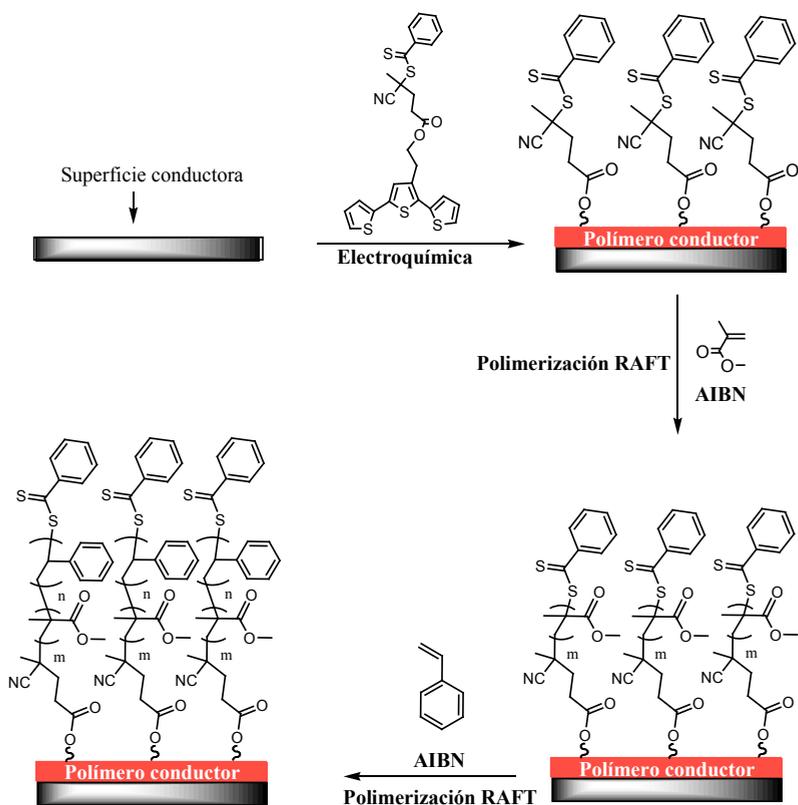
Electrodeposición de una CTA dendrítico de carbazol y su aplicación en la polimerización SI-RAFT de MMA y PPEGMEMA



Fuente: Adaptado de [1b, 119].

Esquema 10

Electrodeposición de un CTA basado en tiofeno y posterior copolimerización RAFT desde la superficie de MMA y estireno

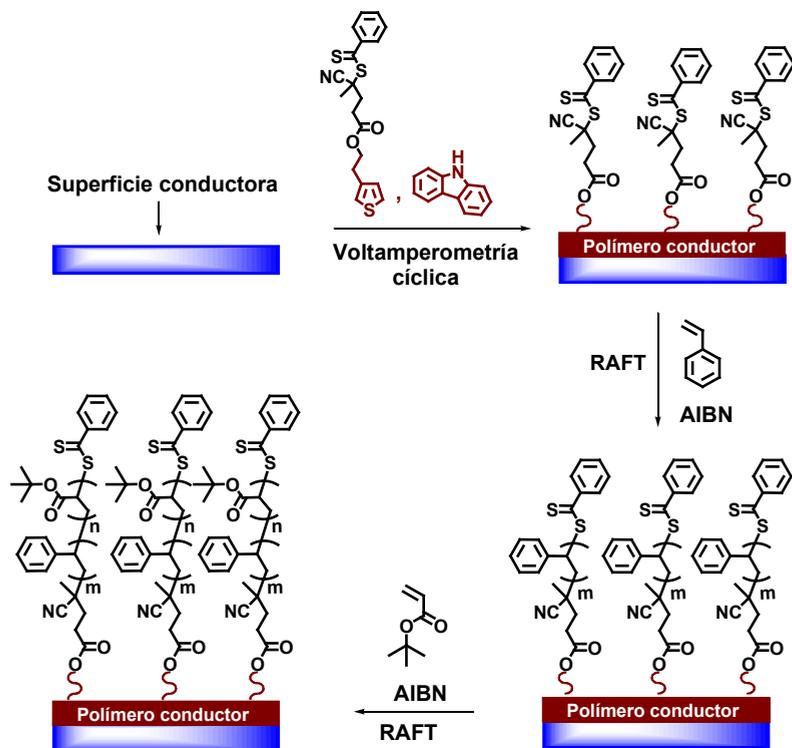


Fuente: los autores

el uso de una película electrodepositada de un CTA basado en tiofeno y carbazol, generando así un copolímero estadístico capaz de mediar la polimerización RAFT iniciada desde la superficie de estireno y su subsecuente copolimerización con *tert*-butil acrilato. Se demostró una vez más el carácter viviente de estos polímeros anclados a la superficie y su capacidad de copolimerización (Esquema 11), trabajo que se amplía en el capítulo 2 de este libro [121]. Estas tres investigaciones siguieron una metodología similar conocida como “grupo R” que consiste fundamentalmente en la electrodeposición del CTA a través de su grupo R, lo cual permite que el radical propagador se genere en la interface del electrodo y no en el seno de la solución y se obtengan películas más gruesas.

## Esquema 11

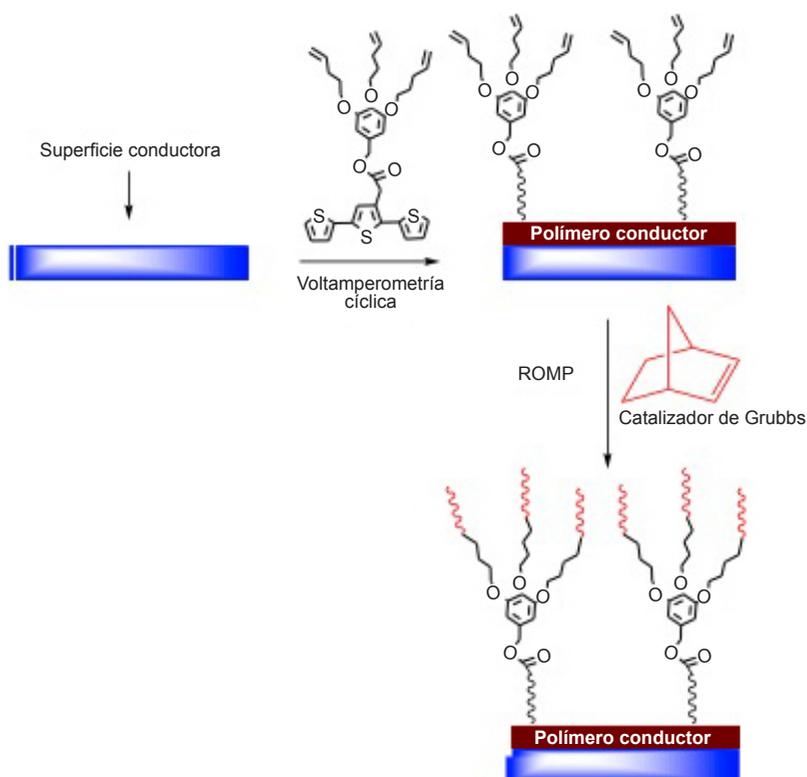
Electrodeposición de un CTA basado en un copolímero estadístico de tiofeno y carbazol y posterior copolimerización RAFT de estireno y TBA



Fuente: los autores

Otra combinación de la electrodeposición anódica de un polímero conductor y una técnica de polimerización viviente iniciada desde la superficie, se demostró cuando se reportó la combinación de SI-ROMP de norborneno y la electropolimerización de olefinas de diferentes generaciones que tenían un grupo tertiofeno sobre una monocapa de unidades de carbazol depositadas previamente sobre superficies de Au y de óxido de indio y estaño (ITO). En este estudio, se controló la cantidad de olefinas expuestas periféricamente al vigilar la generación de la olefina dendrítica y se demostró mediante técnicas de caracterización como XPS, AFM y elipsometría, que al incrementarse la generación en el grupo olefínico se aumenta la densidad y el grosor de la película polimérica de norborneno (Esquema 12) [122].

**Esquema 12**  
SI-ROMP de norborneno desde una película de tertiofeno electrodepositada en grupos olefínicos dendríticos

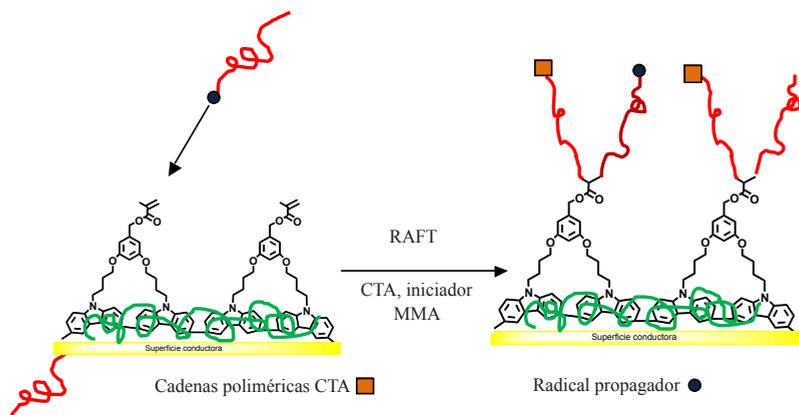


Fuente: Adaptado de [1b, 122]

En otra publicación, se demostró la electrodeposición de una unidad olefínica con un grupo electroactivo dendrítico de carbazol, capaz de ser polimerizada vía RAFT *grafting through* en lugar de SI-ROMP. Aquí, monómeros anclados a la superficie con grupos olefínicos pueden participar de la polimerización RAFT que ocurre en la solución (Esquema 13) [123]. Aunque este método es menos popular que SIP, ha ganado atención en los últimos años [124] y demuestra la versatilidad de la técnica de electrodeposición anódica de macroprecursores al poderse combinar con rutas distintas a la SIP para la preparación de películas poliméricas ancladas a la superficie. Los dobles enlaces expuestos a la superficie fueron los puntos de anclamiento del radical propagador que se formó en la polimerización

## Esquema 13

Electrodeposición de un monómero metacrílico con un grupo dendrítico de carbazol y polimerización RAFT *grafting through*



Fuente: los autores

RAFT efectuada en la solución de MMA o estireno. La incorporación del CTA a la superficie olefínica y su capacidad de mediar la polimerización RAFT se demostraron, al permitir la preparación de copolímeros bloque de PMMA-*b*-PS desde la superficie. Este trabajo se discutirá en detalle en el capítulo 4.

## Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se discutieron los principios básicos del recubrimiento de polímeros enlazados a la superficie mediante la electropolimerización y las diversas estrategias para lograr esta inmovilización, así como sus ventajas y desventajas. En términos generales, se observa que la inmovilización de macroprecursores mediante la electropolimerización resulta ventajosa en cuanto a rapidez y sencillez del método; además, le evita al experimentador numerosos pasos sintéticos. Conjuntamente, se argumentó que la electrodeposición anódica de macroprecursores para el anclamiento de películas poliméricas gruesas es una estrategia desarrollada recientemente y presenta numerosas ventajas, como son rapidez, facilidad experimental y amplia tolerancia a grupos funcionales, lo cual permite depositar polímeros con diversas funcionalidades en pocos pasos, con el beneficio de que pueden ser transformados químicamente en otros grupos

abriendo así un vasto campo de aplicaciones. El diseño macromolecular cobra gran importancia con esta técnica al facilitar la nanomoldeación de las estructuras obtenidas en las películas gracias a la posible respuesta de los diferentes bloques poliméricos que se insertan en la superficie del electrodo. Es un área poco explorada pero muy prometedora, que seguramente se usufructuará en los próximos años. Los siguientes capítulos buscan enfocar en detalle algunos ejemplos de electrodeposición anódica de macroprecursores para la fabricación de polímeros enlazados a la superficie a través de la técnica SI-RAFT.

## Bibliografía

1. (a) Corgier, B.P.; Belanger, D. *Langmuir* 2010, 26, 5991. (b) M.C. Tria, Surface-grafted polymers from electrodeposited macroprecursors. Ph. D. Thesis, University of Houston, Houston, TX, May 2011.
2. Downard, A. J.; Garrett, D. J.; Tan, E. S. Q. *Langmuir* 2006, 22, 10739.
3. Brooksby, P. A.; Downard, A. J. *Langmuir* 2005, 21, 1672.
4. Martin, C. R.; *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 61.
5. Lee, J. I.; Cho, S. H.; Park, S. M.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C.; Russell, T. P. *Nano Lett.* 2008, 8, 2315.
6. Stern, E.; Jay, S. M.; Demento, S. L.; Murelli, R. P.; Reed, M. A.; Malinski, T.; Spiegel, D. A.; Mooney, D. J.; Fahmy, T. M. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2888.
7. (a) Bartlett, P. N.; Birkin, P. R.; Ghanem, M. A.; Toh, C.-S.-J. *Mater. Chem.* 2001, 11, 849. (b) Pernites, R.; Foster, E. L.; Felipe, M. J. L.; Advincula, R. C. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2011, 3, 817.
8. (a) Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; Donovan, M. S.; McCormick, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11562. (b) Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; Stroud, P. A.; Zhang, P.; Urban, M. W.; McCormick, C. L. *Langmuir* 2003, 19, 5559. (c) Shan, J.; Nuopponen, M.; Jiang, H.; Kauppinen, E.; Tenhu, H. *Macromolecules* 2003, 36, 4526. (c) Hotchkiss, J. W.; Lowe, A.B.; Boyes, S. G. *Chem. Mater.* 2007, 19, 6.

9. (a) Advincula, R.; Ruhe, J.; Brittain, W.; Caster, K.E. *Polymer Brushes: On the Way to Tailor-Made Surfaces*, 1st ed.; Wiley-VCH: New York, 2004; pp 1–501. (b) Ruhe, J.; Knoll, W. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2002, *C42*, 91. (c) Grande, C.D.; Zuluaga, F. “Polimerización por Adición, Fragmentación y Transferencia Reversible, RAFT: Una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica”. *Rev. Iberoam. Polim.*, 11(6), 339 (2010). (d) Patton, D. Functional and complex molecular architectures: Macromolecular design by Reversible Addition-Fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Tesis doctoral, UH, Department of Chemistry, 2006 [M.D. Anderson Library].
10. (a) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* 2005, *58*, 379. (b) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* 2006, *59*, 669. (c) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* 2009, *62*, 1402. (d) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* 2012, *65*, 985–1076. (e) Szwarc M, *Nature* 1956, *178*, 1168. (f) Jenkins, A.D., Jones, R.I., Moad, G. *Pure Appl. Chem.* 2010, *82*, 483.
11. Webster OW, *Science* 1991, *251*, 887.
12. Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H, *Chem. Rev.* 2001, *101*, 3747.
13. Desbois P, Fontanille M, Deffieux A, Warzelhan V, Latsch S, Schade C, *Macromolecular Chemistry and Physics* 1999, *200*, 621.
14. Zsuga M, Kennedy J, Kelen T, *Makromolekulare Chemie–Macromolecular Symposia* 1990, *32*, 145.
15. Matyjaszewski K, Kubisa P, Penczek S, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1974, *12*, 1333.
16. Webster W, Hertler W, Sogah Y, Farnham W, RajanBabu T, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, *105*, 5706.
17. Matyjaszewski K. *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, (USA): American Chemical Society, 2000.
18. Matyjaszewski K. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, (USA): American Chemical Society, 2003.
19. (a) Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T, Mayadunne R, Meijs G, Moad L, Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Macromolecules*

- 1998, 31, 5559. (b) T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, WO9801478 1998.
20. (a) Giese B. Radicals in organic synthesis: formation of carbon-carbon bonds. Oxford: Pergamon Press; 1986. (b) Motherwell WB, Crich D. Free radical chain reactions in organic synthesis. London: Academic Press; 1992. (c) Lewis SN, Miller JJ, Winstein S. *J Org Chem* 1972, 37, 1478-85. (d) Keck GE, Enholm EJ, Yates JB, Wiley MR. *Tetrahedron* 1985, 41, 4079-94. (e) Barton D, McCombie S, *J Chem Soc Perkin Trans* 1975, 1, 1574-85. (f) Colombani D, Chaumont P. *Prog Polym Sci* 1996, 21,439-503. (g) Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. *Polymer* 2008, 49, 1079-1131
21. (a) Charnot D, Corpart P, Adam H, Zard SZ, Biadatti T, Bouhadir G, *Macromol. Symp.* 2000, 150, 23. (b) Forbes J, Zard S, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 4367.
22. Barton D, Parekh I, Tse C, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 2733.
23. Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Aust. J. Chem.* 2006, 59, 669.
24. B. Klumperman, E. T. A. van den Dungen, J. P. A. Heuts, M. J. Monteiro, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1846. (b) T. Junkers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011, 49, 4154. (c) Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379. (d) D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 2012, 45, 5321.
25. (a) Perrier S, Takolpuckdee P, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem*, 2005, 43, 5347. (b) D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 2012, 45, 5321. (c)
26. Wang A, Zhu S, *Macrom. Theo. Simulations* 2003,12, 663.
27. Wang A, Zhu S, Kwak W, Goto A, Fukuda T, Monteiro M, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem* 2003, 41, 2833.
28. Wang A, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem.* 2003, 41, 1553.
29. Hawthorne D, Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Macromolecules* 1999, 32, 5457.
30. Alberti A, Benaglia M, Laus M, Macciantelli D, Sparnacci K, *Macromolecules* 2003, 36, 736.

31. Du F, Zhu M, Guo H, Li Z, Li F, Kamachi M, Kajiwara A, *Macromolecules* 2002, 35, 6739.
32. Kwak Y, Goto A, Tsujii Y, Murata Y, Komatsu K, Fukuda T, *Macromolecules* 2002, 35, 3026.
33. Muller A, Zhuang R, Yan D, Litvinenko G, *Macromolecules* 1995, 28, 4326.
34. Chong Y, Krstina J, Le T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S, *Macromolecules* 2003, 36, 2256.
35. Laus M, Papa R, Sparnacci K, Alberti A, Benaglia M, Macciantelli D, *Macromolecules* 2001, 34, 7269.
36. Mayadunne R, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y, Moad G, Thang S, *Macromolecules* 1999, 32, 6977.
37. Coote M, Radom L, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1490.
38. Christopher B, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem.* 2002, 40, 1058.
39. Benaglia M, Rizzardo E, Alberti A, Guerra M, *Macromolecules* 2005, 38, 3129.
40. Kujawa P, Segui F, Shaban S, Diab C, Okada Y, Tanaka F, Winnik F, *Macromolecules* 2006, 39, 341.
41. Wang R, McCormick C, Lowe A, *Macromolecules* 2005, 38, 9518.
42. Lima V, Jiang X, Schoenmakers P, Klumperman B, Van Der Linde R, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem.* 2005, 43, 959.
43. Liu J, Hong, C, Pan C, *Polymer* 2004, 45, 4413.
44. Shim S, Lee H, Choe S, *Macromolecules* 2004, 37, 5565.
45. Patton D, Mullings M, Fulghum T, Advincula R, *Macromolecules* 2005, 38, 8597.
46. Tang C, Kowalewski T, Matyjaszewski K, *Macromolecules* 2003, 36, 8587
47. Goto A, Sato K, Tsujii Y, Fukuda T, Moad G, Rizzardo E, Thang SH, *Macromolecules* 2001, 34, 402.

48. AhToy A, Vana P, Davis TP, Barner-Kowollik C, *Macromolecules* 2004, 37, 744.
49. Junkers T, Theis A, Buback M, Davis TP, Stenzel MH, Vana P, Barner-Kowollik C, *Macromolecules* 2005, 38, 9497.
50. Thomas D, Convertine A, Myrick L, Scales C, Smith A, Lowe A, Vasilieva Y, Ayres N, McCormick C, *Macromolecules* 2004, 37, 8941.
51. Vasilieva Y, Thomas D, Scales C, McCormick C, *Macromolecules* 2004, 37, 2728.
52. Bernard J, Favier A, Zhang, L, Nilasaroya A, Davis TP, Barner-Kowollik C, Stenzel MH, *Macromolecules* 2005, 38, 5475.
53. Uzulina I, Kanagasabapathy S, Claverie J, *Macromol. Symp.* 2000, 150, 33.
54. Liu S, Gu B, Rowlands H, Sen A, *Macromolecules* 2004, 37, 7924.
55. Arita T, Buback M, Vana P, *Macromolecules* 2005, 38, 7935.
56. Rzayev J, Penelle J, *Macromolecules* 2002, 35, 1489.
57. (a) Convertine A, Lokitz B, Vasileva Y, Myrick L, Scales C, Lowe A, McCormick C, *Macromolecules* 2006, 39, 1724. (b) T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2012, 50, 1394.
58. Mertoglu M, Laschewsky A, Skrabania K, Wieland C, *Macromolecules* 2005, 38, 3601.
59. Albertin L, Stenzel MH, Barner-Kowollik C, Foster LJR, Davis TP, *Macromolecules* 2005, 38, 9075.
60. Arita T, Beuermann S, Buback M, Vana P, *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290, 283.
61. Ma Z, Lacroix-Desmazes P, *Polymer* 2004, 45, 6789.
62. Ma Z, Lacroix-Desmazes P, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem.* 2004, 42, 2405.
63. Arita T, Beuermann S, Buback M.; Vana, P. *E-Polymers* 2004.

64. Perrier S, Davis T, Carmichael A, Haddleton D, *Chem. Comm.* 2002, 2226.
65. Hartmann J, Urbani C, Whittaker M, Monteiro M, *Macromolecules* 2006, 39, 904.
66. (a) J. M. O'Donnell, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 3061. (b) B. Charleux, F. D'Agosto, G. Delaittre, in *Hybrid Latex Particles 2011*, Vol. 233, pp. 125–183 (Eds A.M. van Herk, K. Landfester) (Springer: Berlin). (c) M. J. Monteiro, *Macromolecules* 2010, 43, 1159. (d) Prescott S, Ballard M, Rizzardo E, Gilbert R, *Macrom. Theo. Simulations*, 2006, 15, 70.
67. Yang L, Luo Y, Li B, *Polymer* 2006, 47, 751.
68. McLeary J, Klumperman B, *Soft Matter*. 2006, 2, 45.
69. Luo Y, Wang R, Yang L, Yu B, Li B, Zhu P, *Macromolecules* 2006, 39, 1328.
70. Manguian M, Save M, Chassenieux C, Charleux B, *Coll. Polym. Sci.* 2005, 284, 142.
71. (a) Baum, M.; Brittain, W. J. *Macromolecules*, 2002, 35, 610. (b) Yu, W.; Kang, E.; Neoh, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 5194. (c) Yu, W.; Kang, E.; Neoh, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1673. (d) Chen, Y.; Sun, W.; Chen, L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 3071. (e) R. M. Paulus, C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 254. (f) D. Roy, A. Ullah, B. S. Sumerlin, *Macromolecules* 2009, 42, 7701. (g) C. T. Nguyen, Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, J. San Chang, Y. K. Hwang, *Polymer* 2009, 50, 5037.
72. Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* 2001, 34, 8872. (b) Ranjan, R.; Brittain, W. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 1104. (c) Peng, Q.; Lai, D.; Kang, E.; Neoh, K. *Macromolecules* 2006, 39, 5577. (d) Lu, C.; Zhou, W.; Han, B.; Yang, H.; Chen, X.; Wang, X. *Anal. Chem.* 2007, 79, 5457. (e) Konopacki, M.; Boyes, S. *Macromolecules* 2007, 40, 879. (f) Hong, C.; Li, X.; Pan, C. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 15320. (h) Chung, P.; Kumar, R.; Pruski, M.; Lin, V. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 1390.

73. Takolpuckdee, P.; Mars, C.; Perrier, S.; *Org. Lett.* 2005, 7, 3449. (B) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. *Macromolecules* 2005, 38, 6770.
74. Li, C. Z.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* 2005, 38, 5929 (b) Hong, C.; You, Y.; Pan, C. *J. Polym. Sci., Part. A; Polym. Chem.* 2006, 44, 2419. (c) Li, C.; Han, J.; Ryu, C.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* 2006, 39, 3175.
75. Hyun, J.; Chilkoti, A. *Macromolecules* 2001, 34, 5644. (b) Ma, H.; Hyunn, J.; Stiller, P.; Chilkoti, A. *Adv. Mater.* 2004, 16, 338.
76. Prucker, O.; Naumann, C. A.; Ruhem, J.; Knoll, W.; Frank, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8766.
77. Zoulalian, V.; Monge, S.; Zurcher, S.; Textor, M.; Robin, J. J.; Tosatti, S. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 25603.
78. Gardner, T. J.; Frisbie, C. D.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6927.
79. Griep–Ramming, N.; Karger, M.; Menzel, H. *Langmuir* 2004, 20, 11811. (b) Pahnke, J.; Ruhe, J. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1396.
80. Fan, X.; Lin, L.; Messersmith, P. B. *Biomacromolecules* 2006, 7, 2443–2448.
81. Chen, X.; Armes, S. P. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1558.
82. Fulghum, T.; Patton, D. L.; Advincula, R. C. *Langmuir* 2006, 22, 8397.
83. Fulghum, T.; Estillore, N. C.; Vo, C.–D.; Armes, S. P.; Unali, G.–F.; *Macromolecules* 2007, 40, 5271. (b) Edmonson, S.; Vo, C.–D.; Armes, S. P.; Unali, G.–F.; *Macromolecules* 2007, 40, 5271.
84. Estillore, N. C.; Park, J. Y.; Advincula, R. C. *Macromolecules* 2010, 43, 6588.
85. Khan, M. I.; Chaudhry, A. U.; Hashim, S.; Zahoor, M. K.; Iqbal, M. Z. *Chem. Eng. Res. Bull.* 2010, 14, 73. (b) Baute, N.; Jerome, C.; Martinot, L.; Mertens, M.; Geskin, V. M.; Lazzaroni, R.; Bredas, J.; Jerome, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2001, 1097.

86. Breitenbach, J. W.; Srna, C.; *Pure Appl. Chem.* 1962, 4, 245. (b) Waltman, R. J. *Can. J. Chem.* 1986, 64, 76. (c) J. Roncali, *Chem. Rev.* 1992, 92, 711. (d) Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* 2010, 110, 4724. (e) Gabriel, S.; Jerome, C. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 113.
87. Mondal, S. K.; Prasad, K.R.; Munichandraiah, N. *Synth. Met.* 2005, 275.
88. Lecayon, G.; Bouizem, Y.; Le Gressus, C.; Raynaud, C.; Boiziau, C.; Juret, C. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 91, 505.
89. Mertens, M.; Calberg, C.; Martinot, L.; Jerome, R. *Macromolecules* 1996, 29, 4910.
90. Baute, N.; Calberg, C.; Dubois, P.; Jerome, C.; Jerome, R.; Martinot, L. *Macromol. Symp.* 1998, 134, 157.
91. Utley, J. H. P.; Gruber, J. J. *Mater. Chem.* 2002, 12, 1613. (b) Girina, G. P.; Alpatova, N. M.; Feoktistov, L. G. *Russ. J. Electrochem.* 2006, 42, 102. (c) Alpatova, N. M.; Girina, G. P. *Russ. J. Electrochem.* 2006, 42, 670.
92. Letheby, H. J. *Chem. Soc.* 1862, 15, 161.
93. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G. ; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 578. (b) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098.
94. Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* 1996, 8, 882. (b) Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahiskog, M.; Ingnas, O. *Polymer* 1994, 35, 1347. (c) Thompson, B. C.; Schottland, P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1563.
95. (a) Díaz, A.F; Castillo, J.; Kanazawa, K. K.; Logan, J. A.; Salmon, M.; Fajardo, O. J. *Electroanal. Chem.* 1982, 133, 233. (b) Sariciftci, N. S.; Smilowits, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* 1992, 258, 1474. (c) Arias, A. C.; Granstrom, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H. *Phys. Rev. B* 1999, 60, 1854. (d) Dai, L.; Lu, J.; Matthews, B.; Mau, A. W. H. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 4049.

96. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* 1990, 347, 539. (b) Ho, P. K. H.; Kim, J. -S.; Burroughes, J. H.; Becker, H.; Li, S. F. Y.; Brown, T. M.; Cacialli, F.; Friend, R. H. *Nature* 2000, 404, 481. (c) Gross, M.; Muller, D. C.; Nothofer, H -G.; Scherf, U.; Neher, D.; Brauchle, C.; Meerholz, K. *Nature* 2000, 405, 661.
97. Kladekova, D.; Orinakova, R.; Krajnikova, A.; Kupkova, M.; Kabatova, M.; Markusova, K.; *J. Mater. Sci. Technol.* 2010, 26, 454.
98. Defever, T.; Deniau, G.; Palacin, S.; Goux-capes, L.; Barrau, S.; Mayne-I'hermite, M.; Bourgoin, J.-P. *J. Electroanal. Chem.* 2006, 589, 46.
99. Jerome, C.; Geskin, V. M.; Lazzaroni, R.; Bredas, J. L.; Thibaut, A.; Calberg, C.; Bodart, I.; Mertens, M.; Martinot, L.; Rodriguez, D.; Riga, J.; Jerome, R.; *Chem. Mater.* 2001, 13, 1656. (b) Labaye, D. E.; Jerome, C.; Geskin, V. M.; Louette, P.; Lazzaroni, R.; Martinot, L.; Jerome, R. *Langmuir* 2002, 18, 5222. (c) Gabriel, S.; Cecius, M.; Fleury-Frenette, K.; Cossement, D.; Hecq, M.; Ryth, N.; Jerome, R.; Jerome, C.; *Chem. Mater.* 2007, 19, 2364.
100. Jerome, C.; Gabriel, S.; Voccia, S.; Detrembleur, C.; Ignatova, M.; Gouttebaron, R. *Chem. Commun.* 2003, 2500.
101. Voccia, S.; Gabriel, H.; Serwas, H.; Jerome, C. *Prog. Org. Coat.* 2006, 55, 175.
102. Gabriel, S.; Dubruel, P.; Schacht, E.; Jonas, A. M.; Gilbert, B.; Jerome, R. *Angew. Chemie, Intern. Ed.* 2005, 44, 5505.
103. Lou, X.; Jerome, C.; Detrembleur, C.; Jerome, R. *Langmuir* 2002, 18, 2785.
104. Voccia, S.; Jerome, C.; Detrembleur, C.; Leclere, P.; Gouttebaron, R.; Hecq, M. *Chem. Mater.* 2003, 15, 923.
105. Voccia, S.; Ignatova, M.; Jerome, R.; Jerome, R.; Jerome, C. *Langmuir* 2006, 22, 8607.
106. Claes, M.; Voccia, S.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Gilbert, B.; Leclere, P.; Geskin, V. M.; Gouttebaron, R. Hecq, M.; Lazzaroni, R.; Jerome, R. *Macromolecules* 2003, 36, 5926.

107. Ignatova, M.; Voccia, S.; Gilbert, B.; Markova, N.; Cossement, D.; Gouttebaron, R.; Jerome, R.; Jerome, C. *Langmuir* 2006, 22, 255.
108. Ignatova, M.; Voccia, S.; Gabriel, S.; Gilbert, B.; Cossement, D.; Jerome, R.; Jerome, C. *Langmuir* 2009, 25, 61.
109. Jerome, C.; Aqil, A.; Voccia, S.; Labaye, D.-L.; Maquet, V.; Gautier, S.; Bertrand, O. F.; Jerome, R. *J. Biomed. Mater. Res.* 2006, 76A, 521.
110. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 1.
111. Detrembleur, C.; Jerome, C.; Claes, M.; Louette, P.; Jerome, R. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2001, 40, 1268.
112. Voccia, S.; Claes, M.; Jerome, R.; Jerome, C. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 779.
113. Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra, B. D. *Biosens. Bioelectron.* 2002, 17, 345. (b) Bartlett, P. N.; Birkin, P. R. *Synth. Met.* 1993, 61, 15. (c) Janata, J.; Josowicz, M. *Nat. Mater.* 2003, 2, 19. (d) Cosnier, S. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 377, 507.
114. Saxena, V.; Malhotra, B. D. *Curr. Appl. Phys.* 2003, 3, 293. (b) Inzelt, G.; Pineri, M.; Schultze, J. W.; Vorotyntsev, M. A. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2403. (c) Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* 1992, 4, 756.
115. Mirmohseni, A.; Oladegaragoze, A. *Synth. Met.* 2000, 114, 105. (b) Sitaram, S. P.; Stoffer, J. O.; O'Keefe, T. J. *J. Coat. Technol.* 1997, 69, 65. (c) Flamini, D. O.; Saidman, S. B. *Corr. Sci.* 2010, 52, 229. (d) Armelin, E.; Oliver, R.; Liesa, F.; Iribarren, J. I.; Estrany, F.; Aleman, C. *Prog. Org. Coat.* 2007, 59, 46.
116. Patton, D.; Taranekar, P.; Fulghum T.; Advincula, R. *Macromolecules*, 2008, 41, 6703.
117. Pernites, R.; Ponnappati, R.; Felipe, M. J.; Advincula, R. *Biosens. Bioelectron.* 2011, 26, 2766 (b) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2537. (c) Higgins, S. J. *Chem. Soc. Rev.* 1997, 26, 247.
118. Tria, M. C.; Grande, C.; Ponnappati, R.; Advincula, R. *Biomacromolecules* 2010, 11, 3422.

119. Grande, C.; Tria, M. C.; Jiang, G.; Ponnappati, R.; Advincula, R. *Macromolecules* 2011, 44, 966.
120. Grande, C.; Tria, M. C.; Jiang, G.; Ponnappati, R.; Park, Y.; Zuluaga, F.; Advincula, R. C. *Reac. Funct. Polym* 2011, 71, 938.
121. Jiang, G.; Ponnappati, R.; Pernites, R.; Felipe, M. J.; Advincula, R. *Macromolecules* 2010, 43, 10262.
122. Grande, C.; Tria, M. C.; Felipe, M. J.; Zuluaga, F.; Advincula, R. *Eur. Phys. J. E* 2011, 34, 15.
123. Enright, T. P.; Hagaman, D.; Kokoruz, M.; Coleman, N.; Sidorenko, A. *J. Poly. Sci., Part. B: Polym. Phys.* 2010, 48, 1616. (b) Johnson, J. A.; Lu, Y. Y.; Burts, A. O.; Lim, Y. -H.; Finn, M. G.; Koberstein, J. T.; Turro, N. J.; Tirrell, D. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 559. (c) Lowes, B. J.; Bohrer, A. G.; Tran, T.; Shipp, D. A. *Polym. Bull.* 2009, 62, 281. (d) Pfaff, A.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* 2011, 44, 1266.



## CAPÍTULO 2

Electrodeposición de una película de tiofeno y carbazol con un agente de transferencia RAFT en el tope, sobre superficies conductoras y su uso en la síntesis de cepillos poliméricos vía RAFT iniciada desde la superficie (SI-RAFT)



## Introducción

La preparación de recubrimientos poliméricos ha sido de considerable interés dada la inmensa variedad de aplicaciones que ofrece para la obtención de materiales funcionales, tales como recubrimientos de dispositivos optoelectrónicos [1], bioimplantes médicos [2], biosensores [3] y semiconductores electrónicos [4]. La forma convencional de producir los recubrimientos parte de técnicas simples y directas tales como *spin-coating* [5], *drop-casting* [6], capa por capa [7] y evaporación de gota [1]. Sin embargo, en condiciones favorables las películas poliméricas se pueden desorber fácilmente o delaminar de la superficie. Para solucionar este problema, otros investigadores usaron la técnica de polimerización iniciada desde la superficie (SIP) para anclar las películas poliméricas a las superficies [8]. En este método, los cepillos poliméricos se obtienen directamente anclando iniciadores radicalarios o usando agentes de transferencia de cadena (CTA) enlazados covalentemente a grupos funcionales de las superficies funcionalizadas, con el fin de obtener películas más gruesas. Generalmente, se prepara una monocapa del iniciador mediante grupos reactivos tales como tiol [9] para el caso de superficies de oro o grupos silanos [10] para superficies con grupos hidroxilo. Aunque esta estrategia permite preparar películas que no se desorberán fácilmente, su aplicación está limitada a la funcionalización previa de la superficie y además ciertos grupos funcionales deberían estar presentes en la molécula iniciadora, por lo cual se restringen las posibilidades de obtener recubrimientos poliméricos de manera rápida y sin límite de funcionalidad. Con este trabajo, se pretendió obtener una nueva estrategia de depositar el CTA sobre superficies conductoras de manera relativamente estable, rápida, eficiente y tolerante a una gran diversidad de grupos funcionales. La presencia de un grupo electroactivo como el tiofeno (Tp) en el CTA, permitió su anclamiento a las superficies usando la electrodeposición anódica con ayuda de una solución de carbazol. La

combinación de la electrodeposición anódica de un copolímero estadístico de tiofeno con carbazol y su posterior uso para obtener recubrimientos poliméricos con la técnica SI-RAFT, demostró la aplicación y versatilidad de dicha técnica. Además, RAFT posibilita el uso de una gran variedad de grupos funcionales en los monómeros y aumenta la posibilidad de recubrimientos poliméricos que se pueden preparar [11]. Cualquier superficie metálica puede ser utilizada; incluso una superficie modificada con una monocapa de una molécula electroactiva es aplicable para la técnica que se presenta en este trabajo. La fabricación de los cepillos poliméricos comienza con la electrodeposición de un copolímero aleatorio, con una cantidad estadística de grupos RAFT expuestos hacia la superficie del CTA copolimerizado con carbazol (Cbz) sobre la superficie usando voltamperometría cíclica (CV). La copolimerización del CTA con el Cbz es importante ya que reduce el potencial de oxidación en la electropolimerización que normalmente es más alto para el tiofeno solo [12]. Los grupos ditiobenzoatos estadísticamente expuestos en las superficies, sirven como agentes de transferencia para la polimerización de estireno (PS). El sustrato modificado con PS se usó, entonces, como macro CTA para la síntesis de un copolímero dibloque con *tert*-butil acrilato (TBA) sobre la superficie. Las superficies, luego de modificadas, fueron caracterizadas por microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, elipsometría, ángulo de contacto y espectroscopía Uv-vis.

## Sección experimental

### Materiales

Los reactivos químicos se adquirieron en Aldrich y se usan sin posterior purificación (a menos que se indique lo contrario). El tetrahidrofurano (THF) empleado en las síntesis se destiló de su solución con cetil benzofenona y sodio. El estireno y *tert*-butil acrilato (TBA) se purificaron a través de una columna de alúmina básica activada para remover el inhibidor. El 2,2-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) fue recristalizado dos veces en etanol.

### Caracterización

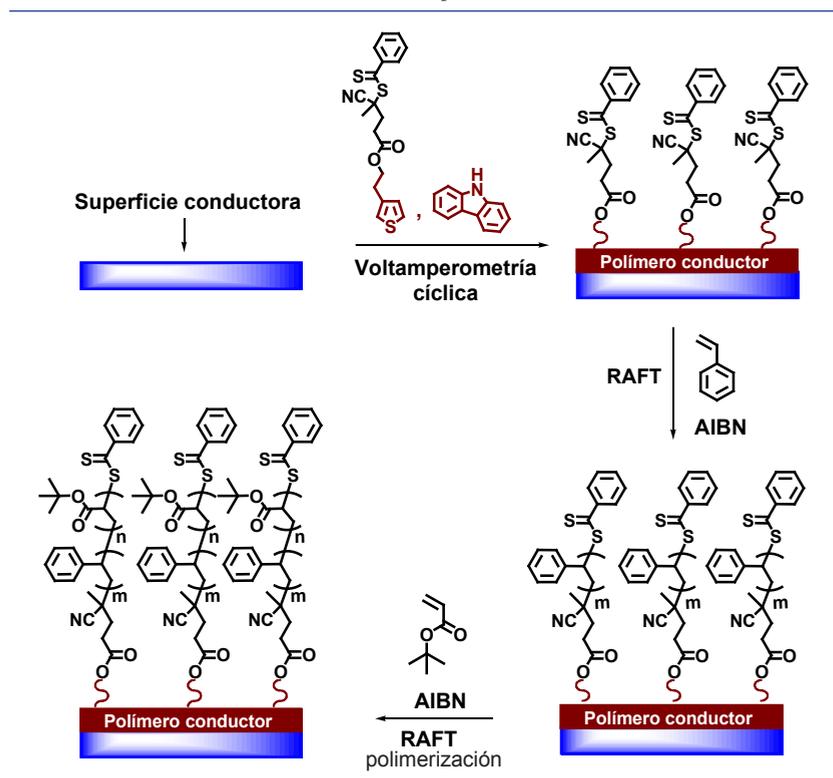
Los espectros RMN se obtuvieron en un espectrómetro General Electric QE-300 a 300 MHz RMN-<sup>1</sup>H. Los experimentos de UV-Vis se obtuvieron en un espectrómetro Agilent 8453. La cromatografía de permeación en Gel (GPC) se llevó a cabo en un instrumento Viscotek 270 con un

detector de triple arreglo (RALS, IV, RI, o UV) equipado con columnas ViscoGel de cama mezclada 2 GMHHR– M y 1 GMHHR–L (eluyente: THF; velocidad de flujo: 1 ml min<sup>-1</sup>). La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en un potenciostato Amel 2049 y un sistema power lab/4SP con un electrodo de triple celda.

En todas las medidas, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl; el cátodo consistió en una antena de platino y se usaron sustratos de oro o ITO como electrodo de trabajo. La microscopía de fuerza atómica de imagen (AFM) se llevó a cabo en condiciones ambientales con un sistema PicoSPM II (PicoPlus, *Molecular Imaging*) en el modo AC magnético (modo MAC). Los experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevaron a cabo en un espectrómetro Kratos Axis 165 Multitechnique con un analizador radio promedio hemisférico concéntrico de 165 mm

#### Esquema 14

Preparación de los cepillos poliméricos usando un CTA electro anclado sobre la superficie



que se operó en el modo de analizador de transmisión (FAT) y se usó para adquirir los espectros de análisis superficial (energía de paso 160 eV) y de alta resolución (energía de paso 40 eV) para cada muestra. Se usó una fuente de Al  $k\alpha$  monocromática (1486,6 eV) para excitar los fotoelectrones desde la superficie de la muestra.

### Síntesis de los agentes de transferencia (CTA)

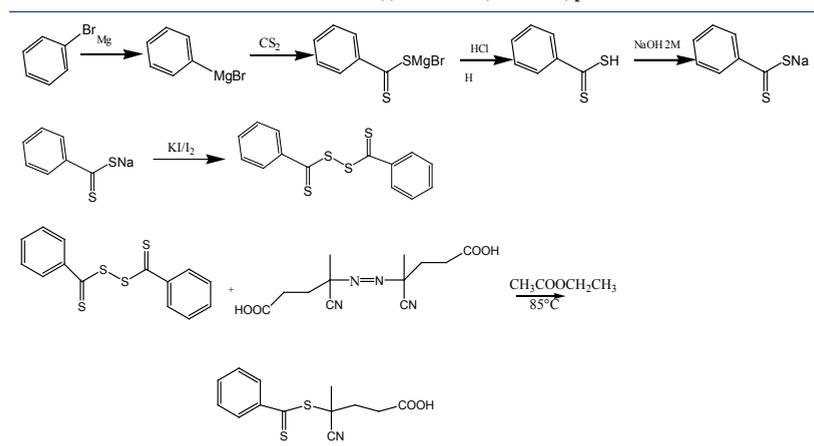
Los agentes de transferencia de cadena se prepararon como se indica en los siguientes procedimientos.

#### Síntesis del ácido 4-ciano-4-[(tiobenzoil)sulfanil]pentanoico CTA (1) [1]

Se disolvieron 4,19 g, (0,0149 moles) del ácido 4,4'-Azobis(4-cianovale-rico) y 3,07 g (0,01 moles) del disulfuro de bis(tiobenzoil) en acetato de etilo (200 ml) en un balón de fondo redondo de 500 ml equipado con un condensador y agitador magnético. La mezcla de reacción se degasificó haciendo pasar nitrógeno a través de la solución y se calentó a temperatura de ebullición con reflujo de solvente por veinte horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y el solvente se removió al vacío. El producto crudo se purificó con ayuda de una columna de cromatografía (sílica gel) con acetato de etilo: hexanos 2:3 como eluyente. Luego de la remoción del solvente, la fracción roja dio el ácido 4-ciano-4-[(tiobenzoil)sulfanil]pentanoico como un aceite rojo. El producto solidificó al

#### Esquema 15

##### Síntesis del 4-ciano-4-((tiobenzoil)sulfanil)pentanoico



enfriarse a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  por varios días. FT-IR: 3438, 3052, 2230, 1709, 1055  $\text{cm}^{-1}$ . RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1,94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,39–2,79 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 7,35–7,42 (m, 2H, *m*-ArH); 7,57 (t, 1H,  $J=10\text{ Hz}$  *p*-ArH); 7,91 (d, 2H,  $J=8\text{ Hz}$ , *o*-ArH). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 24,1; 29,5; 32,9; 45,6; 118,4; 126,7; 128,6; 133,1v 144,4v 177,3; 222,1.

### **Síntesis del 2-(tiofen-3-il)etil 4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio) pentanoato, CTA (2)**

En un balón de fondo redondo de 100 ml equipado con una barra magnética y un embudo de adición, se agregó una solución del ácido 4-ciano ditiobenzoato pentanoico (0,675 g; 2,42 mmol); 2-(tiofen-3-il) etanol (0,36 g, 2,90 mmol); y 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (30 mg, 0,245 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solución se enfrió a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo  $\text{N}_2$  y se disolvió dicitclohexilcarboxidiimida (DCC) (0,598 g, 2,89 mmol) en 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionó gota a gota al balón bajo agitación. Luego de la completa adición de DCC, la reacción se agitó por cinco minutos a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se dejó calentar a temperatura ambiente durante toda la noche. El sólido fue removido por filtración y el filtrado lavado con una solución diluida acuosa de bicarbonato de sodio (20 ml) y agua (2 x 20 ml) y finalmente se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro. La solución fue filtrada y el solvente removido para dar la mezcla del producto crudo como un aceite rojo, el cual fue posteriormente purificado por cromatografía de columna en sílica gel usando como eluyente 2:1 hexano/acetato de etilo. El producto final se obtuvo como un aceite rojo viscoso. (0,342 g, 36,3 % rendimiento). FT-IR: 3100  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}$  aromático); 2934  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}$  alifático); 1730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1046  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{S}$ ). RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,48–2,77 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3,07 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=10\text{ Hz}$ ) 4,41 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ,  $J=6\text{ Hz}$ ); 7,05 (d, 1H,  $J=4\text{ Hz}$ , tiofeno); 7,12 (d, 1H,  $J=4\text{ Hz}$  tiofeno); 7,28 (s, 1H, tiofeno); 7,48 (t, 2H,  $J=10\text{ Hz}$ , *m*-ArH); 7,66 (t, 1H, *p*-ArH,  $J=10\text{ Hz}$ ); 7,98 (d, *o*-ArH, 2H,  $J=12\text{ Hz}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$   $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ ): 24,48; 29,69; 29,70; 33,36; 45,96; 65,24; 118,34; 121,70; 125,77; 126,66; 128,50; 128,75; 133,02; 137,70; 144,5; 171,44; 222,08. Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}_3$ : C, 58,58; H, 4,92; N, 3,60; O, 8,21; S, 24,69. Encontrado: C, 58,20; H, 4,99; N, 3,75; S, 24,23.

## ***Electrodeposición del CTA sobre las superficies conductoras***

La electrodeposición del agente de transferencia RAFT se estudió usando la técnica de voltamperometría cíclica (CV). En una celda de tres electrodos y usando una solución 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) como electrolito soporte, se mezclaron y agitaron 0,25 mM del agente RAFT y 0,75 mM de 9H-carbazol comercial en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y agitados haciendo un barrido del voltaje a una velocidad de barrido de 50 mv/s durante veinte ciclos desde 0 hasta 1,3 v (barrido cíclico) usando superficies de ITO u oro como electrodos de trabajo y también como los sustratos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl y platino como contra electrodo.

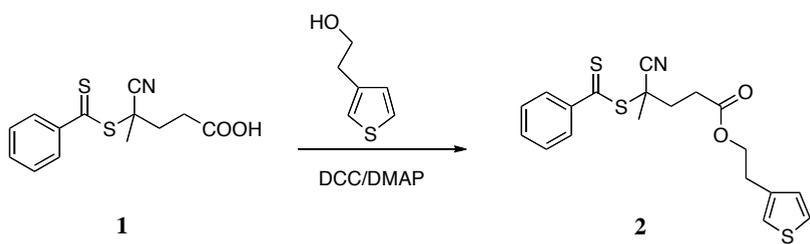
## ***Procedimiento general para la polimerización iniciada desde la superficie***

En un experimento típico, se adicionaron 5,0 ml de estireno (4,53 g, 43,49 mmol); 47,94 mg (86,98  $\mu$ mol) del CTA, 1,42 mg (8,69  $\mu$ mol) del iniciador radicalario AIBN y 3,0 ml de THF se adicionaron a un tubo Schlenk de 50 ml y se llevaron a cabo tres ciclos de congelamiento y vacío para remover el gas disuelto. Luego se agitó el contenido suavemente y se purgó con nitrógeno de alta pureza por una hora. Un segundo tubo Schlenk fue llenado también con nitrógeno y se introdujo la superficie conductora modificada con el CTA (ITO u oro) y el contenido del primer tubo se adiciono vía cánula. El tubo se tapó con un septum y se ubicó en un baño precalentado a 60 °C; la polimerización se llevó a cabo durante ocho horas. El polímero sin anclar fue removido de la superficie usando extracción Soxhleth durante toda la noche a 60 °C en THF. El polímero libre remanente obtenido de la solución de polimerización, fue precipitado usando un exceso (diez veces el volumen de la solución) de hexano. Este procedimiento se repitió hasta que no se observaron más señales de monómero en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H. El polímero resultante se secó al vacío a temperatura ambiente hasta que el peso se estabilizó luego de lo cual se determinó el peso molecular por GPC. El procedimiento para la síntesis del copolímero fue similar y se utilizó una razón molar entre el poliestireno y el TBA 1:1 mediante las superficies de ITO u oro modificadas con poliestireno. El polímero libre obtenido de las soluciones se usó para estimar la conversión del monómero y el peso molecular.

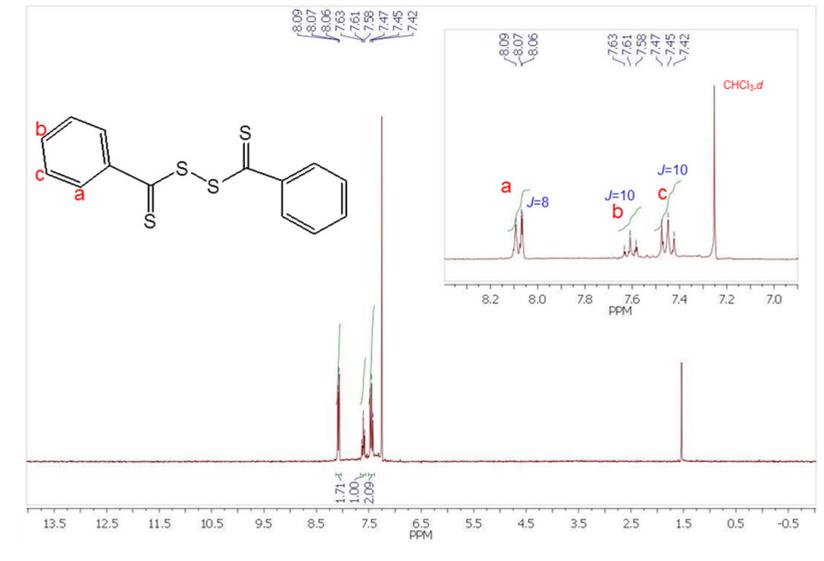
## Resultados y discusión

La reacción de preparación del CTA basado en tiofeno se llevó a cabo con base en una ruta sintética reportada previamente [1], en la cual se preparó inicialmente un compuesto Grignard a partir de bromobenceno y virutas de magnesio (ver Esquema 16) para posteriormente, hacerlo reaccionar con disulfuro de carbono generando así un segundo compuesto Grignard que se neutraliza con HCl para obtener el ácido ditiobenzóico. Este se puede oxidar con yoduro de potasio KI para producir el disulfuro de bis(tiobenzoilo) que se verificó por RMN-<sup>1</sup>H (Figura 7). Una vez purificado, se hace reaccionar con un compuesto azo para obtener, luego de purificar por cromatografía de columna, el ácido 4-ciano-4-((tiobenzoilo) sulfanil)pentanoico como un sólido cristalino rojo que verificado por RMN-<sup>1</sup>H (Figura 8) y por espectroscopía FT-IR (Figura 9), demuestra la pureza del compuesto. Finalmente, el compuesto se esterificó con el 2-(tiofen-3-il)etanol en presencia de dicitclohexilcarbodiimida, DCC y 4-dimetilaminopiridina (DMAP), las cuales corresponden a una esterificación tipo Steglich que requiere ácidos carboxílicos muy lábiles para su efectiva reacción y por la posibilidad de descomposición del ácido no puede emplear las condiciones de una esterificación tipo Fischer, por lo cual hace uso de carboxidiimidias para facilitar el proceso. El CTA 2 se obtuvo satisfactoriamente con un rendimiento aceptable para este tipo de reacción (36 %), que se comprobó por espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H (Figura 10a), RMN-<sup>13</sup>C (Figura 10b), FT-IR (Figura 11), análisis elemental y espectrometría de masas, como se indicó en la sección experimental. La esterificación en el compuesto 2-(tiofen-3-il)etil 4-ciano-4-(fenilcarbonotioilto) pentanoato es evidente dada la desaparición de la banda a 3438 cm<sup>-1</sup> en el espectro de IR (Figura 9) causada por la vibración de tensión del enlace O-H (Figura 11) y la aparición de dos señales (4,41

Esquema 16  
Síntesis del agente de transferencia (CTA 2) electroanclable



**Figura 7**  
Espectro RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del disulfuro de bis(tiobenzoil)



**Figura 8**  
Espectro RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del ácido 4-ciano-4-[(tiobenzoil)sulfanil]pentanoico

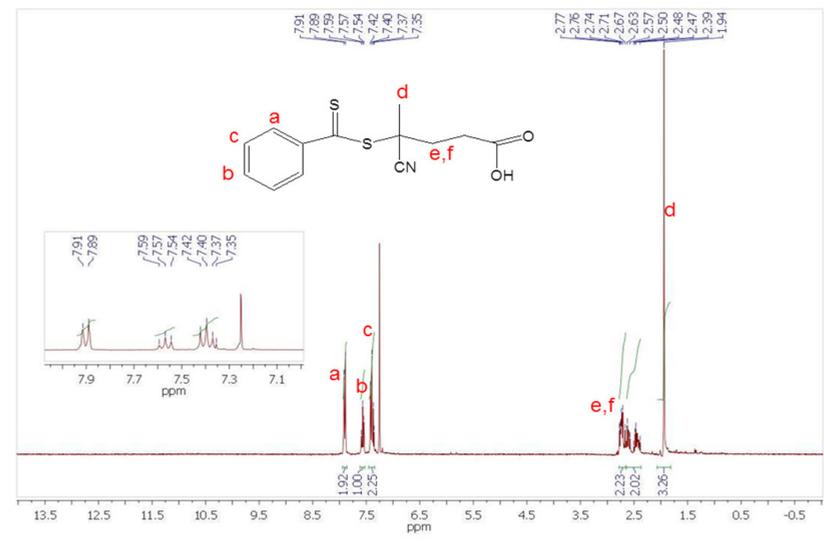
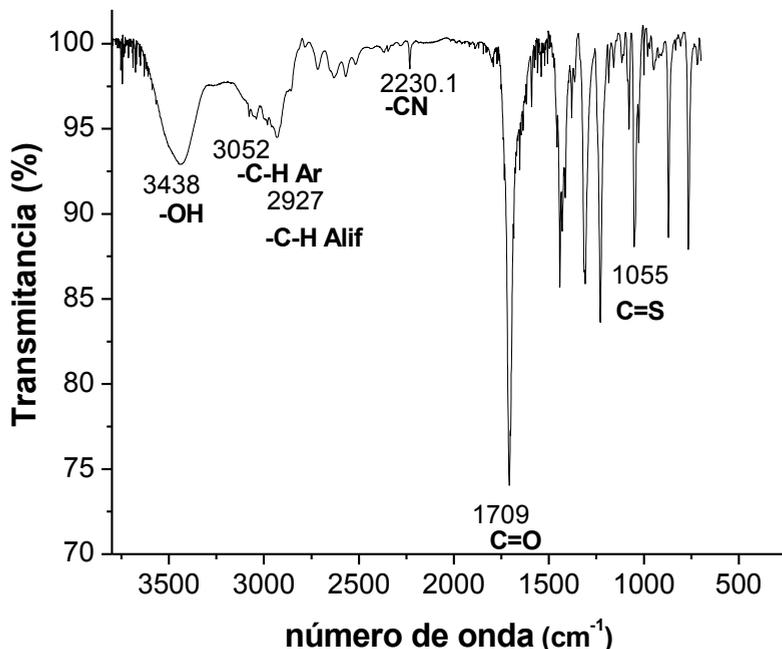


Figura 9  
Espectro de FT-IR en KBr del ácido 4-ciano-4-((tiobenzoil)sulfanil)pentanoico



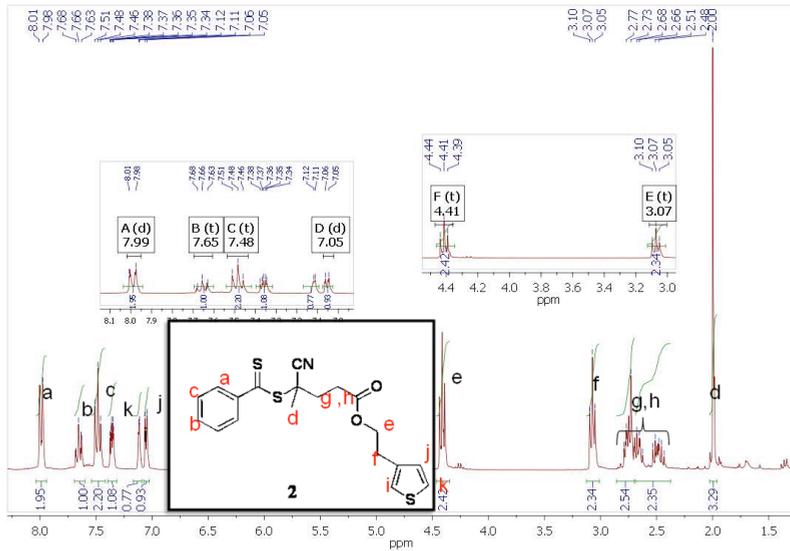
ppm y 3,07 ppm, tripletes) en el espectro RMN- $^1\text{H}$  (Figura 9) y RMN- $^{13}\text{C}$  (65,24 y 45,96 ppm) (Figura 10).

Durante el proceso de electropolimerización anódica, se pudo observar que la copolimerización del CTA con carbazol favoreció la disminución del pico de oxidación (0,6 V) del tiofeno (Figura 12a) al compararlo con el CTA solo (1,0 V) (Figura 12b). Esto resulta interesante, pues se previene cualquier degradación o descomposición del recubrimiento polimérico que puede ocurrir cuando se aplican altos potenciales de oxidación. Esta técnica de electrodeposición por copolimerización con Cbz estadística también es ventajosa en el sentido de que evitaría síntesis elaboradas con muchos pasos de reacción al tratar de extender la conjugación del monómero a un dímero o un trímero, como fue demostrado en otros estudios [13] para reducir el potencial de oxidación total del tiofeno.

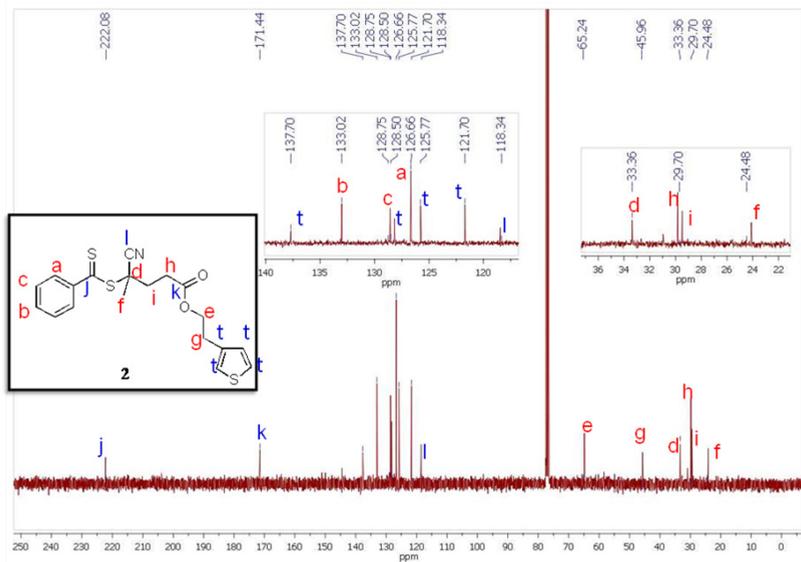
La formación de la película de polycarbazol-co-politiofeno sobre la superficie de ITO fue monitoreada mediante espectroscopía UV-Vis para

**Figura 10**  
Análisis de RMN del CTA (2) (a) RMN- $^1\text{H}$  y (b) RMN- $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$

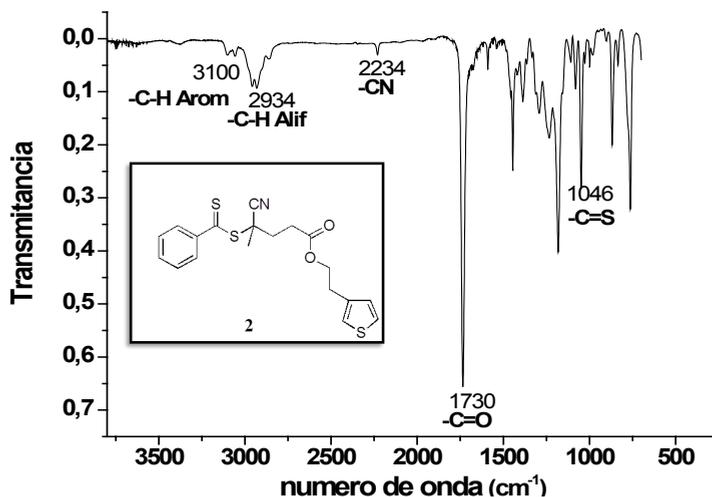
a)



b)



**Figura 11**  
Espectro de FT-IR en KBr del 2-(tiofen-3-il)etil 4-ciano-4-(fenilcarbonotioilto)pentanoato



confirmar la presencia del polímero conjugado sobre la superficie, como se puede observar en la Figura 13, en la cual aparece una banda centrada a  $\sim 400$  nm, lo cual demuestra la conjugación extendida del copolímero, pues esta banda para el poliacarbazol [12] está centrada alrededor de los 370 nm y se hace mucho más ancha debido a la presencia de una especie con mayor potencial de oxidación como el politiofeno, por lo cual se da un desplazamiento batocrómico que indica la formación de una especie con una conjugación mayor que el poliacarbazol solo [12, 14].

El recubrimiento polimérico fue investigado posteriormente por XPS con el fin de analizar algunas energías de enlace asociadas a los electrones internos de los átomos, para hacer un análisis elemental de la composición de la película y corroborar que efectivamente se tenían agentes RAFT depositados. El espectro de XPS general de la película electrodepositada (Figura 14) muestra la presencia de las energías de enlace esperadas para C, O, N, y S presentes en el carbazol y en el CTA. El espectro de alta resolución correspondiente al pico de S 2p aportado por el tiofeno y por la unidad ditiobenzoica del CTA, se muestra expandido en el espectro para dar una mejor resolución a la débil señal observada.

Figura 12

Voltamperogramas cíclicos de (a) la electrocopimerización del CTA de tiofeno y carbazol luego de veinte ciclos; y (b) la electrocopimerización del CTA de tiofeno solo

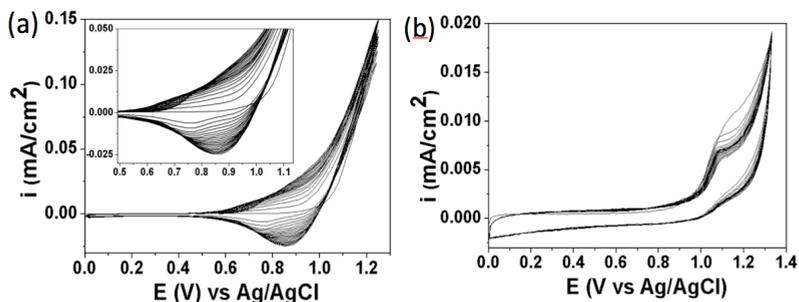
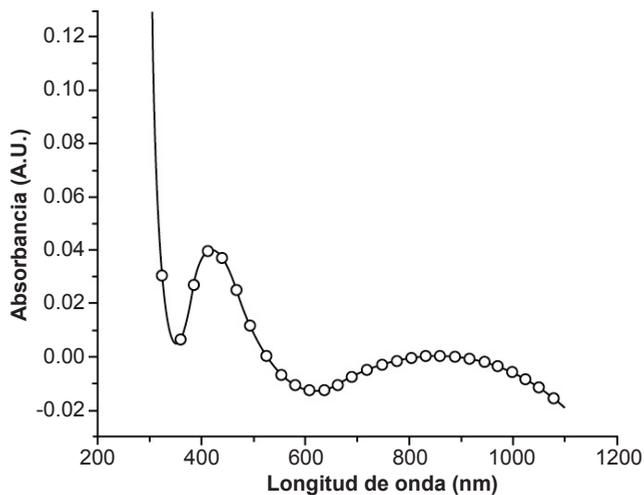


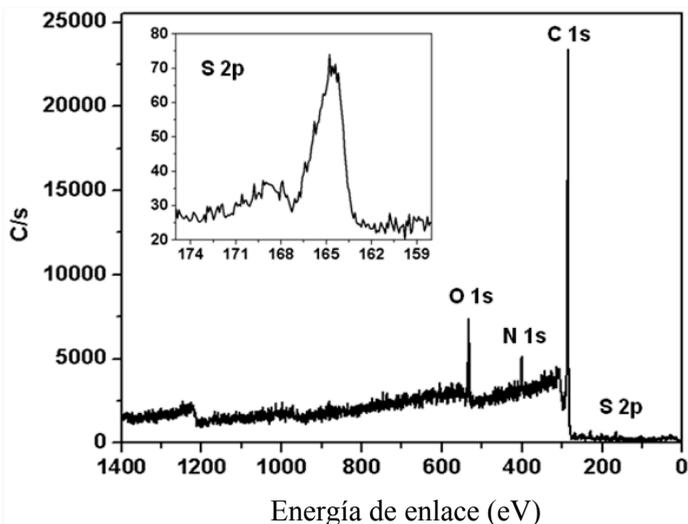
Figura 13

Espectro UV-Vis del CTA electrocopimerizado con Cbz en una superficie de ITO (0,25 mM CTA 1 y 0,75 mM del monómero de carbazol en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )



Los CTA estadísticamente expuestos a la superficie fueron utilizados para la polimerización RAFT de estireno y *tert*-butil acrilato (TBA). También se adicionó CTA libre a la solución para asegurar una polimerización más controlada y estimar el peso molecular del polímero anclado en la superficie (Tabla 1). Se obtuvieron índices de polidispersidad (PDI) menores a 1,2, lo que demuestra que la polimerización fue bastante controlada.

**Figura 14**  
 Barrido amplio de XPS del CTA electrocopolimerizado con Cbz (2). (Inset).  
 Escán de alta resolución del pico de S 2p desde la película depositada  
 por electro polimerización del CTA-Tp y Cbz



**Tabla 1**  
 Condiciones experimentales y peso molecular determinados por GP

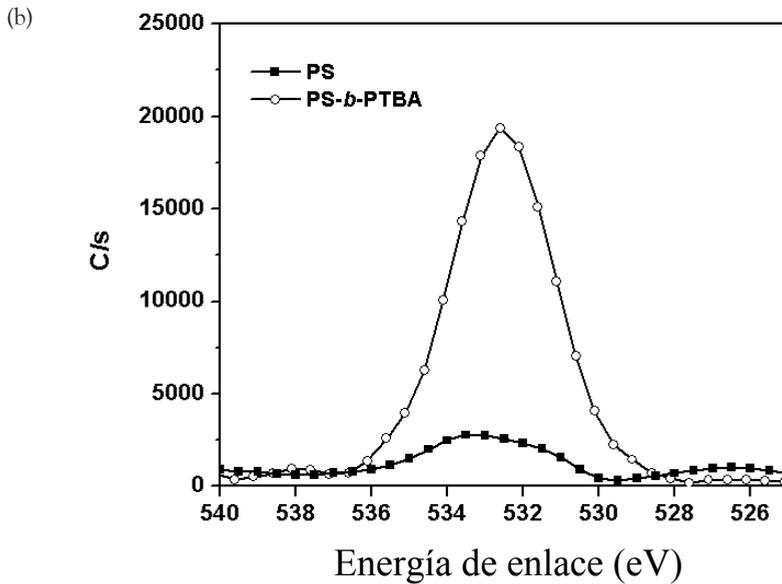
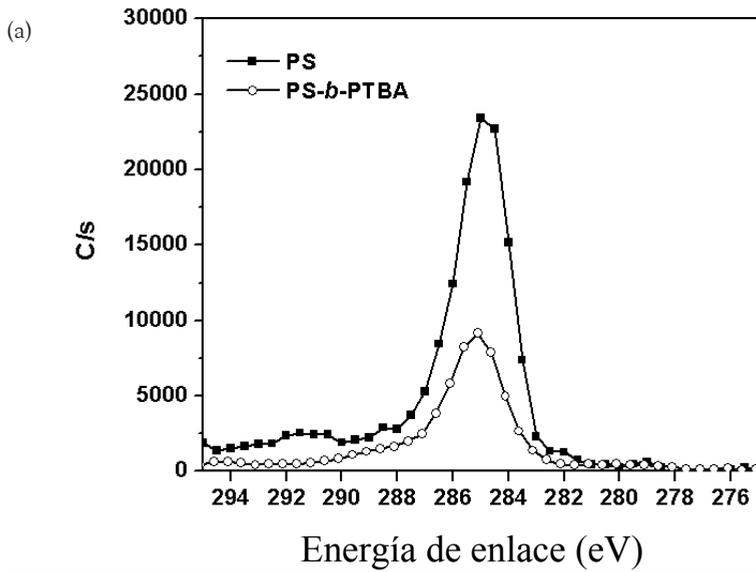
Polímero	[M]o:[CTA]o:[I]o	Mn, teórico*	Mn, GPC	% Conv <sup>a</sup>	PDI
PS	500: 1: 0,1	9410	9502	14,0	1,05
PTBA	500: 1: 0,1	12503	12701	15,3	1,09

\* Mn, teórico =  $[M]/[CTA] \times \text{conv} \times MW_M + MW_{CTA}$

<sup>a</sup> Conversión determinada por la respuesta RI para St y por RMN para TBA

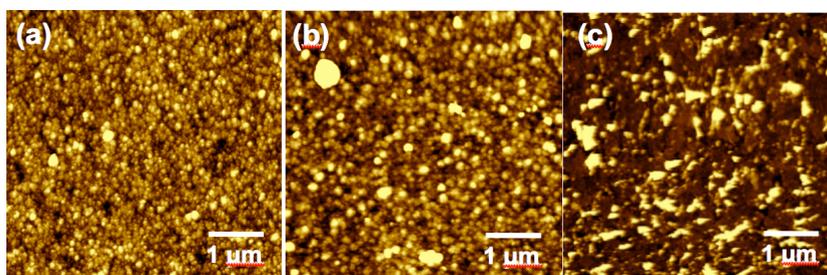
Los resultados del análisis por XPS mostraron que el recubrimiento polimérico del copolímero dibloque PS-*b*-PTBA y de poliestireno en el tope de la superficie fue exitoso (Figura 15). La comparación de los resultados de XPS de los picos correspondientes a las energías de enlace del C 1s y del O 1s mostró un incremento en la intensidad del pico del C 1s para PS y un incremento de la intensidad para el pico de O 1s, luego de la incorporación del segundo bloque de PTBA. Las imágenes topográficas de AFM del recubrimiento poliméricos (Figura 16) muestran que la morfología cambió desde la etapa en la cual se depositó el copolímero estadístico

Figura 15  
Espectro XPS de alta resolución del (a) C 1s y (b) O 1s de los cepillos poliméricos PS y PS-*b*-PTBA, respectivamente



**Figura 16**

Imágenes AFM del (a) electrocopolimerizado Cbz-TP-CTA; (b) cepillos poliméricos del homopolímero de PS y (c) cepillos poliméricos del copolímero dibloque de PS-*b*-PTBA, respectivamente



de carbazol y tiofeno. Se aprecian unos agregados globulares, pequeños y compactos hasta la formación del copolímero dibloque de PS-*b*-PTBA en el tope de la superficie. En ella se notan agregados más alargados y desordenados producto de las conformaciones desordenadas de las cadenas poliméricas tipo espagueti. Sin embargo, es importante resaltar que los recubrimientos no tienen una densidad alta de anclamiento, por lo cual no clasifican como cepillos poliméricos (en los cuales se cumple esta condición) al punto de que las cadenas se elonguen al máximo para evitar interacciones desfavorables.

Con el fin de investigar la versatilidad del nuevo método presentado, se analizó el espesor de las películas poliméricas depositadas y el ángulo normal de contacto acuoso sobre las superficies modificadas. El espesor se estudió paso a paso luego de cada modificación con las películas poliméricas depositadas. La Tabla 2 resume los datos de espesor y ángulos de contacto de las superficies modificadas con las películas poliméricas luego de cada paso de modificación. El incremento gradual y controlado en el

**Tabla 2**

Espesor y ángulo de contacto para cada superficie luego de cada paso de modificación

Superficie	Espesor (nm)	Ángulo de contacto (o)
CBz-TPCTA	$2,24 \pm 0,2$	$75 \pm 1,03$
PS	$9,11 \pm 1,0$	$97 \pm 0,56$
PS- <i>b</i> -PTBA	PS- <i>b</i> -PTBA	$63 \pm 0,97$

espesor de las películas prueba la incorporación de los materiales depositados desde la electrocopolimerización del tiofeno modificado con el agente RAFT y carbazol, hasta la formación del copolímero dibloque. El ángulo de contacto de la superficie modificada varió desde  $75^\circ$  hasta  $97^\circ$  luego de la polimerización RAFT del estireno, valores que son muy cercanos a los reportados en la literatura [15]. Por otra parte, la incorporación del bloque PTBA en la superficie disminuyó el ángulo de contacto hasta  $63^\circ$  debido a la presencia de cadenas hidrofílicas de PTBA en la superficie.

## Conclusiones

Se logró demostrar una nueva ruta para la preparación de recubrimientos poliméricos por combinación de la técnica de electropolimerización anódica con la de polimerización SI-RAFT, modificando un agente de transferencia de cadena tradicional con un grupo tiofeno que se puede oxidar y extender su conjugación al aplicar un potencial de oxidación. Se demostró la modificación exitosa de las superficies de oro e ITO con el CTA sintetizado mediante el uso de Cbz comercial, con el fin de reducir el potencial de oxidación aplicado y reducir las posibilidades de degradación de las superficies conductoras. El crecimiento de los cepillos poliméricos desde la superficie modificada con el Cbz-Tp-CTA probó que el CTA no se destruyó y que es estable durante el proceso de electro polimerización. Más aun, la incorporación de un segundo bloque de PTBA demostró la actividad efectiva del grupo final “vivo” del macro-CTA de PS. El desarrollo de este método abre la ventana hacia un amplio rango de aplicaciones en superficies de electrodos metálicos y otras superficies conductoras, lo cual tiene gran importancia en el campo industrial. Trabajos futuros incluyen la aplicación de este método en el desarrollo de recubrimientos no contaminantes y de cepillos poliméricos que responden a estímulos externos.

## Bibliografía

1. Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; Ruhe, J. *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*; Wiley-VCH: New York, 2004.
2. Amiji, M.; Park, K.;. *Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1993, 4, 217.

3. Wang, X.; Kim, Y.-G.; Drew, C.; Ku, B.-C.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. *Nano Lett.* 2004, 4, 331–334.
4. Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Katz, H. E. *Science* 1995, 268, 270–271.
5. Levinson, W. A.; Arnold, A.; Dehodgins, O. *Polym. Eng. Sci.* 1993, 33, 980.
6. de Soler-Illia, G. J.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093–4138.
7. Lvov, Y.; Decher, G.; Sukhorukov, G. *Macromolecules* 1993, 26, 5396–5399.
8. Edmondson, S.; Osborne, V.; Wilhelm, H. *Chem. Soc. Rev.* 2004 33, 14–22.
9. Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 243.
10. Prucker, O.; Ruhe, J. *Langmuir* 1998, 14, 6893.
11. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379–410.
12. Taranekar, P.; Baba, A.; Fulghum, T.; Advincula, R. *Macromolecules* 2005, 38, 3679–3687.
13. Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 882–889.
14. Taranekar, P.; Fulghum, T.; Baba, A.; Patton, D. and Advincula, R. *Langmuir* 2007, 23, 908.
15. Rowe-Konopacki, M.; Boyes, S. *Macromolecules* 2007, 40, 879–888.



## CAPÍTULO 3

Películas poliméricas  
ultradelgadas a partir  
de la inmovilización de un agente  
de transferencia de cadena RAFT  
con un grupo tertiofeno



## Introducción

Los antecedentes más relevantes a este trabajo ya se reportaron en los capítulos 1 y 2 [1–34].

En este estudio nos enfocaremos en la electropolimerización de un CTA con un grupo tertiofeno y su electrodeposición de politiofeno sobre superficies conductoras y de manera posterior, en el proceso de polimerización RAFT iniciado desde la superficie para obtener la película polimérica a partir del politiofeno electrodepositado. Aquí se reporta una ruta que permite la inmovilización de un agente de transferencia RAFT (CTA) luego de la aplicación de un potencial de oxidación, que a través del grupo tertiofeno se puede depositar directamente a la superficie sin adicionar ningún otro compuesto o llevar a cabo reacciones químicas posteriores.

## Sección experimental

### *Materiales*

Estireno y metil metacrilato (MMA) fueron purificados al pasarlos a través de una columna de alúmina básica activada para remover el inhibidor. Los demás reactivos y solventes se purificaron como se reportó en el capítulo 2.

### *Caracterización*

Todos los instrumentos y técnicas de caracterización corresponden a los mencionados en el capítulo 2.

### *Síntesis de los agentes de transferencia (CTA)*

#### *Síntesis del ácido 4-ciano-4-((tiobenzoil)sulfanil)pentanoico [22]*

La síntesis y caracterización se llevaron a cabo de manera idéntica a la reportada en el capítulo 2.

### Síntesis de acetato de 2-(2,5-di(tiofen-2-il)tiofen-3-ilo) (3T-ET) [17] (Esquema 17)

La producción de 3T-ET se llevó a cabo sintetizando primero acetato de etil-2-(2,5-dibromotiofen-3-ilo) como se reportó previamente (Figura 17) [23]. El procedimiento fue modificado para sintetizar 3T-ET. Se adicionó acetato de etil-2-(2,5-dibromotiofen-3-ilo) (6,4 g, 10 mmol) y tiofeno 2-(tributilestani1), (15 g, 20 mmol) a una solución de 30 ml de DMF seca de paladio-diclorobis(trifenil fosfina) (1,3 g, 1,5 mmol). Luego de tres ciclos de congelación-vacío, la mezcla fue calentada hasta 100 °C por cuarenta y ocho horas y luego enfriada a temperatura ambiente e introducida en un *beaker* con 150 ml de agua, extraída con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Luego de la filtración y evaporación del solvente, el producto se purificó por cromatografía con sílica gel usando tolueno como eluente. El producto final fue obtenido en un 85 % de rendimiento como un aceite amarillo pálido. La caracterización del compuesto estuvo acorde con la literatura (Figura 18).

### Síntesis de 2-(2,5-di(tiofen-2-il)tiofen-3-il)etanol (3TOH) [17] (Esquema 17)

El compuesto 3T-ET (2 g, 5,9 mmol) en 10 ml de THF fue adicionado gota a gota en una atmósfera de nitrógeno a una suspensión enfriada

Figura 17

Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del acetato de etil-2-(2,5-dibromotiofen-3-ilo)

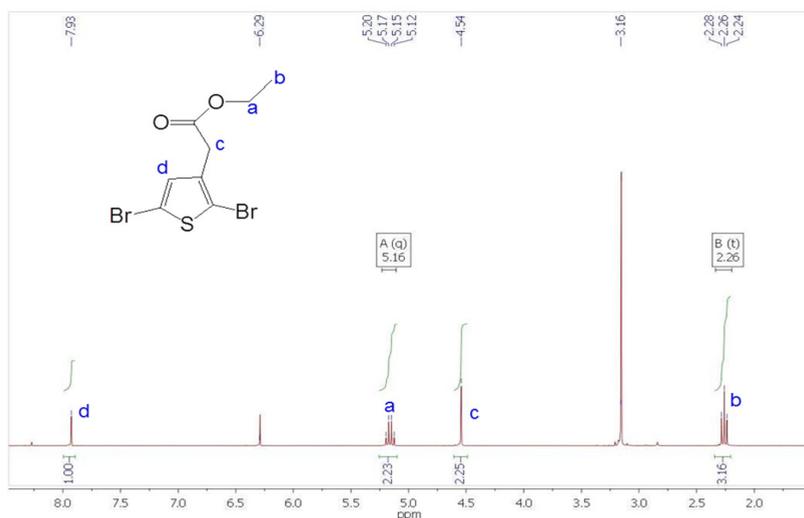
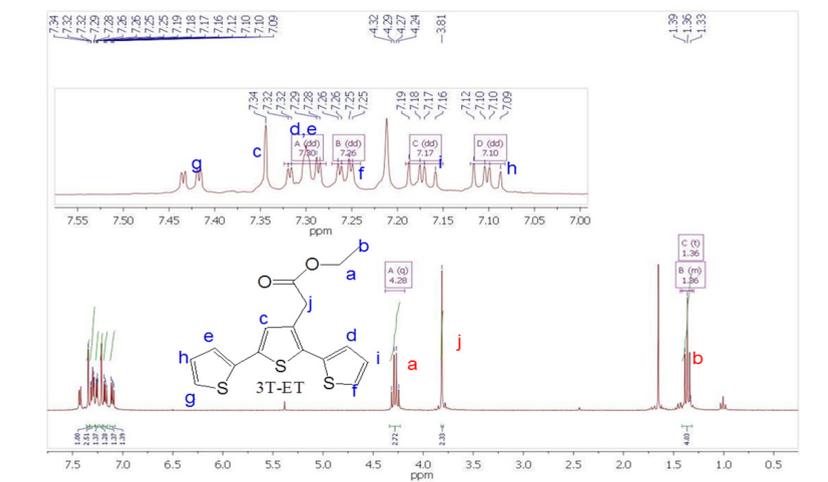


Figura 18

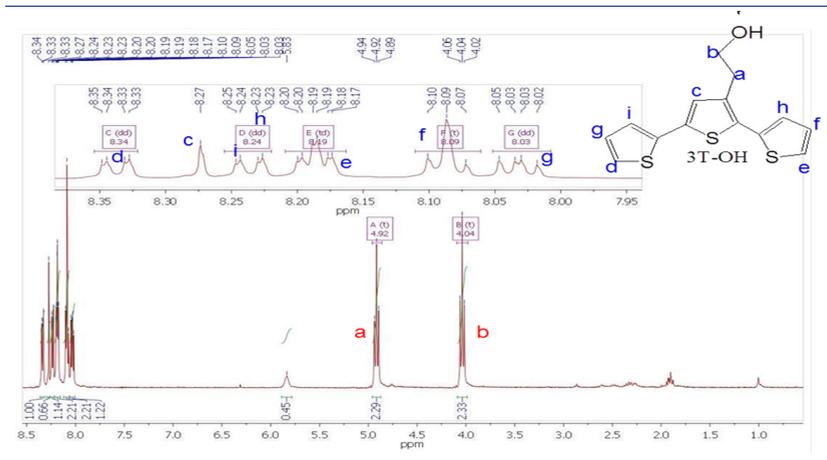
Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del acetato de 2-(2,5-di(tiofen-2-il)tiofen-3-il)

con baño de hielo de 100 ml de THF y (0,32 g, 8,4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> y se obtuvo una solución roja. Luego de completar la adición, el baño de hielo fue removido y la reacción se calentó a temperatura ambiente y se dejó agitando por doce horas. La reacción fue detenida mediante la adición de agua y neutralizada con una solución de HCl 2N. La solución roja se tornó amarilla luego de la neutralización. El solvente fue evaporado y la mezcla resultante se extrajo tres veces usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los extractos de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se combinaron y se lavaron de nuevo con agua y solución saturada de cloruro de sodio y secados con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Luego de la filtración y evaporación del solvente, el producto se purificó por cromatografía de columna usando una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano en una proporción (4:1) como eluyente. El producto final se obtuvo como un aceite en un 90 %, el cual solidificó al vacío a temperatura ambiente luego de un largo tiempo. RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> δ (ppm): 8,34–8,05 (m, 7H); 4,92 (t, 2H, J=10 Hz); 4,04 (t, 2H, J=8 Hz); (Figura 19). RMN-<sup>13</sup>C: 136,8; 135,8; 135,7; 135,2; 131,2; 127,8; 127,5; 126,4; 126,3; 125,7; 124,6; 123,8; 62,7; 32,4.

### Síntesis de 2-(tiofen-3-il)etil-4-ciano-4-(fenilcarbonotioiltio)pentanoato-2-(2,5-di(tiofen-2-il)tiofen-3-il)etanol (CTA) (Figuras 20 y 21)

En un balón de fondo redondo equipado con una barra agitadora y un embudo de adición, se preparó una solución de ácido 4-ciano-4-((tio-

**Figura 19**  
Espectro de RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del 2-(2,5-Di(tiofen-2-il)tiofen-3-il)etanol



benzoyl)sulfanil)pentanoico (0,300 g, 1 mmol); 3TOH (0,251 g, 1,1 mmol) y 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (11,13 mg, 0,091mmol) en 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se enfrió a 0 °C en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Se disolvió dicitohexilcarboxidiimida, DCC (0,171 g, 1,1 mmol) en 1,40 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionó gota a gota a la reacción bajo agitación. Luego de completar la adición de DCC, la reacción se agitó por otros cinco minutos a 0 °C y posteriormente se dejó agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. El sólido formado fue removido por filtración y el filtrado se lavó con una solución diluida de bicarbonato de sodio (20 ml) y agua (dos porciones de 20 ml) y finalmente secada sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. La solución fue filtrada y el solvente removido para dar como producto crudo un aceite rojo que fue purificado por cromatografía de columna en sílica gel usando 4:6 hexano/acetato de etilo como eluyente. El producto final se obtuvo como un sólido rojo (0,071 g, 12,8 % rendimiento). RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1,88 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 2,40–2,67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 3,10 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>, J = 6,0); 4,35 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>, J = 8); 6,99–7,38 (m, 7H terthiophene-H); 7,38–7,40 (d, 2H, J=7,8 m-ArH); 7,56 (t, 1H, p-ArH, J= 7,2); 7,85–7,90 (dd, o-ArH, 2H, J=8 Hz, J=4). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 24,11; 25,42; 28,41; 29,81; 33,37; 45,69; 64,46; 118,43; 123,87; 124,66; 125,91; 126,16; 126,47; 126,67; 127,69; 127,91; 128,65; 131,3; 133,10; 134,61; 134,68; 135,09; 135,97; 136,70; 171,38; 222,29. Análisis elemental calculado para C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>5</sub>: C, 58,56; H, 4,19; N, 2,53; O, 5,78; S, 28,95. Encontrado: C, 58,83; H, 4,36; N, 2,69; S, 28,65.

### **Síntesis de 2-(9H-Carbazol-9-il) etil metacrilato, M1 [24]**

Se adicionó una solución de cloruro de metacrililoilo (1,55 ml, 15 mmol) en THF seco (10 ml) a una solución a 0 °C de trietilamina (1,66 ml, 12 mmol) y 2-(9H-carbazol-9-il)etanol (2,11 g, 10 mmol) en THF seco (20 ml). La mezcla de reacción fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente. La sal de amonio fue removida por filtración y el solvente lo fue por evaporación. El residuo se extrajo con diclorometano y se purificó por cromatografía de columna en sílica gel usando éter de petróleo/acetato de etilo (5:1) como eluente, y posteriormente purificado por recristalización en etanol. Rendimiento: 50 % (1,58 g). RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 8,10 (d, 2H); 7,49 (m, 4H); 7,26 (m, 2H); 5,92 (s, 1H); 5,47 (s, 1H); 4,61 (t, 2H); 4,53 (t, 2H); 1,80 (s, 3H). Análisis elemental calculado para C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>: C, 77,40; H, 6,13; N, 5,01. Encontrado: C, 76,98; H, 6,84; N, 4,91.

### **Síntesis electroquímica de las películas poliméricas del CTA**

La formación de la película polimérica a través de los grupos tertiofeno del CTA se estudió usando la técnica de voltamperometría cíclica (CV). En una celda de tres electrodos, se usó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M (TBAPF<sub>6</sub>) como electrolito soporte y una solución del CTA 5 mM en THF seco, que se mezclaron para hacer un barrido del voltaje a una velocidad de escaneo de 50 mV/s desde 0 hasta 1,3 V (barrido cíclico) durante 10 ciclos contra Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino como contra electrodo. Las superficies de ITO y oro se usaron como electrodos de trabajo y como sustratos.

### **Procedimiento general para la polimerización iniciada desde la superficie**

En un experimento típico, se adicionaron 5,0 ml de MMA (4,72 g, 47,14 mmol); 52,21 mg (94,28 μmol) del CTA, 3,09 mg (18,85 μmol) del iniciador radicalario, AIBN y 3,0 ml de THF a un tubo schlenk de 50 ml y se llevaron a cabo tres ciclos de congelamiento y vacío para remover el gas disuelto. Posteriormente, el contenido fue agitado suavemente y purgado con nitrógeno de alta pureza durante una hora. Un segundo tubo schlenk fue llenado con nitrógeno y se introdujo la superficie conductora modificada con el CTA (ITO u oro) y posteriormente el contenido del primer tubo se adicionó vía cánula. El tubo fue cerrado con un septum y ubicado en un baño precalentado a 60 °C y la polimerización se llevó a

cabo durante ocho horas. El polímero no electrodepositado fue removido de la superficie usando extracción Soxhlet durante toda la noche a 60 °C en THF. El polímero libre obtenido de las soluciones de polimerización, fue precipitado usando un exceso (diez veces el volumen de la solución) de hexano. Este procedimiento se repitió hasta que no se observaron señales de monómero en el RMN-<sup>1</sup>H. El polímero resultante se secó al vacío a temperatura ambiente hasta que el peso se estabilizó y se determinó el peso molecular por GPC. El procedimiento para la síntesis del copolímero fue similar. Se usó una razón molar entre el PMMA y el PS de 1:1 basada en su unidad repetitiva empleando las superficies de ITO u oro modificadas con PMMA y el polímero libre obtenido de las soluciones se destinó para estimar la conversión del monómero y el peso molecular.

## Resultados y discusión

Recientemente, las técnicas de polimerización controladas (CLRP) han recibido gran atención debido a que permiten obtener películas poliméricas con propiedades y espesores controlados y brindan la posibilidad de sintetizar estructuras complejas [26]. Esas ventajas son una razón evidente para obtener los denominados “cepillos poliméricos” bien definidos. La polimerización RAFT ofrece muchas ventajas para sintetizar una variedad de arquitecturas, incluidas aquellas con monómeros hidrofílicos [27]. La inmovilización del CTA es la mejor manera de sintetizar cepillos poliméricos vía RAFT (hay gran cantidad de ejemplos en la literatura) y esta se lleva a cabo insertando una molécula iniciadora o agente RAFT para efectuar la polimerización desde la superficie (SIP). Los CTA en general, han sido inmovilizados por modificación de las superficies mediante reactivos Grignard, reacciones de condensación y por medio de grupos metoxisilanos para la deposición directa o la modificación de la superficie con un agente ATRP que posteriormente es modificado con un agente RAFT por una reacción de transferencia atómica [28]. En este trabajo, se reportó la síntesis de copolímeros dibloque y homopolímeros sobre superficies de oro e ITO mediante la inmovilización directa de un agente de transferencia y la aplicación de un potencial de oxidación (electropolimerización de las unidades de tiofeno), para posteriormente llevar a cabo las reacciones de polimerización RAFT.

El CTA empleado en este trabajo, se sintetizó de manera similar al reportado en el capítulo anterior, o sea, a través de una esterificación mediada

por carbodiimidas de un ácido carboxílico relativamente activo (CTA precursor) y un alcohol (basado en tertiofeno), el cual se preparó por un procedimiento previamente reportado (Esquema 17) [17] con un rendimiento del 90 %, cuya pureza fue verificada por su caracterización química (Figura 19). El CTA se preparó con un rendimiento del 12,8 % como se determinó a partir del RMN- $^1\text{H}$  (Figura 20), RMN- $^{13}\text{C}$  (Figura 21) y el análisis elemental, en el cual se verifica claramente su pureza. Este CTA se guardó en oscuridad a temperatura ambiente, hasta que se llevaron a cabo las reacciones de modificación de superficies.

### Síntesis de las superficies de oro modificadas con el CTA

La modificación de las superficies es ilustrada en el Esquema 18. El sustrato oro fue inicialmente limpiado con un limpiador de ion plasma (Plasmod, March) y luego se adicionó una solución del CTA en THF (5mM) al recipiente que contenía los tres electrodos. La polimerización

Esquema 17

Síntesis del agente de transferencia de cadena, CTA con un grupo tertiofeno

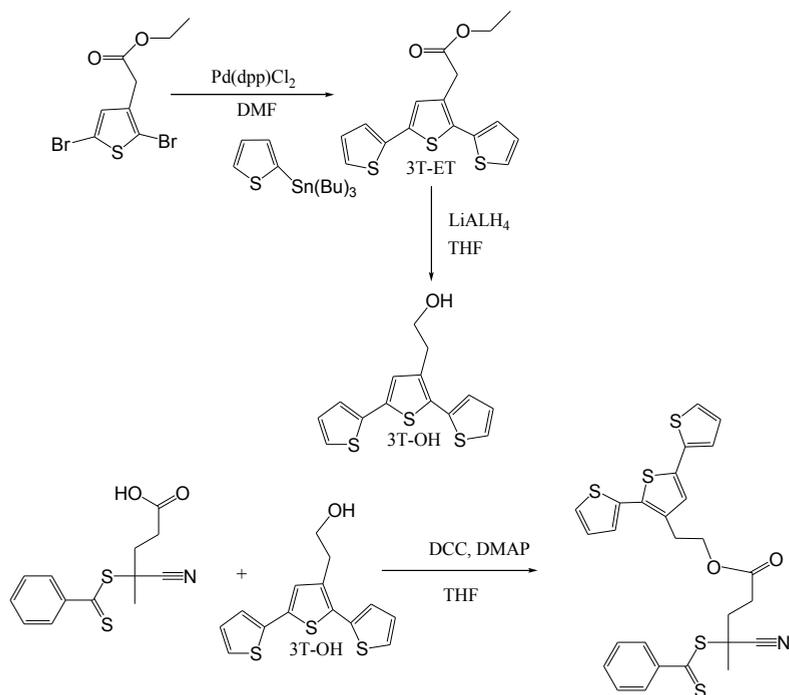


Figura 20

Espectro RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del 2-(tiofen-3-il)etil-4-ciano-4-(fenilcarbonotioilto) pentanoato-2-(2,5-di(tiofen-2-il)tiofen-3-il)etanol

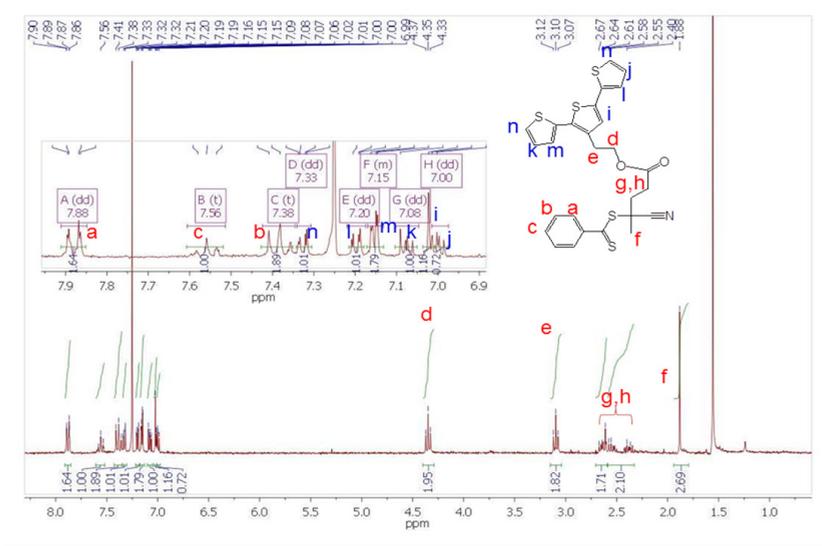
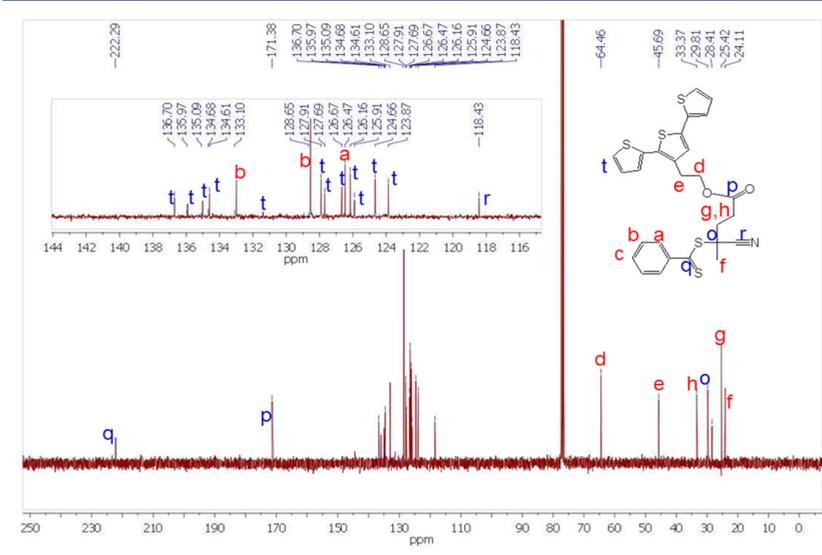
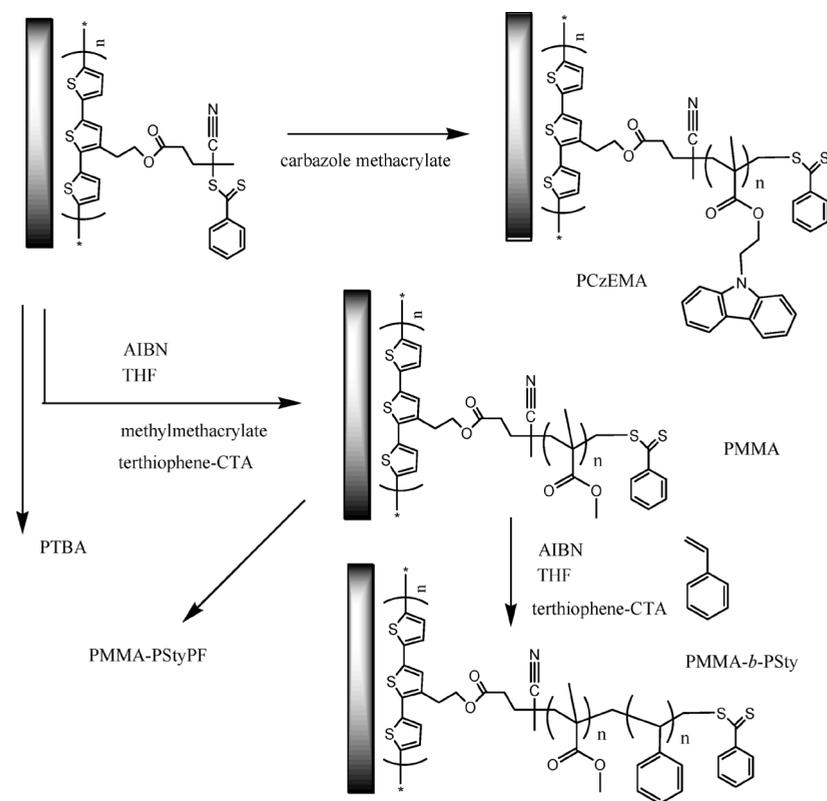


Figura 21

Espectro RMN-<sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub> del 2-(tiofen-3-il)etil-4-ciano-4-(fenilcarbonotioilto) pentanoato-2-(2,5-di(tiofen-2-il)tiofen-3-il)etanol



**Esquema 18**  
Preparación de los cepillos poliméricos mediante un CTA electrodepositado sobre la superficie



Fuente: adaptado de [121 cap. 1]

fue llevada a cabo barriendo el potencial desde 0 hasta 1300 mV frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl. Una vez se alcanzó el número de ciclos deseados, el sustrato fue removido y lavado con THF, acetona, cloruro de metileno y secado bajo nitrógeno. La modificación de la superficie con el agente RAFT fue confirmada por elipsometría, ángulo de contacto normal de agua, AFM y XPS, y se observó un incremento en el espesor de la superficie de  $2,43 \pm 0,83$  nm en promedio y una desviación estándar por toda la superficie menor a  $\pm 1$  nm. El ángulo de contacto después de la modificación fue de  $85,7 \pm 1,6^\circ$  en promedio, confirmando con ello que la superficie obtenida tuvo un alto carácter de homogeneidad. Se debe tener en cuenta que la desviación estándar está dentro de

lo esperado para una técnica con una baja reproducibilidad como lo es la electropolimerización ya que la nucleación de las partículas se da de manera aleatoria, lo que posteriormente produce oligómeros y agregados. Estos cuentan para la variación del espesor de la película; sin embargo, usando estas condiciones y un número pequeño de barridos es posible controlar la homogeneidad del proceso, de tal manera que se obtiene una desviación estándar pequeña. Finalmente, los resultados de los análisis de las energías de enlace del experimento XPS confirman la modificación efectiva de las superficies de oro.

### **Electropolimerización**

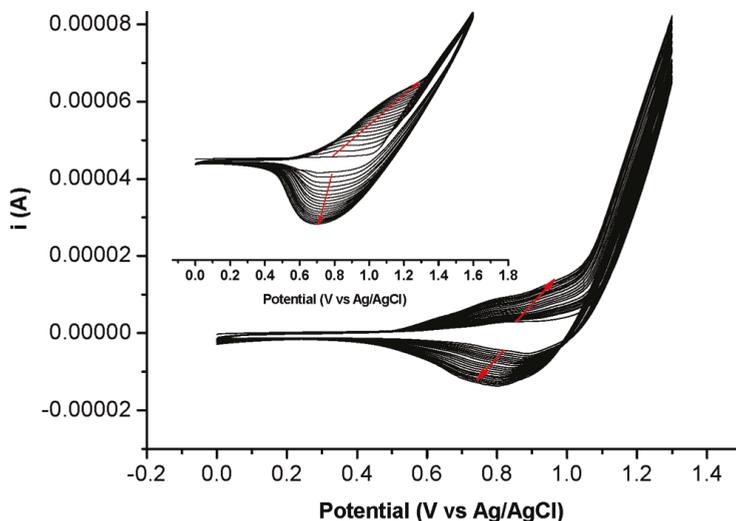
Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo como se describió en el acápite “Síntesis de los agentes de transferencia (CTA)”. En el Esquema 18 se puede visualizar el proceso de deposición del CTA sobre la superficie. En el pasado, el problema de usar altos potenciales de oxidación para electropolimerizar el tiofeno debido a la introducción de sustituyentes, se solucionó introduciendo una extensión en la conjugación del monómero a un dímero o un trímero, generando así una reducción del potencial de oxidación total [29]. Con el fin de aplicar este acercamiento, se decidió sintetizar unidades de tertiofeno, las cuales tienen tres unidades de tiofeno y dos de ellas puede ser polimerizadas. Por lo tanto favorecen una extensión en la conjugación a través de sus carbonos 5.

La electrodeposición del CTA se confirma con el estudio de la voltamperometría cíclica (Figura 22) por la presencia de un pico anódico a 0,86 V basado en el décimo ciclo que corresponde al proceso de oxidación de las unidades de tiofeno y genera un catión radical, el cual es posteriormente reducido tras la conjugación con otra unidad de tiofeno con un catión radical [30]. El pico de la oxidación se desplazó a valores mucho más altos al incrementarse el espesor de la película. Este desplazamiento se atribuye a las cinéticas de transferencia electrónica heterogéneas y a una disminución en la conductividad de la película [31]. El pico de reducción correspondiente a 0,76 V, sugirió el proceso de desdopaje del tiofeno, es decir, la reducción de las especies oxidadas de tiofeno [32].

El sustrato de vidrio–oro o vidrio–ITO se limpió inicialmente con un limpiador de plasma de iones (Plasmod, March). La electropolimerización se llevó a cabo en una celda de tres electrodos con una solución de tertiofeno–CTA en THF (5 mM) y 0,1 M TBAH. Esto se hizo potenciodinámicamente a 50 mV/s mediante el barrido del potencial de 0 a 1300

Figura 22

Voltamperometría cíclica del CTA de tertiofeno 5 mM en THF con 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub>. La polimerización se llevó a cabo con un barrido cíclico de potencial desde 0 hasta 1300 mV y luego hasta -1300 mV vs un electrodo de referencia de Ag/AgCl.



Fuente: Adaptado de [120, cap 1.]

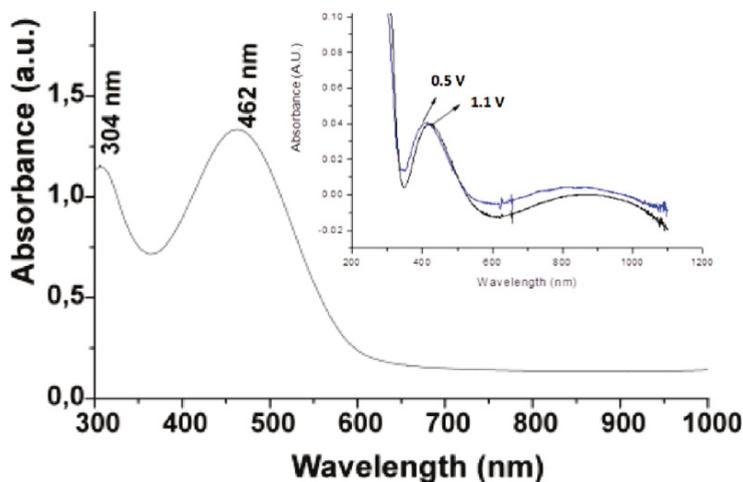
mV frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl y electrodo de Pt. Tan pronto comienza la oxidación en el primer ciclo, un aumento de la corriente después de 1,1 V se observa a causa de la deposición de polímero (Figura 22). En el barrido catódico se presenta una corriente negativa debido a la eliminación del anión del polímero; es decir, la reducción del politertiofeno de la forma conductora a la forma aislante. El ciclo de barrido de potencial fue continuo hasta diez ciclos y se observa que la corriente aumenta con cada ciclo; sin embargo, el inicio de la oxidación es eventualmente reducido a 0,5 V. Con las condiciones particulares utilizadas, se llegó con el tiempo a la formación de una película de polímero que puede ser reversible, entre el polímero neutro de color rojo y la forma oxidada, que es negra.

### Propiedades espectroscópicas

El espectro Uv-Vis del CTA-tertiofeno electrodepositado luego de aplicar un potencial de 1300 mV durante diez ciclos sobre una superficie de ITO, se puede observar en la Figura 23. El espectro de absorción de la

Figura 23

Espectro de Uv-vis de la película del CTA sobre ITO, depositado luego de la electropolimerización del CTA barriendo el potencial durante 10 ciclos en acetonitrilo.



Fuente: Adaptado de [120, cap 1.]

película obtenida se caracteriza por dos bandas centradas a 304 y 464 nm atribuidas a la transición  $\pi-\pi^*$  y a la absorción del politiofeno, respectivamente [33]. Con el incremento del voltaje, la banda centrada a 304 nm se desvanece y la película empieza a tomar una coloración verdosa. Con el incremento de la oxidación, aparece una banda centrada a 464 nm debido a la oxidación de la película polimérica entrecruzada. Es bien conocido que la banda surge debido a las transiciones desde la banda de valencia a la banda de conducción y del nivel enlazante polarónico a la banda  $\pi^*$  de conducción respectivamente [34].

Con la espectro electroquímica, un aumento del potencial de 0,5 y 1,0 V resultó en una disminución en el pico centrado a 464 nm así como la aparición de una banda hacia la zona del IR cenrano  $\sim 600-1000$  nm (Figura 23, recuadro). Es bien aceptado que este cambio de pico se da por la transición de la banda de valencia hacia la banda de conducción y al nivel de unión polarón o banda de conducción  $^*\pi$  del politiofeno bajo dopaje. Caspar *et al*, específicamente atribuyeron las bandas en esta región a bipolarones de tertiofeno, lo que sugiere que la estructura resonante quinoide del bipolaron sería estable y análogo al sitio de almacenamiento del politiofeno cargado. Debido a la adhesión relativamente pobre, una

vez que el polímero se forma se observaron en solución algunas cadenas poliméricas [120, cap. 1].

Para probar la efectividad del sistema obtenido por inmovilización del CTA directamente sobre superficies conductoras en la polimerización RAFT e inmovilizar así cadenas poliméricas directamente, se usaron diferentes monómeros como metil metacrilato (MMA), tert-butil acrilato y estireno. Para la polimerización RAFT de los monómeros, se usó una razón molar del monómero al CTA y al iniciador radicalario de 400:0,2:1; la reacción se llevó a cabo durante ocho horas a 60° C. Se adicionó CTA libre en solución y se obtuvo un polímero libre para estimar el peso molecular de las cadenas poliméricas ancladas sobre la superficie y determinar, además, la efectividad de estos agentes de transferencia para mediar y controlar la polimerización. Al finalizar la polimerización de MMA bajo las condiciones descritas, se obtuvo un peso molecular de 67,719  $\text{g mol}^{-1}$  y un PDI de 1,15, lo cual demuestra que la reacción de polimerización fue bastante controlada. La estructura del CTA se puede observar en el Esquema 17. Los resultados elipsométricos (Tabla 3) mostraron un incremento del espesor de la película polimérica desde 1,83 nm (espesor del sustrato de oro modificado con el CTA) hasta 28,2 nm, lo cual demuestra que la polimerización de MMA se llevó a cabo de manera exitosa. Las medidas del ángulo de contacto normal de agua (Tabla 3) mostraron que después de inmovilizar el CTA se obtenía un valor de 78° y luego de la polimerización RAFT se alcanzó un valor de 67°, característico para la funcionalización de superficies con PMMA. Fue importante además, demostrar la posibilidad de llevar a cabo la extensión o síntesis de un segundo bloque, ya que con este experimento se confirmó el carácter controlado de la polimerización, el grado de retención de los grupos activos (CTA) al final de la cadena polimérica y que el proceso realmente era un proceso RAFT convencional, pues la inclusión de un segundo bloque constituido por un monómero menos reactivo que el macromonómero, permitió llevar a cabo la polimerización sin inconveniente dado que la inclusión de un monómero tan reactivo como el macromonómero impediría la reacción de copolimerización (como en el caso de acrilatos). Con esto en mente, la reacción de polimerización entre MMA y estireno se hizo bajo las mismas condiciones descritas para la homopolimerización y usando una razón molar entre el CTA adicionado en solución y el monómero (estireno) de 400:0,2. Otros ejemplos de copolimerización –incluso con superficies aún más hidrofóbicas (estireno pentafluorado, SF<sub>5</sub>)– fueron obtenidas con el fin de demostrar la síntesis de copolímeros dibloque con estas superficies.

**Tabla 3**  
Espesor y ángulo de contacto normal de agua para los diferentes  
cepillos poliméricos obtenidos

Estructura superficial	$\Delta$ Espesor (nm) <sup>a</sup>	Datos del ángulo de contacto <sup>b</sup>	
		$\Theta$ izquierdo	$\Theta$ derecho
CTA tertiofeno electrodepositado	1,52	82,62	80,79
PMMA	25,5	67,79	69,15
PMMA- <i>b</i> -PFst	6,38	98,3	97,6
CTA tertiofeno electrodepositado	1,83	78,03	78,35
Poli(carbazol etil metacrilato) (PCzEMA)	20,39	67,36	66,98
CTA tertiofeno electrodepositado	3,42	81,75	81,65
PMMA	11,9	64,47	64,00
PMMA- <i>b</i> -PS	15,18	95,55	96,43
PS	7,2	95,63	95,76
Poli tert butil acrilato homopolímero	35,4	64,3	63,1
PMMA	38,65	68,9	67,7

<sup>a</sup> Los espesores fueron determinados por elipsometría y son un promedio de cinco lecturas a través de la muestra. El error de las muestras medidas estuvo dentro de  $\pm 1$  nm.

<sup>b</sup> Las medidas de ángulo de contacto se tomaron a través de toda la muestra y son un promedio de cinco medidas. La desviación estándar fue menor a  $3^\circ$

En la Tabla 4 se pueden observar las características y las condiciones de reacción de las diversas polimerizaciones llevadas a cabo.

### *Estudios de morfología*

De acuerdo con la aplicación (películas ultrafinas, por ejemplo), se debe determinar la rugosidad de las películas. El crecimiento de estas y los cambios en la morfología se investigaron por AFM usando un modo de no contacto Mac (Figura 24). Como se describió previamente, las películas fueron depositadas usando soluciones de polímero 5 mM en THF y aplicando un potencial de oxidación durante diez ciclos; se estudiaron por voltamperometría cíclica. La Figura 24a muestra la morfología del polímero obtenido luego de la reacción electroquímica del CTA. La pe-

**Tabla 4**  
Pesos moleculares promedio y propiedades de las polimerización  
en solución determinadas por GPC

Polímero	$M_n$ (g/mol) teórico	$M_n$ (g/mol) expt.	PDI
PMMA <sup>a</sup>	35548	37835	1,14
PMMA- <i>b</i> -PS <sup>b</sup>	N.D.	57625	1,25
PCzEMA <sup>c</sup>	67928	67519	1,15
PMMA	36289	38986	1,18
PMMA- <i>b</i> -P(PFSt) <sup>d</sup>	N.D.	48920	1,35
PMMA- <i>b</i> -PS	N.D.	43457	1,23
PSy homo <sup>e</sup>	10329	10120	1,10
PTBA homo <sup>f</sup>	41568	45589	1,24
PMMA homo <sup>g</sup>	36697	36720	1,12

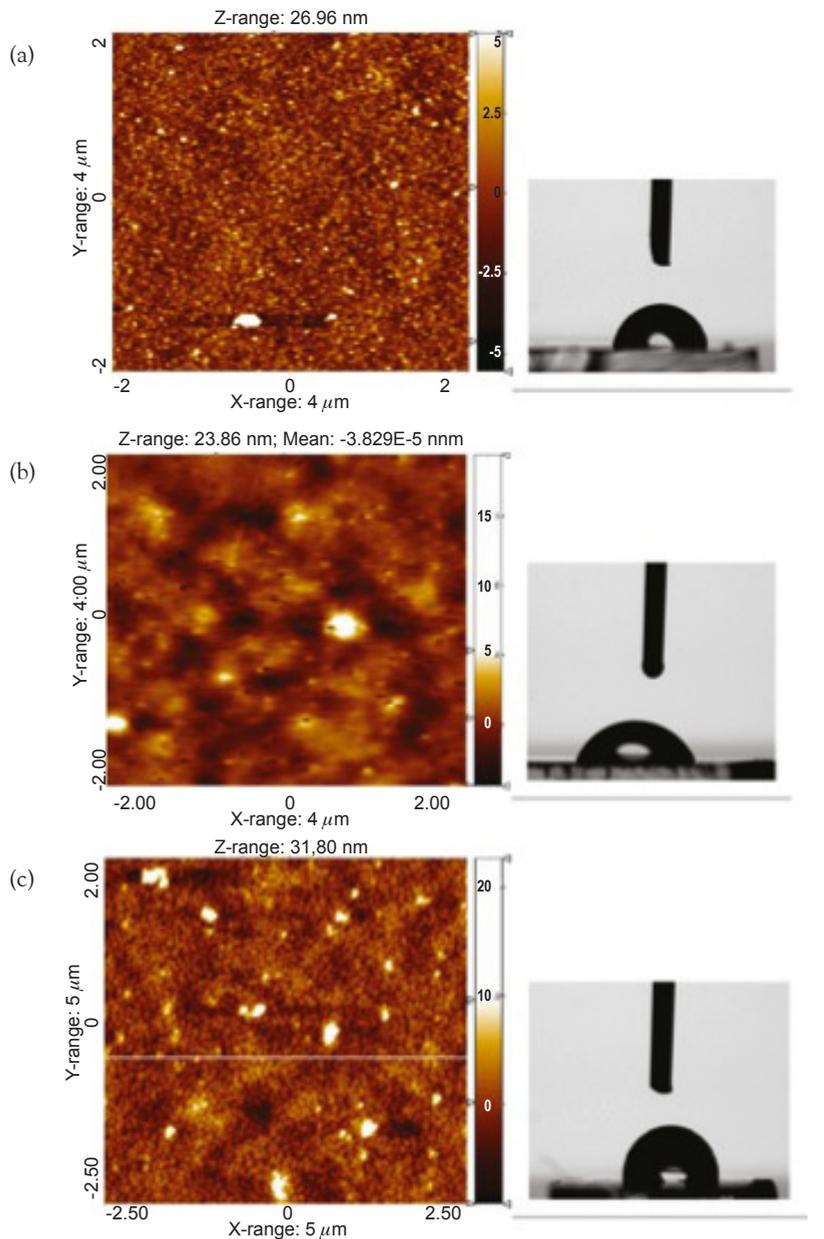
<sup>a</sup>PMMA sintetizado usando una razón molar MMA:CTA de 400:1, y una de CTA: iniciador (AIBN) de 5:1; ocho horas de reacción, en THF a 60 °C; <sup>b</sup> sintetizado usando una razón molar St: CTA de 400:1 y una de CTA: iniciador (AIBN) de 5:1; doce horas de reacción, en THF a 60 °C; <sup>c</sup> sintetizado usando una razón molar CzEMA: CTA de 400:1 y una de CTA: iniciador (AIBN) de 5:1; veintidós horas de reacción, en THF a 60 °C; <sup>d</sup> sintetizado usando una razón molar PFSt: CTA de 500:1 y una de CTA: iniciador (AIBN) de 5:1; veinticuatro horas de reacción, en THF a 60 °C; <sup>e</sup> sintetizado usando una razón molar St: CTA de 400:1, y una de CTA: iniciador (AIBN) de 5:1; doce horas de reacción, en THF a 60 °C; <sup>f</sup> sintetizado usando una razón molar TBA:CTA de 250:1 y una de CTA: iniciador (AIBN) de 10:1; catorce horas de reacción, en THF a 60 °C; <sup>g</sup> sintetizado usando una razón molar MMA:CTA de 400:1, y una de CTA: iniciador (AIBN) de 5:1; ocho horas de reacción, en THF a 60 °C

lícula adquirida mostraba una morfología uniforme a través del sustrato, con dominios esféricos globulares pequeños. La altura promedio fue  $26,9 \pm 2,12$  nm y el ángulo de contacto normal de 83°, lo cual indica un leve carácter hidrofóbico.

Luego de la síntesis de PMMA (Figura 24b), se puede notar una morfología algo alargada e irregular debido probablemente al efecto de los solventes que se usaron para el lavado de las superficies. La morfología muestra un buen recubrimiento de la superficie, lo cual se confirma por el bajo valor de la desviación estándar de la elipsometría, de lo cual se deduce que la inmovilización de cadenas poliméricas de PMMA es favorable en

Figura 24

Imágenes de AFM y ángulos de contacto de: (a) oro-modificado con el CTA luego de la electropolimerización; (b) luego de la síntesis de PMMA vía RAFT; (c) luego de la síntesis del copolímero dibloque PMMA-*b*-PS, respectivamente.



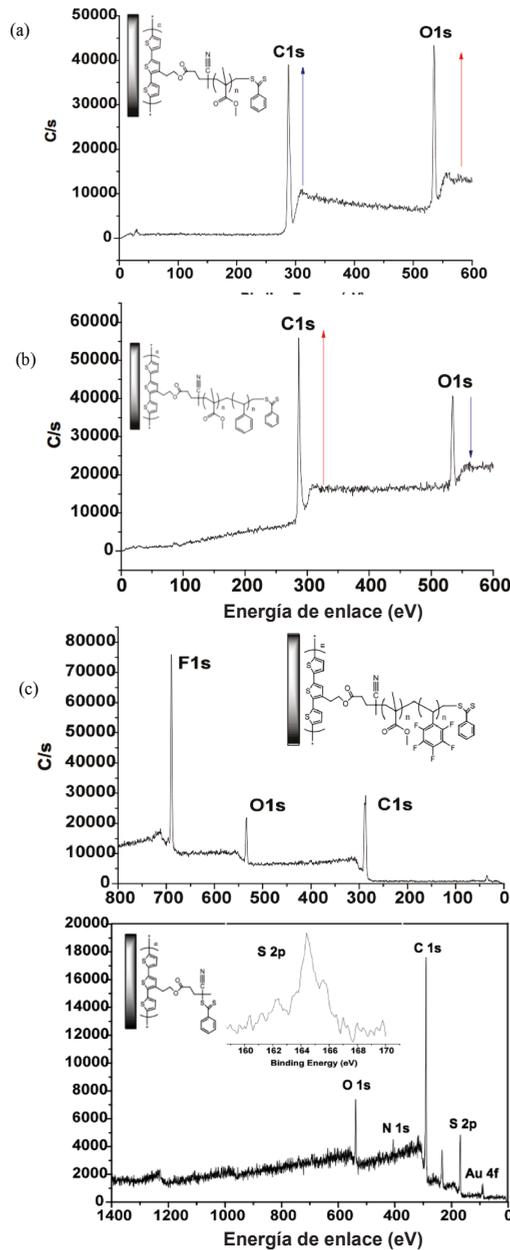
las condiciones estudiadas. Interesa igualmente, el hecho de que el rango del eje Z se incrementa alrededor de 23,8 nm luego de la reacción de inmovilización del PMMA, cuyo valor es cercano a las medidas elipsométricas que indicaron un aumento de 23 nm; sin embargo, la desviación se debe al hecho que el rango Z no es una medida absoluta del espesor de la película y que podría incluir también la superficie de oro. En la Figura 24 se puede observar claramente el cambio del ángulo de contacto de las superficies luego de las reacciones de inmovilización del CTA y de las cadenas poliméricas. En principio, la inmovilización del CTA mostró una superficie con un ángulo entre 78° y 81°, lo cual indica un leve carácter hidrofóbico; después de la inmovilización del PMMA, el carácter de la superficie se torna más hidrofílico (63°). Luego de la obtención del copolímero dibloque PMMA-*b*-PS, el carácter hidrofóbico se incrementó y el ángulo tuvo un valor de 95°. La Figura 24c muestra la morfología del copolímero dibloque (PMMA-*b*-PS) luego de ser lavado extensivamente con diferentes solventes y una extracción Soxhlet con THF. Su morfología resalta agregados tipo barra y se nota claramente una separación de fases típica de copolímeros dibloque (altura promedio:  $31,80 \pm 2,37$  nm), lo cual indica un incremento de 9 nm aproximadamente en concordancia con el incremento medido elipsométricamente de 6,6 nm luego de la síntesis del copolímero dibloque.

### Estudios de XPS

Un mecanismo RAFT exitoso requiere que todas las cadenas poliméricas comiencen al mismo tiempo por lo cual la inmovilización del CTA se convierte en la mejor opción para este fin, pues se logra buen control sobre el espesor de la película, el carácter hidrofóbico y la morfología. Para caracterizar la inmovilización del agente RAFT y la síntesis de los copolímeros dibloque, se usó la técnica de XPS para seguir los porcentajes atómicos paso a paso. En la Figura 25 se puede apreciar el espectro de XPS de las diferentes etapas de síntesis del copolímero dibloque PMMA-*b*-PS desde el anclamiento del agente RAFT a través de su grupo tertiofeno. Los porcentajes atómicos obtenidos (Tabla 5) muestran una excelente correlación con los porcentajes teóricos. Hay una pequeña variación para la detección de azufre que puede deberse a dos factores. En primer lugar, el azufre puede estar soportando un efecto de apantallamiento por parte de las cadenas poliméricas, pues la longitud de estas en comparación con la del azufre es muy grande y evita que los rayos X que penetran en la superficie los detecten. En segundo lugar, la mayoría del azufre de la

Figura 25

Espectro de XPS para: (a) PMMA; (b) PMMA-*b*-PS copolímero dibloque; (c) PMMA-*b*-PFSt copolímero dibloque; (d) agente RAFT o CTA, respectivamente.



**Tabla 5**  
Porcentajes atómicos de los sustratos modificados obtenidos a partir de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Estructura superficial	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p	F 1s
CTA	57,6	7,8	4,4	4,2	N.A.
PMMA	72,3	24,6	<0,1	0,3	N.A.
PS	85,1	14,4	<0,1	0,4	N.A.
PTBA	62,4	29,4	5,3	1,5	N.A.
PMMA- <i>b</i> -PS	83,3	15,3	0,8	0,25	N.A.
PMMA- <i>b</i> -PFSt	60,9	9,9	<0,1	<0,1	27,8

**Tabla 6**  
Porcentajes atómicos teóricos de los sustratos modificados

Estructura superficial	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p	F 1s
CTA	58,56	5,78	2,53	28,95	N.A.
PMMA	64,58	24,58	<0,1	0,3	N.A.
PSy	89,49	N.A.	<0,1	<0,1	N.A.
PTBA	68,31	20,22	5,3	1,5	N.A.
PMMA- <i>b</i> -PS	76,88	13,66	<0,1	<0,1	N.A.
PMMA- <i>b</i> -PFSt	55,56	9,87	<0,1	<0,1	29,29

molécula de CTA proviene del grupo tertiofeno que se une a la superficie y que es apantallado por el resto de la molécula, lo cual genera dificultad para su detección. Es interesante observar luego de la síntesis de PMMA, que el porcentaje atómico de C 1s se incrementó de 57,6 hasta 72,3 y la banda O 1s de 7,8 hasta 24,6, en tanto que los porcentajes del N 1s y S 2p disminuyeron de 4,4 y 4,3 a menos de 0,5 respectivamente, dado que esos elementos no están en las cadenas poliméricas del PMMA. En la Tabla 5 y la Figura 25 se puede observar un incremento de la banda de C 1s desde 72,3 hasta 83,3 y una disminución de la banda O 1s desde 24,6 hasta 15,3 luego de la síntesis del copolímero dibloque PMMA-*b*-PS. Es interesante observar en la síntesis del copolímero dibloque de PMMA-*b*-PFSt la banda

debida al F1s, la cual es intensa e indica la presencia de este bloque en el copolímero. El error a través de toda la muestra es menor del  $\pm 0,1 \%$ , confirmando así la eficiencia de las superficies de oro modificadas con el agente RAFT para sintetizar cepillos poliméricos de una manera controlada y homogénea.

## Conclusiones

La electrodeposición anódica de una gente de transferencia RAFT con un grupo tertiofeno, se demostró de manera efectiva aplicando potenciales de oxidación relativamente bajos. El método es versátil para diferentes tipos de monómeros y condiciones de reacción como metacrilatos (PC-zEMA, PMMA), acrilatos (PTBA) y estirénicos (PS, PFPS). Las superficies modificadas con los macro CTA demostraron ser útiles para la síntesis de un segundo bloque, como habitualmente ocurre para un proceso RAFT bien controlado. La síntesis de los copolímeros bloque se llevó a cabo de acuerdo con lo esperado para un proceso RAFT bien controlado, pues cuando se intentó sintetizar copolímeros bloque con un macro CTA menos reactivo que el segundo bloque, la reacción no funcionó. La síntesis de los copolímeros dibloque se demostró por el incremento en el espesor de las películas y los cambios en el ángulo de contacto y en la intensidad de los picos debidos a las bandas de energías asociadas a los diferentes átomos. Los polímeros libres en solución se utilizaron para estimar el peso molecular y el tamaño de las cadenas poliméricas ancladas a las superficies, confirmando con ello el carácter controlado de la reacción. Los estudios de AFM de las superficies modificadas, mostraron interesantes cambios en la morfología, como en el caso del copolímero bloque PMMA-b-PS en el cual se evidenció la formación de una estructura tipo laminar con separación de fase debido a la diferencia en afinidad con respecto a la superficie.

## Bibliografía

1. Levinson, W. A.; Arnold, A.; Dehodgins, O. *Polym. Eng. Sci.* 1993, 33, 980.
2. Roberts, G. *Langmuir Blodgett Films*; Plenum Press: New York, 1990.
3. Decher, G. *Science* 1997, 277, 1232.

4. (a) Prucker, O.; Ruhe, J. *Langmuir* 1998, 14, 6893 (b) Husseman, M.; Malmstrom, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* 1999, 32, 1424. (c) Zhao, B.; Brittain, W. J. *Macromolecules* 2000, 33, 342–348. (d) Jordan, R.; Kang, J. F.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1016. (e) Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 243.
5. (a) Li, Y.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S. *Macromolecules* 2002, 35, 6900–6906. (b) Fukukawa, K.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. *Macromolecules* 2004, 37, 8256–8261. (c) Katz, H. E. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4748–4756. (d) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37, 402–428. (e) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* 1999, 397, 121–127.
6. Wang, X.; Kim, Y.-G.; Drew, C.; Ku, B.-C.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. *Nano Lett.* 2004, 4 (2), 331–334.
7. Tong, H.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Macromolecules* 2003, 36 (8), 2584–2586.
8. Murphy, C. B.; Zhang, Y.; Troxler, T.; Ferry, V.; Martin, J. J.; Jones, W. E., Jr. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108 (5), 1537–1543.
9. Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; Ruhe, J. *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*; Wiley-VCH: New York, 2004.
10. (a) de Soler-Illia, G. J.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093–4138. (b) Kickelbick, G. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 83–114. (c) Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Soft Matter* 2006, 2, 386–396.
11. Boyes, S. G.; Granville, A. M.; Baum, M.; Akgun, B.; Mirous, B. K.; Brittain, W. J. *Surf. Sci.* 2004, 570, 1–12.
12. Zhao, Y.; Perrier, S. *Macromolecules* 2006, 39, 8603–8608.
13. Rowe-Konopacki, M.; Boyes, S. *Macromolecules* 2007, 40, 879–888.

14. (a) McCullough, R. D.; Ewbank, P. C.; Loewe, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 633–634. (b) Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules* 2002, 35, 8413–8417. (c) Ballav, N.; Biswas, M. *Synth. Met.* 2003, 132, 213–218.
15. (a) Witker, D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* 2005, 38, 7636–7644. (b) Gaupp, C. L.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* 2003, 36, 6305–6315.
16. (a) Jang, S.-Y.; Sotzing, G. A. *Macromolecules* 2004, 37, 4351–4359. (b) Zotti, G.; Marin, R. A.; Gallazzi, M. C. *Chem. Mater.* 1997, 9 (12), 2945–2950. (c) Jang, S.-Y.; Sotzing, G. A.; Marquez, M. *Macromolecules* 2002, 35 (19), 7293–7300. (d) DiCesare, N.; Belletete, M.; Marrano, C.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103 (7), 795–802.
17. Taranekar, P.; Baba, A.; Fulghum, T.; Advincula, R. *Macromolecules* 2005, 38, 3679–3687.
18. (a) Inaoka, S.; Roitman, D.; Advincula, R. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 2000, 41 (1), 808. (b) Advincula, R.; Inaoka, S.; Roitman, D.; Frank, C.; Knoll, W.; Baba, A.; Kaneko, F. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2000, 558, 415.
19. (a) Taranekar, P.; Fan, X.; Advincula, R. *Langmuir* 2002, 18, 7943–7952. (b) Xia, C.; Fan, X.; Park, M.; Advincula, R. *Langmuir* 2001, 17, 7893–7898. (c) Deng, S.; Advincula, R. *Chem. Mater.* 2002, 14 (10), 4073–4080.
20. (a) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379–410. (b) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 5347–5393. (c) Favier, A.; Charreyre, M. T. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 653–692.
21. Yassar, A.; Moustrou, C.; Youssoufi, H. K.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Garnier, F. *Macromolecules* 1995, 28, 4548–4553.
22. Du, F. S.; Li, Z. C.; Hong, W.; Gao, Q. Y.; Li, F. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 679.
23. (a) Ambrose, J. F.; Carpenter, L. L.; Nelson, R. F. *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.* 1975, 122, 7, 876–880. (b) Mengoli,

- G.; Musiani, M.; Schreck, B.; Zecchin, S. J. *Electroanal. Chem.* 1988, 246, 73–86.
24. Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 677–710. (c) Senaratne, W.; Andruzzi, L.; Ober, C. K. *Biomacromolecules* 2005, 6, 2427–2448.
25. (a) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd fully revised ed.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2006. (b) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley–Interscience: New York, 2002.
26. (a) Roy, D.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Macromolecules* 2005, 38, 10363–10372. (b) Skaff, H.; Emrick, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 5383–5386. (c) Pirri, G.; Chiari, M.; Damin, F.; Meo, A. *Anal. Chem.* 2006, 78, 3118–3124. (d) Hong, C.; You, Y.; Pan, C. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2247–2254. (e) Baum, M.; Brittain, W. J. *Macromolecules* 2002, 35, 610–615. (f) Stenzel, M. H.; Zhang, L.; Huck, W. T. S. *Macromol. Rapid Commun* 2006, 27, 1121–1126. (g) Barner, L.; Li, C.; Hao, X.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 5067–5076. (h) Yoshikawa, C.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Yamamoto, K.; Kishida, A. *Macromolecules* 2005, 38, 4604–4610. (i) Yu, W. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 5194–5202. (j) Zhai, G.; Yu, W. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Huang, C. C.; Liaw, D. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1673–1680. (k) Yu, W. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Langmuir* 2005, 21, 450–456. (l) Takolpuckdee, P.; Mars, C. A.; Perrier, S. *Org. Lett.* 2005, 7, 3449–3452. (m) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A. *Macromolecules* 2005, 38, 6770–6774. (n) Peng, Q.; Lai, D. M. Y.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Macromolecules* 2006, 39, 5577–5582. (o) Li, C.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* 2005, 38, 5929–5936. (p) Hong, C.; You, Y.; Pan, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 2419–2427. (q) Hong, C.; You, Y.; Pan, C. *Polymer* 2006, 47, 4300–4309. (r) Xu, G.; Wu, W.; Wang, Y.; Pang, W.; Zhu, Q.; Wang, P.; You, Y. *Polymer* 2006, 47, 5909–5918. (s) Li, C.; Han, J.; Ryu, C. Y.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* 2006, 39, 3175–3183. (t) Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Tenhu, H. *Langmuir* 2003, 19, 3499–3504. (u) Rowe–Konopacki, M.; Boyes, S. *Macromolecules* 2007, 40, 879–888.

27. (a) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 882–889. (b) Geissler, U.; Hallensleben, M. L.; Rhode, N. *Synth. Met.* 1997, 84, 173–174. (c) Curtis, M. D.; McClain, M. D. *Chem. Mater.* 1996, 8, 936–944.
28. Schrebler, R.; Grez, P.; Cury, P.; Veas, C.; Merino, M.; Gómez, H.; Córdova, R.; del Valle, M. A. *J. Electroanal. Chem.* 1997, 430, 77.
29. (a) Ferraris, J. P.; Haillon, T. R. *Polymer* 1989, 30, 1319. (b) Yassar, A.; Garnier, F. *Macromolecules* 1989, 22, 804. (c) Wei, Y.; Chan, C. C.; Tian, J.; Jang, G. W.; Hseuh, K. F. *Chem. Mater.* 1991, 3, 888.
30. Berlin, A. In *Electrical and optical polymer systems – fundamentals, methods, and applications*; Wise, D. L., Wnek, G. E., Trantolo, D. J., Cooper, T. M., Gresser, J. D., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1993; p 47.
31. Jang, S.-Y.; Sotzing, G. *Macromolecules* 2002, 35, 7293–7300.
32. (a) Kessel, R.; Schultz, W. J. *Surf. Interface Anal.* 1990, 16, 401–406. (b) Varghese, M. M.; Basu, T.; Malhotra, B. D. *Mater. Sci. Eng.C* 1995, 3, 215–218.
33. Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 677–710.
34. Roy, D.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Macromolecules* 2005, 38, 10363–10372.

## CAPÍTULO 4

Anclamiento de un monómero metacrílico con un dendrímero periférico de carbazol y su uso en la síntesis de polímeros anclados a la superficie mediante la técnica RAFT *grafting through*



## Introducción

Los recubrimientos poliméricos sobre las superficies de diferentes materiales pueden modificar las propiedades superficiales dramáticamente o prevenir el daño, ya que controlan su interacción con el medio ambiente. Esto se ha conocido desde las primeras civilizaciones y actualmente la industria del recubrimiento es un negocio multibillonario y una contribución importante a la economía mundial. Sus aplicaciones van desde la simple decoración y protección hasta los recubrimientos funcionales en una amplia variedad de áreas de alta tecnología [1]: chips para computadores [2], manufactura de discos duros [3] y aplicaciones biomédicas y aeronáuticas [4, 5]. Por otra parte, se han desarrollado diversas técnicas para la fabricación de recubrimientos protectores entre las cuales se destaca la polimerización iniciada desde la superficie [6, 7] y basada en el crecimiento de moléculas poliméricas sobre la superficie de un sustrato a través del enlace covalente de las moléculas poliméricas al sustrato. Este enlazamiento irreversible le permite una buena estabilidad por largos períodos incluso en condiciones adversas [2]. Otra técnica directa para el anclamiento de polímeros a las superficies es la reacción de polimerización en la solución en presencia de un sustrato susceptible al ataque radicalario, lo cual facilita el enlazamiento de los radicales en crecimiento en la solución [8, 9–12]. En tal reacción de polimerización, los monómeros anclados a la superficie son incorporados dentro de cadenas poliméricas en crecimiento de la misma forma que sus pares en solución. Sin embargo, el polímero es anclado firmemente a la superficie luego de que una o más moléculas monoméricas son activadas por el radical polimérico en solución. Una limitación de la técnica radica en que el sustrato se debe introducir en el medio de polimerización, pero si ello no representa un problema sería una de las técnicas más simples para generar capas poliméricas ancladas a la superficie dado que no hay necesidad de sintetizar polímeros funcionalizados con un grupo enlazante [1].

Con los años ha aumentado el interés por fabricar materiales funcionales tales como recubrimientos para aparatos ópticos [13], implantes biomédicos [14], sensores [15] y semiconductores electrónicos [16]. La forma convencional de producir esas películas delgadas es usar técnicas simples y directas tales como *spin-coating* [17], *dip-coating* [1], capa por capa [18] y evaporación de gota [1] debido a la necesidad de controlar la su aplicación en dimensiones cada vez menores y sin margen de error. Sin embargo, en condiciones desfavorables las películas poliméricas se desorben fácilmente o delaminan de la superficie. Por esa razón, nos enfocamos en los polímeros anclados covalentemente a la superficie con la metodología de anclamiento *grafting through* para evitar lo anterior.

La electropolimerización de monómeros heteroaromáticos para la formación de películas conjugadas se ha documentado bastante [19–22]. El estudio de monómeros electropolimerizables como el carbazol es de alto interés, ya que los mecanismos de polimerización son únicos y con propiedades electrocromáticas interesantes [23]. Se han aplicado extensivamente policarbazoles o polímeros anclados con carbazol (Cbz) como grupos colgantes en la fabricación de aparatos electroluminiscentes [24–26], materiales fotorefractivos [27, 28] y dendrímeros, que contienen unidades de carbazol para un sinnúmero de aplicaciones [32–36]. En todas, el principal uso de los polímeros derivados de carbazol para funciones electro-ópticas implica un transporte eficiente de huecos, buenas propiedades de procesamiento en solución y alta estabilidad química [37–40]. Materiales conductores electrónicos basados en polímeros orgánicos  $\pi$ -conjugados [41] han sido investigados por mucho tiempo [42], aunque las aplicaciones en nanoelectrónica son más recientes [43]. Algunos estudios previos han reportado las propiedades de los polímeros conjugados y los dendrímeros como nanoobjetos [44]. Si se utiliza el acercamiento del polímero precursor, grupos funcionales electroactivos como grupos laterales en condiciones de oxidación química/electroquímica forman redes poliméricas conjugadas (CPN) [45, 46]. Diferentes grupos funcionales electroactivos se han anclado a esqueletos poliméricos conjugados y no conjugados seguido por entrecruzamiento [34, 35, 37, 47, 48]. La formación de CPN también ha sido aplicada a precursores dendriméricos formando así nanoobjetos con formas conjugadas persistentes [49–52].

En este estudio se llevó a cabo la electrodeposición de un monómero dendrimérico de carbazol metacrílico (G1CzMA) sobre superficies conductoras de oro e ITO para anclar polímeros sobre dichas superficies

usando su grupo oxidable (carbazol) a través de un potencial anódico. Posteriormente, se hizo la polimerización RAFT de metil metacrilato (MMA) en solución con el fin de anclar algunas moléculas a la superficie. Las películas poliméricas se caracterizaron totalmente por espectroscopía UV-vis, elipsometría, XPS ángulo de contacto normal. La técnica de voltamperometría cíclica (CV) se empleó para estudiar el comportamiento electroquímico y la deposición de la película sobre la superficie de oro. Las películas depositadas electroquímicamente y los cepillos poliméricos sintetizados se estudiaron por la técnica de AFM en el modo *tapping*.

## Sección experimental

### Material es

El carbazol fue recristalizado de metanol. Los demás reactivos y solventes se purificaron como se reportó previamente en el capítulo 2.

### Caracterización

Los instrumentos y las técnicas de caracterización corresponden a las mencionadas en el capítulo 2. En todas las medidas el electrodo de referencia fue Ag/AgCl, el cátodo una antena de platino. Como electrodos de trabajo se usaron sustratos de oro o ITO, pretratados de acuerdo con los métodos de la literatura [55, 56]. La microscopía de fuerza atómica de imagen (AFM) se llevó a cabo en condiciones ambientales con sistema PicoSPM II (*PicoPlus, Molecular Imaging*) en el modo AC magnético (modo MAC); la técnica de elipsometría se usó para determinar el espesor de las multicapas poliméricas [57]. Todas las medidas se hicieron usando un elipsómetro Null y operando un analizador de muestra en modo compensador-polarizador (Multiskop, Optrel Berlin). Como fuente de luz, se aplicó un láser de He-Ne ( $\lambda=632,8$  nm) y el ángulo de incidencia se fijó en  $70^\circ$ . Se usó un modelo de multicapa para calcular los espesores de las multicapas a partir de las mediciones experimentales de los ángulos elipsométricos  $\Delta$  y  $\psi$ . Se tomó un índice de refracción de 1,50 para los polímeros, excepto para poliestireno y polimetil metacrilato (PMMA) para los cuales se usaron valores de 1,59 y 1,49, respectivamente [58].

## Procedimientos sintéticos

### Síntesis de 9-(4-Bromobutil)-9H-carbazol [CBZ-Br] (Esquema 19)

La síntesis de 9-(4-bromobutil)-9H-carbazol se llevó a cabo mediante un método modificado reportado por Shen *et al* [53]. Se agitó una mezcla de 10,32 g (61,72 mmol) de carbazol en tolueno (100 ml) conteniendo 1,4-dibromobutano (118,2 g, 547,4 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio (TBAB, 2 g) a 45 °C por tres horas durante toda la noche. Luego, la capa acuosa fue removida y lavada tres veces con agua y solución saturada de cloruro de sodio y la capa orgánica se deshidrató con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El solvente orgánico se evaporó al igual que el 1,4-dibromobutano que no reaccionó por destilación al vacío. El residuo se recrystalizó de etanol para dar 16,7 g (89,5%) del producto. La caracterización fue consistente con la literatura.

### Síntesis de 3,5-Bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi)benzoato de metilo [G1-COOR] (Esquema 19)

En un procedimiento modificado reportado en la literatura por Bo *et al*, [54], se agitó una mezcla de 15,22 g (50,37 mmol) de CBZ-Br, 21,0 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3,94 g (23,4 mmol) de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo, 500 ml de acetona y 45 mg de éter 18-corona-6 y calentada a reflujo en atmósfera de nitrógeno por 72 horas. La acetona se evaporó al vacío y el residuo se dividió entre agua (400 ml) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (500 ml). La capa orgánica se separó y la capa acuosa se extrajo tres veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 ml). Finalmente, la orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y luego de la remoción del solvente el residuo se recrystalizó en acetato de etilo para dar un producto sólido blanco con 70 % de rendimiento. Los datos de caracterización fueron consistentes con los reportados en la literatura.

### Método general de reducción de esteres aromáticos a alcoholes bencílicos con hidruro de aluminio y litio (LAH)

El éster aromático fue adicionado gota a gota a una suspensión de LAH en THF y enfriado a 0 °C con un baño de hielo. La suspensión se calentó a temperatura ambiente y se agitó hasta completar la reacción, como lo indicó la cromatografía de capa delgada (CCD). La reacción se detuvo adicionando agua y el THF se evaporó a presión reducida en un rotaevaporador. La capa resultante se llevó a pH neutro con la adición de solución de HCl 2N y extraída con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las capas orgánicas fueron combinadas, lavadas con agua, secadas sobre sulfato de sodio anhidro,

filtradas y concentradas a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía de columna con sílica gel usando como eluyente una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano/acetato de etilo 20/4/1.

### **Síntesis de 3,5-Bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi)fenil)metanol [G1-OH] (Esquema 19)**

Siguiendo el método general de síntesis descrito arriba, la reacción de 1,0 g (23,3 mmol) LAH en 300 ml de THF con una solución de 9,5 g (15,5 mmol) de G1-COOR en 400 ml de THF dio un sólido blanco en 90 % de rendimiento. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8,10 (d, 4H,  $J=7,5$  Hz); 7,53–7,42 (m, 8H); 7,25–7,22 (m, 4H); 6,45 (d, 2H,  $J=2,1$  Hz); 6,28 (t, 1H,  $J=2,1$  Hz); 4,59 (s, 2H); 4,39 (t, 4H,  $J=6,9$  Hz); 3,91 (t, 4H,  $J=6,2$  Hz); 2,02–2,12 (m, 4H); 1,87–1,78 (m, 4H); RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 160,26; 144,33; 140,38; 128,4; 125,7; 122,89; 120,44; 118,89; 108,69; 105,19; 100,57; 67,58; 65,34; 42,75; 27,02; 25,91. Anal. Calcd: C, 80,38; H, 6,57; N, 4,81. Encontrado: C, 80,12; H, 6,44; N, 4,95.

### **Síntesis de metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi)encilo (Esquema 19, Figuras 26 a 33)**

Una solución de cloruro de metacrilato (0,953 ml, 9,8 mmol) en DCM seco (10 ml) fue adicionada lentamente a una solución de trietilamina (1,39 ml, 10 mmol) y [3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi)fenil]metanol (2,11 g, 10 mmol) en THF seco (10 ml). La mezcla de reacción fue agitada durante toda la noche a temperatura ambiente. La sal de amonio fue removida por filtración y el solvente por evaporación a presión reducida. El residuo se extrajo con diclorometano y purificado por cromatografía de columna con sílica gel usando una mezcla de diclorometano/hexano (4:1) como eluyente. Rendimiento: 50 % (1,58 g), RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8,11 (d, 4H,  $J=7,8$  Hz); 7,45–7,39 (m, 8H); 7,25–7,19 (m, 4H); 6,45 (d, 2H,  $J=2,4$  Hz); 6,31 (t, 1H,  $J=2,1$  Hz); 6,14 (s, 1H); 5,57 (t, 1H,  $J=1,2$  Hz); 5,07 (s, 2H); 4,39 (t, 4H,  $J=6,9$  Hz); 3,90 (t, 4H,  $J=6,2$  Hz); 2,02–2,12 (m, 4H); 1,95 (s, 3H); 1,87–1,78 (m, 4H), RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 167,24; 160,29; 140,48; 138,50; 136,29; 126,04; 125,79; 122,99; 120,50; 118,99; 108,77; 106,47; 101,01; 67,64; 66,34; 42,74; 27,05; 25,95; 18,50, Anal. Calcd: C, 79,36; H, 6,50; N, 4,30, O, 9,83. Encontrado: C, 78,96; H, 6,64; N, 4,24; O, 9,98.

## **Anclamiento electroquímico del monómero dendrimérico G1CzMA**

La formación de la película polimérica de G1CzMA fue llevada a cabo en una celda de tres electrodos. Se usó una solución de 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) como electrolito soporte y la solución monomérica tuvo una concentración 5 mM en THF seco. Luego de agitar y mezclar, se hizo un barrido de voltaje desde 0 hasta 1,2 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de platino. Superficies de ITO u oro fueron usadas como electrodos de trabajo y como sustratos. Se hicieron diez ciclos para evaluar el proceso.

## **Síntesis de cepillos poliméricos de metil metacrilato vía polimerización RAFT grafting through**

El ácido 2-(fenilcarbonotioilto)acético (CTA 1, 26,50 mg, 0,124 mmol), AIBN (4,07 mg, 24,8  $\mu$ mol) y metil metacrilato, MMA (5,00 g, 49,94 mmol) fueron adicionados a un tubo Schlenk de 50 ml. Las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo condiciones homogéneas con seis ml de una mezcla de THF: enceno 1:1 como solvente. La mezcla monomérica fue degasificada burbujando nitrógeno puro por una hora y transferida a un segundo tubo Schlenk (también con nitrógeno) que contrenía el sustrato de oro o ITO modificado con la película de G1CzMA usando el proceso de cánula. El recipiente se tapó con un septum y se introdujo en un baño de aceite precalentado a 60 °C. Luego de dieciocho horas, la superficie se removió y el polímero libre en solución formado se precipitó usando hexano hasta que no se detectaron señales del monómero por RMN-<sup>1</sup>H. Las moléculas sin enlazar a la superficie fueron removidas usando lavados de diferentes solventes y extracción Soxhlet durante toda la noche con THF a 60 °C. El polímero libre resultante del proceso de precipitación se secó al vacío a temperatura ambiente hasta que no hubo más pérdida de peso y se analizó por cromatografía de permeación en gel (GPC).

El procedimiento general para la síntesis de los copolímeros dibloque anclados al sustrato fue similar al descrito para el PMMA, pero usando la superficie de oro modificada con PMMA o con PSt. El polímero libre se usó para estimar el peso molecular y el PDI del polímero por GPC. Las razones monómero: CTA y CTA: iniciador se mantuvieron como anteriormente.

## Resultados y discusión

Las técnicas de polimerización controladas (CRP) han recibido mucha atención en los últimos años en la preparación de cepillos poliméricos desde superficies sólidas gracias a su habilidad para controlar la polimerización de diferentes monómeros, incluidos estirénicos, metacrilatos y acrilatos con buen control sobre el espesor de los cepillos, homogeneidad y la posibilidad de la síntesis de arquitecturas complejas [59]. La técnica de polimerización RAFT ofrece diversas ventajas para la síntesis de una gran variedad de estructuras complejas y funcionalizadas [60]. Según el tipo de interacción entre las moléculas que constituyen el recubrimiento y el sustrato que va a ser modificado, se pueden destacar dos estrategias para la deposición de recubrimientos orgánicos.

En la primera estrategia las moléculas interactúan con el sustrato por medio de fuerzas físicas [1] y en la otra se incluye la interacción química entre las moléculas y el sustrato. Para el último caso se emplean muchos enfoques, los cuales usan un sistema en el que el polímero contiene un grupo que puede estar al final o ser un grupo lateral que funciona como punto de anclamiento para enlazar el polímero a la superficie. Este grupo enlazante se puede hacer reaccionar con los sitios apropiados en la superficie del sustrato, generando así monocapas de polímeros anclados a la superficie (conocido como *grafting to*) [1]. Sin embargo, el proceso de *grafting to* comporta un impedimento estérico luego de que algunas cadenas poliméricas se han anclado al sustrato, en tanto que nuevas cadenas intentan alcanzar los puntos activos de la superficie por modificar. Por esa razón, las metodologías *grafting from* se prefieren donde el iniciador o CTA es anclado al sustrato e *in situ* se lleva a cabo la polimerización sobre el sustrato. Los CTA se han anclado a la superficie llevando a cabo la modificación de superficies con reactivos Grignard, reacciones de condensación y agentes RAFT que contienen grupos metoxisilanos para la directa deposición o la modificación de la superficie con un agente ATRP que subsiguientemente sufre una reacción de transferencia atómica (ATA) [61]. Uno de los problemas de anclar el CTA sobre la superficie y llevar a cabo la polimerización RAFT estriba en que por la necesidad de aumentar el control sobre la polimerización, se debe adicionar CTA libre en la solución [62], pero eventualmente se da una competencia por el monómero y algunas veces se observan bajas densidades de anclamiento durante el proceso de modificación, sin detectar incremento en la modificación del espesor de las películas. Por ello se decidió anclar

moléculas monoméricas directamente sobre la superficie del sustrato y efectuar la polimerización RAFT en solución para que los radicales activos se adicione a los enlaces metacrilatos del monómero anclado sobre la superficie, activarlos y hacer que cadenas poliméricas crezcan a partir de la superficie con ayuda de adición de monómero en solución (esquema 4,2). Es la primera vez, para nuestro conocimiento, que un monómero se une a la superficie por electrodeposición anódica con un enlace metacrílico activo para polimerizar vía radicales y se usa RAFT con este fin, una capa polimérica. Los polímeros conjugados que se emplean en la fabricación de aparatos optoelectrónicos se sintetizan generalmente por policondensación o métodos de electropolimerización. Para aumentar la solubilidad de tales materiales se han incorporado algunos grupos laterales dendronizados [63, 64].

La síntesis del dendrón se llevó a cabo usando una reacción de eterificación (Esquema 19 y Figuras 26 a 33). Sin embargo, esta reacción es muy lenta en el caso de moléculas estéricamente impedidas tales como los dendrones y los dendrímeros. En el pasado, Leopre *et al*, [65] demostraron una ruta usando fenoles impedidos; sorprendentemente no se ha

Esquema 19  
Síntesis del monómero dendrímérico G1CzMA

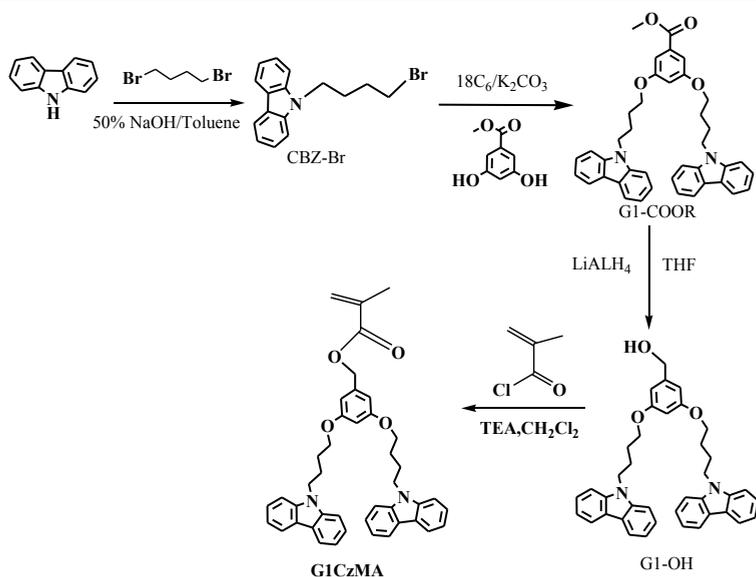


Figura 26  
Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero dendrimérico G1CzMA

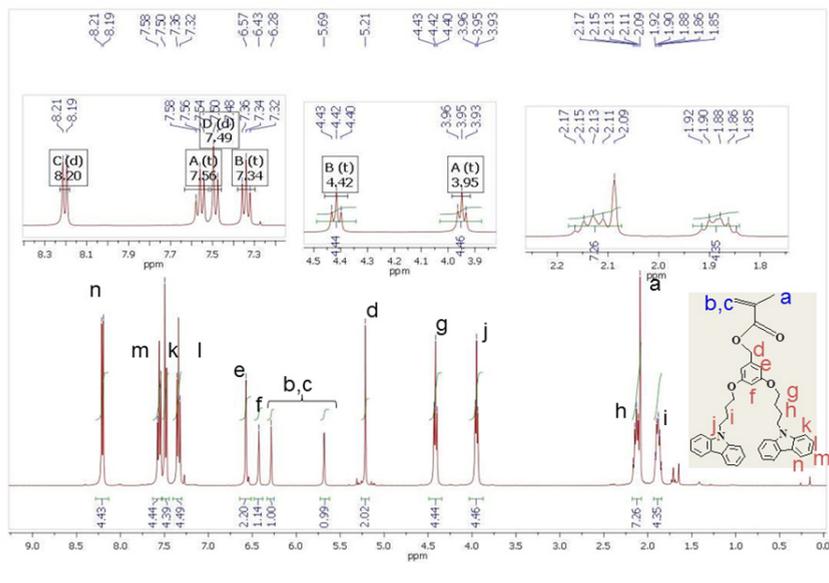


Figura 27  
Espectro RMN-<sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub> del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi)encilo

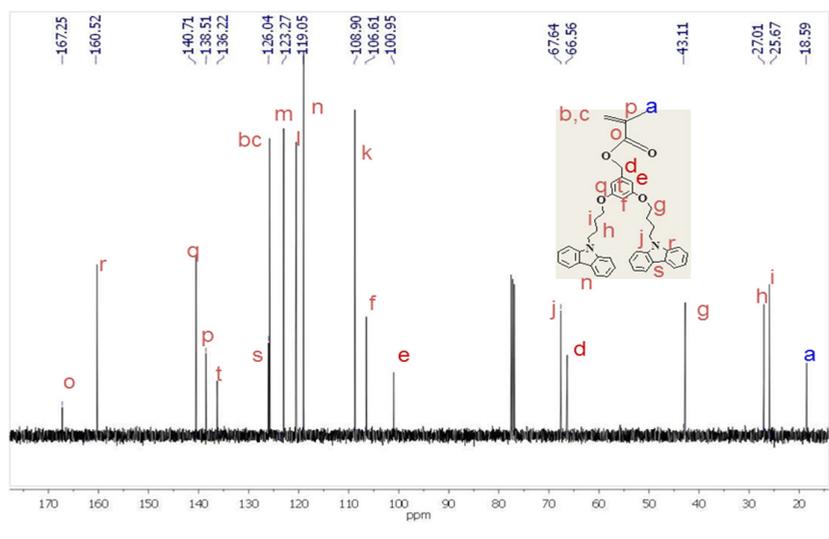


Figura 28

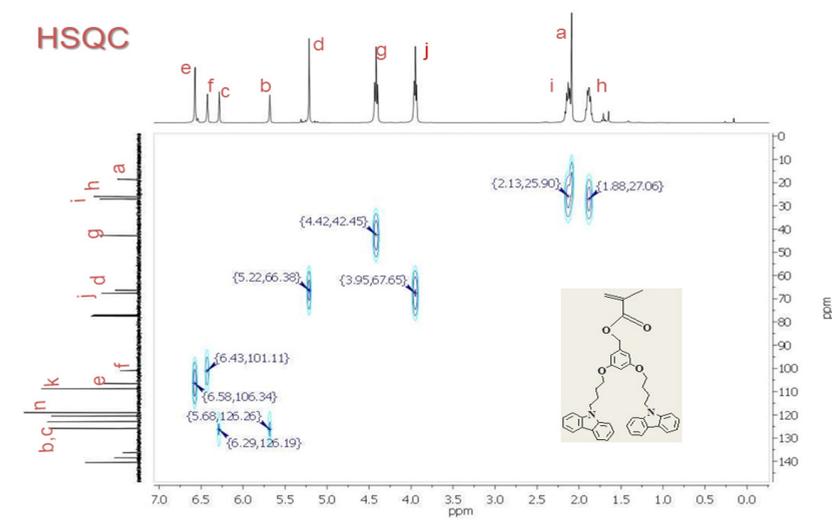
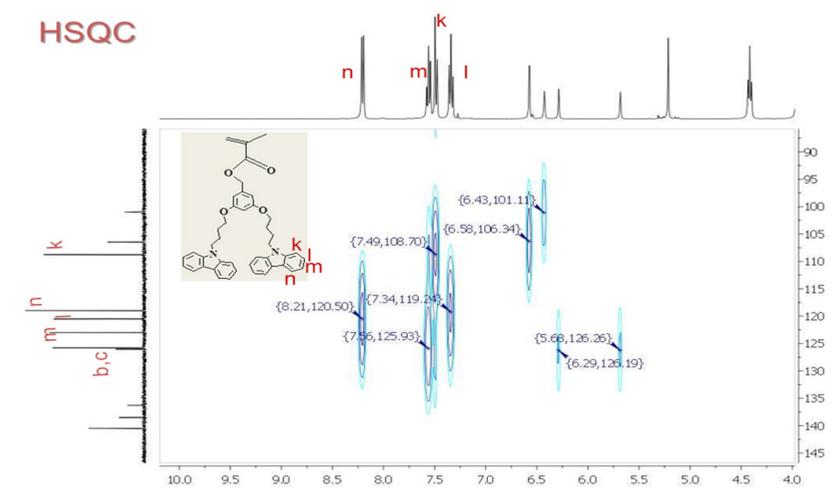
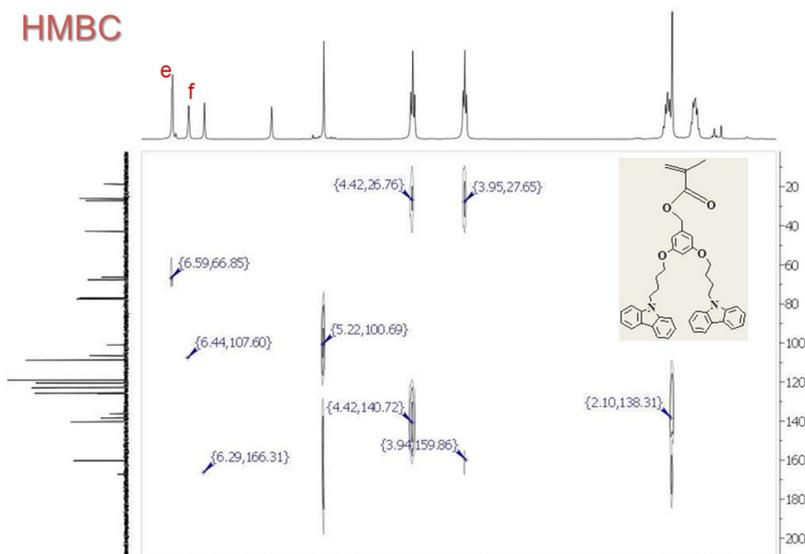
Espectro HSQC en CDCl<sub>3</sub> del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-íl)butoxi)encilo

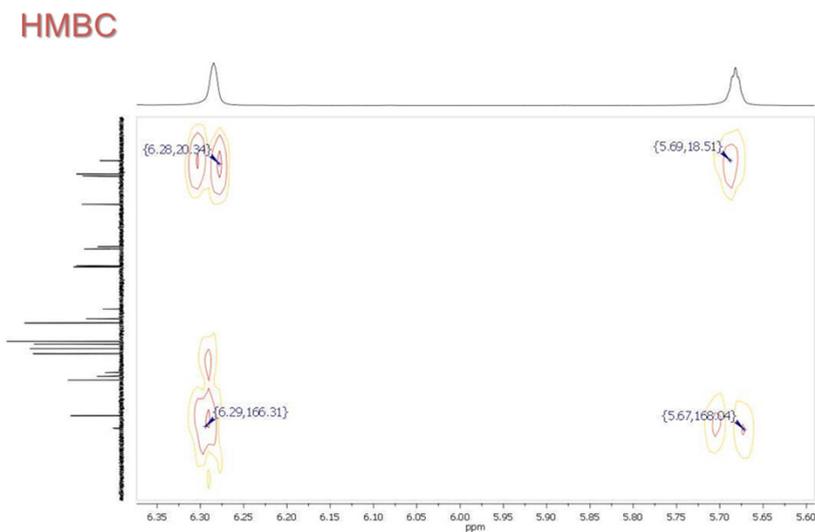
Figura 29

Espectro HSQC en CDCl<sub>3</sub> del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-íl)butoxi)encilo (expansión)

**Figura 30**  
Espectro HMBC en CDCl<sub>3</sub> del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-íl)butoxi)bencilo

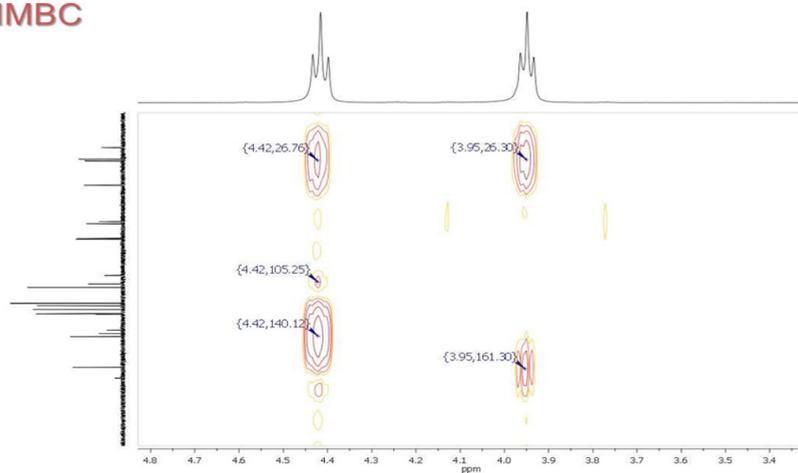


**Figura 31**  
Espectro HMBC en CDCl<sub>3</sub> del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-íl)butoxi)bencilo (expansión)

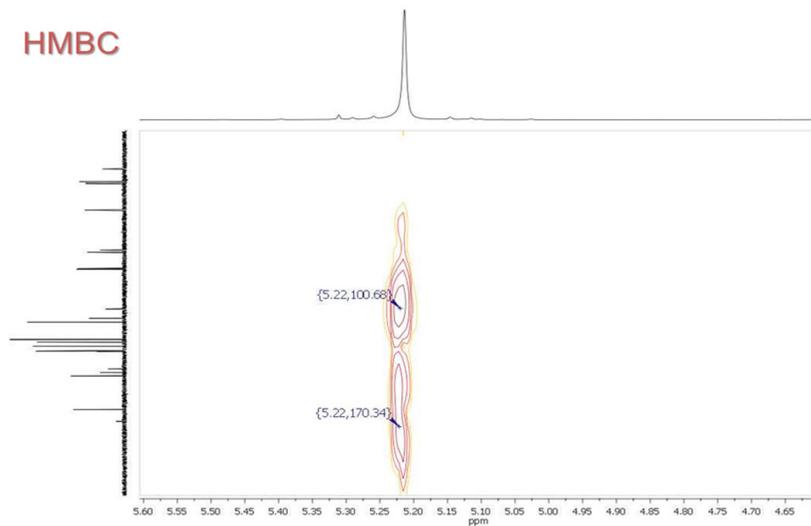


**Figura 32**

Espectro HMBC en  $\text{CDCl}_3$  del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi) bencilo (expansión)

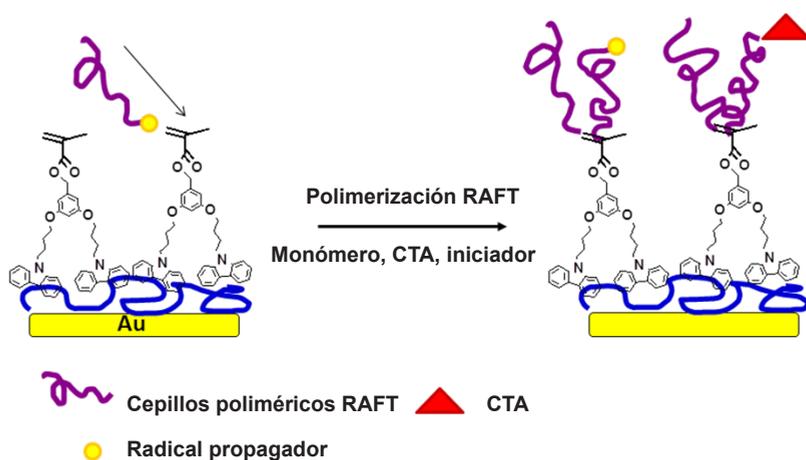
**HMBC****Figura 33**

Espectro HMBC en  $\text{CDCl}_3$  del metacrilato de 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-il)butoxi) bencilo (expansión)

**HMBC**

demostrado el uso de la química de ultrasonido para sintetizar dendrímeros como en el caso de Advincula y colaboradores [51]. No solamente se optimizaron las condiciones para la reacción de eterificación, sino que además, este método se extendió a la síntesis de metacrilatos. El paso final es la incorporación del dendrón GIOH con cloruro de metacrililo en condiciones básicas. La reacción de esterificación se logró con un rendimiento aceptable y sin impurezas incluso en niveles traza, como se observa por el estudio de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 26) y RMN-<sup>13</sup>C (Figura 27) que sugieren el número y tipo de señales esperadas para este sistema. Las Figuras 28 y 29 muestran los experimentos bidimensionales de HSQC, en los cuales se puede analizar la correlación protón-carbono que permite determinar los protones enlazados a un carbono y en las Figuras 30 a 33 se observan espectros de HMBC y sus respectivas expansiones, que permitieron asignar de manera inequívoca la estructura del 3,5-bis(4-(9H-carbazol-9-íl)butoxi)bencilo (Esquema 19). La síntesis de la superficie de oro modificada con G1CzMA se ilustra en el Esquema 20. El sustrato de oro se limpió inicialmente usando un limpiador de ion plasma (Plasmad, Marcha) y luego se introdujo en una solución de G1CzMA en THF (5mM) con TBAP como electrolito soporte (0,1 M).

Esquema 20  
Polimerización RAFT (anclamiento a través de) usando las superficies de oro modificadas con G1CzMA



Fuente: los autores

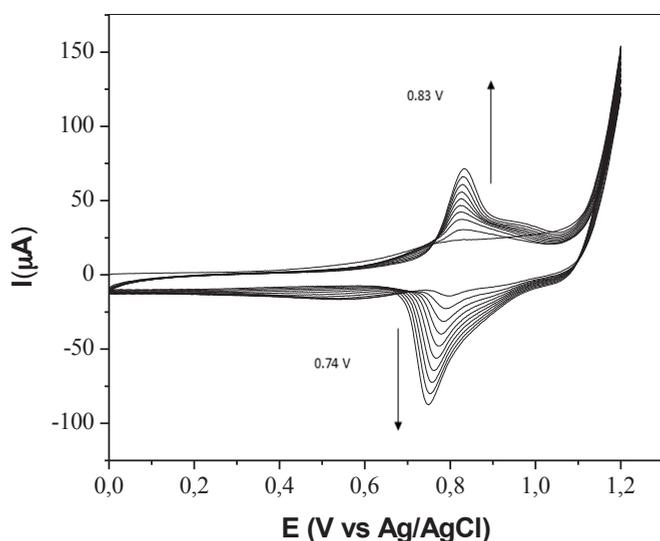
La polimerización electroquímica es un método importante para formar películas entrecruzadas directamente sobre un sustrato conductor. El grupo de Advincula *et al*, ha estado investigando el acercamiento del polímero precursor para formar redes de polímeros conjugados [37].

Este enfoque se ha aplicado recientemente al entrecruzamiento y deposición de dendrímeros [51]. La película resultante entrecruzada es bastante robusta, mecánicamente estable e insoluble en la mayoría de solventes orgánicos. Las medidas electroquímicas se efectuaron usando la técnica de voltamperometría cíclica. La solución electrolítica de soporte se preparó con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) en THF 0,1 M. La velocidad de escaneo fue de 100 mV/s, la cual se escogió luego de muchos experimentos a diferentes velocidades de barrido (25, 50 y 100 mV/s) en los cuales el valor más alto de corriente fue obtenido usando una velocidad de barrido de 100 mV/s.

El resultado del experimento de CV se muestra en la Figura 34. En el primero ciclo, el inicio para la oxidación del carbazol estuvo alrededor de 0,76 V. Al comenzar el segundo ciclo, las curvas de oxidación estuvieron

**Figura 34**

Voltamperograma cíclico del monómero dendrimérico G1CzMA (5 mM en THF) con 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> como electrolito soporte. El potencial se barrió desde 0 hasta 1200 mV vs Ag/AgCl como electrodo de referencia



en un rango entre 0,7 y 0,9 V, originados en el dopaje de los carbazoles polimerizados con la formación de especies polarónicas y bipolarónicas. Los picos de reducción van desde 1,2 a 0,7 V correspondientes al proceso de desdopaje en el cual los polarones y bipolarones ganaron electrones para dar policarbazoles neutros. Los polímeros basados en carbazol para la fabricación de aparatos electrocrómicos, se asientan en esta propiedad electroquímica de dopaje–desdopaje. Luego de un determinado número de ciclos las corrientes de oxidación y reducción incrementan progresivamente, lo cual indica una deposición continua de masa de los polímeros y se construyen más cargas en las películas electropolimerizadas. La modificación de las superficies de oro con el monómero dendrimérico G1CzMA fue confirmada con ayuda de las técnicas de elipsometría, ángulo de contacto normal, AFM y XPS. La Tabla 7 resume los resultados de CV basados en el décimo ciclo, incluidos el inicio de la oxidación del polímero, los picos potenciales catódicos y anódicos ( $O_{pa}$  y  $P_C$ ) y la separación de picos ( $\Delta E$ ), así como las corrientes catódicas y anódicas ( $i_{pa}$  y  $i_{nc}$ ). De acuerdo con la razón  $i_{pa}/i_{pc}$ , las curvas de CV fueron reversibles.

El espesor de la superficie se incrementó en 15 nm (promediando un total de seis mediciones a través de la muestra, con una desviación estándar menor de  $\pm 3$  nm) luego de la electrodeposición del G1CzMA. El ángulo de contacto acuoso estuvo alrededor de  $75^\circ$  con una desviación estándar promedio de al menos cinco mediciones a través de toda la muestra menor a  $\pm 2^\circ$  y exhibió buena homogeneidad y una alta densidad de anclamiento del monómero metacrilato dendrimérico. Como experimento control, se aplicaron las mismas condiciones electroquímicas al metil metacrilato en la misma concentración usada para el G1CzMA (5 mM), a fin de observar si el doble enlace se afectaba por la aplicación de voltaje. Sin embargo, no se observaron curvas de voltamperometría cíclica en este caso, lo cual indica que el doble enlace no es afectado en las condiciones empleadas de electroquímica (número de ciclos y potencial de oxidación).

**Tabla 7**

Potenciales de los picos anódicos y catódicos, corrientes, separaciones de los picos y los correspondientes *onsets* de las curvas de oxidación del G1CzMA

Onset (V)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$i_{pc}$ ( $\mu A$ )	Espesor (nm)
0,56	0,83	0,74	0,09	70,8	-86,2	34,7

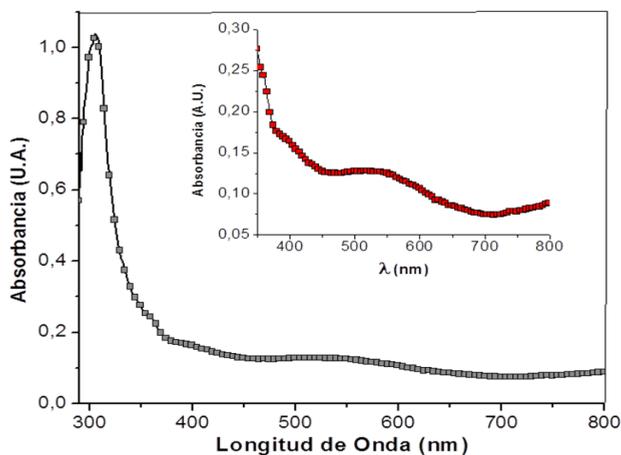
La oxidación de carbazol polimérico aparece en el segundo ciclo; el pico de oxidación se desplazó a valores más altos tan pronto como el espesor de la película aumentó. Este desplazamiento se atribuye a cinéticas de transferencia electrónica heterogénea y a un decrecimiento de la conductividad de la película [ $V_{\text{total}} = V_{\text{across film}} + I(R_{\text{film}} + R_{\text{soln}})$ ] [34]. La voltamperometría cíclica es un proceso reversible y un incremento en la corriente casi constante luego de cada ciclo, lo cual indica que los electrones se encuentran conjugados sobre las películas poliméricas con un movimiento invariable. La concentración apropiada para obtener los resultados voltamperométricos se ajustó luego de muchos experimentos a diferentes concentraciones (0,5 mM, 2,5 mM y 5,0 mM), pero la superficie más homogénea observada a través del estudio elipsométrico, XPS, morfológico de AFM y el ángulo de contacto se dio con una solución 5,0 mM de G1CzMA en THF seco. Al disminuir la concentración del monómero se advirtió un menor crecimiento del espesor de la película cuando se llevó a cabo la polimerización RAFT, lo cual indica que se ancló menos cantidad de G1CzMA sobre la superficie. Se hizo necesario el uso de altas concentraciones de monómero para obtener de manera efectiva la polimerización RAFT desde la superficie así como en solución. Con menos de diez ciclos casi no se detectó incremento en el espesor por elipsometría, mientras que con más de diez se observó un espesor de película demasiado alto (más de 200 nm). Ello no fue muy práctico debido al alto índice de agregación que impidió estéricamente a los radicales en solución alcanzar de manera efectiva las unidades metacrílicas, lo cual los hizo inefectivos para la polimerización RAFT. Por esa razón, el mayor número de ciclos para el proceso de electroanclaje fue diez, ya que se obtuvo un espesor relativamente bajo y se observa un incremento notable en el espesor de las películas depositadas sobre la superficie una vez se hizo la polimerización RAFT.

### *Propiedades espectroscópicas*

La Figura 35, muestra el espectro de UV-vis del monómero electrodepositado G1CzMA luego de llevar a cabo la voltamperometría cíclica sobre superficies de oro recubierto con ITO usando las mismas condiciones de polimerización que en el proceso empleado para superficies de oro (barriendo el potencial desde 0 hasta 1200 mV vs Ag/AgCl en un electrodo de referencia no acuoso, diez ciclos, una solución 5 mM de G1CzMA en THF seco y 0,1 mM del electrolito soporte TBAPF<sub>6</sub>). El espectro de absorción de la película obtenida luego de la electropolimerización es

Figura 35

Espectro de ultravioleta–visible, del monómero dendrimérico G1CzMA sobre una superficie de vidrio recubierto con ITO luego del proceso electroquímico a las condiciones mencionadas



caracterizada por el pico a 300 nm, atribuido a la transición permitida  $\pi-\pi^*$ ; y la otra es la banda polarónica centrada en 400 nm, la cual es una clara prueba de que el polímero es depositado sobre la superficie bajo estas condiciones [37, 66, 67].

### Síntesis de cepillos poliméricos

Una vez obtenida y caracterizada la deposición del monómero G1CzMA, se procedió a sintetizar cepillos poliméricos de diferentes monómeros desde la superficie. Para ello, se investigaron tres monómeros bajo condiciones típicas RAFT para polimerización. Los monómeros incluidos fueron estireno (St), metil metacrilato (MMA) y tert–butil acrilato (TBA). Las propiedades de las polimerizaciones en solución se observan en la Tabla 8. La razón molar empleada entre el monómero, el iniciador radicalario (AIBN) y el CTA 1 fue 400:0,2:1; la reacción se llevó a cabo durante ocho horas a 60 °C. Las condiciones específicas para cada monómero se muestran en la Tabla 9. Al hacer el análisis de la película polimérica obtenida luego de la polimerización en solución del metil metacrilato, se observó que el efecto de la concentración del monómero era importante, ya que a bajas concentraciones no se obtenía cambio en el espesor de la

**Tabla 8**  
Propiedades de las polymerizaciones en solución determinadas por GPC

Polímero	$M_n$ (g/mol) <sub>teórico</sub>	$M_n$ (g/mol) <sub>expt</sub>	PDI
PMMA <sup>a</sup>	48779	40839	1,18
Pst <sup>b</sup>	10015	10080	1,09

<sup>a</sup> PMMA sintetizado usando una razón de monómero: CTA de 400:1; y CTA: iniciador (AIBN) 5:1, ocho horas de reacción en THF: Benceno 1:1 a 60 °C. <sup>b</sup> Sintetizado usando una razón molar entre el monómero macro-CTA 400:1, CTA: iniciador (AIBN) 5:1, doce horas de reacción, THF: benceno como solvente, 60 °C.

**Tabla 9**  
Resultados y condiciones para la polymerización del MMA, en presencia del CTA 1

Tiempo (h)	conversión (%) <sup>a</sup>	$M_n$ <sup>b</sup> teórico	$M_n$ <sup>b</sup> GPC	PDI
1	3,00	2000	4799	1,13
2	10,3	5707	9429	1,19
4	37,9	19741	19142	1,20
8	62,7	32359	31333	1,15
18,5	94,9	48779	40839	1,18

<sup>a</sup> La conversión fue determinada por RMN. <sup>b</sup>  $M_n$ , teórico =  $M_{\text{monómero}} \times \text{conv} \times [M]_0 \times [\text{CTA}]_0$

película, pero cuando se usó una solución más concentrada, se comprobó la modificación superficial del monómero.

Una mayor concentración de monómero podría favorecer la obtención de cepillos poliméricos, ya que las cadenas poliméricas obtenidas tienden a alejarse al máximo y se elongan hacia la superficie; sin embargo, concentraciones monoméricas por encima de 5 mM no mostraron incremento en el espesor de la película una vez se aplicó RAFT, probablemente debido a que una película con un espesor muy grande incluiría las unidades metacrílicas y no serían fácilmente accesibles por las cadenas en crecimiento. El espesor de la película polimérica se incrementó desde 1,5 nm a 8,32 nm luego de un proceso de purificación de lavados con diferentes solventes y extracción Soxhlet durante toda la noche con THF a 60 °C. La elipsometría indica un incremento de 20,27 nm (desde 15,39 a 35,66

nm) y el ángulo de contacto acuoso mostró una variación desde 75° hasta 54° aproximadamente (ver Tabla 8). Los análisis de XPS del cepillo polimérico de PMMA indicaron la presencia de carbono, oxígeno y una pequeña cantidad de azufre (Tabla 9).

Con el fin de estimar el peso molecular  $M_n$  de las cadenas ancladas en la superficie y el índice de polidispersidad (PDI), el polímero libre en solución fue directamente analizado por GPC a diferentes intervalos, cuyos resultados para la polimerización se presentan en la Tabla 10. Trabajos futuros incluirán remoción directa de las cadenas ancladas en la superficie desde partículas esféricas, ya que estas tienen áreas superficiales mucho mayores que las superficies planas y son suficientes para obtener una buena cantidad de polímero necesario para analizar por GPC.

En este sentido, se investigó la extensión de la reactividad de los diferentes monómeros bajo las condiciones RAFT empleadas para cada monómero y se monitorearon los perfiles cinéticos de cada sistema. Se tomaron alícuotas de la reacción a intervalos específicos para monitorear la conversión del monómero contra el tiempo y la evolución del peso molecular,  $M_n$  y el índice de polidispersidad, PDI, como función de la conversión del monómero.

Los cromatogramas de GPC para la polimerización del metil metacrilato como ejemplo son mostrados en la Figura 36 y demuestran el buen control de la polimerización de los monómeros en solución en las condiciones empleadas. Se observó que los cromatogramas son monodispersos y

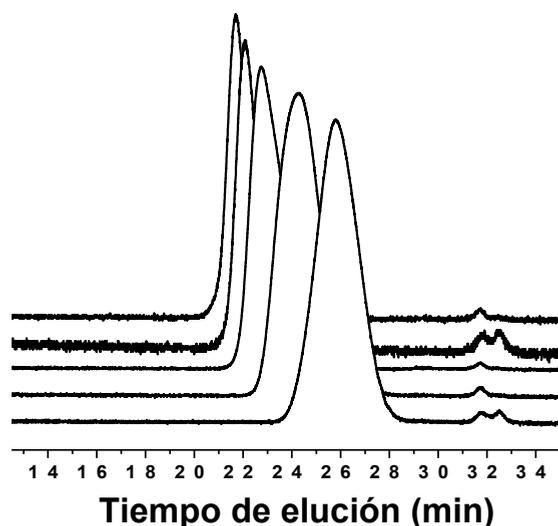
**Tabla 10**

Datos de espesor y ángulo de contacto para los cepillos homo y copoliméricos

Superficie	$\Delta$ Espesor(nm)	Datos de ángulo de contacto acuoso	
		$\Theta$ izq.	$\Theta$ derec.
GICbzMA	15,39 $\pm$ 1,12	75,92 $\pm$ 0,56	75,16 $\pm$ 0,96
PMMA	20,27 $\pm$ 5,92	54,54 $\pm$ 2,83	56,02 $\pm$ 1,97
PMMA- <i>b</i> -Pst	11,32 $\pm$ 1,03	81,26 $\pm$ 0,39	82,60 $\pm$ 0,47
Pst	9,16 $\pm$ 3,11	90,72 $\pm$ 0,88	89,60 $\pm$ 0,71
Pst- <i>b</i> -PTBA	21,6 $\pm$ 1,12	82,14 $\pm$ 4,30	83,61 $\pm$ 2,06

<sup>a</sup> Los espesores fueron determinados por elipsometría y son el resultado de promediar cinco análisis a través de la muestra. <sup>b</sup> Los ángulos de contacto se tomaron a través de toda la muestra y son el resultado de promediar al menos cinco análisis.

**Figura 36**  
Cromatogramas de GPC obtenidos sobre el tiempo para la polimerización del metil metacrilato



unimodales en el rango de conversiones investigadas en este estudio. Como se muestra en la Figura 37, la polimerización del monómero MMA exhibió características de una polimerización bien controlada con una concentración de radical constante, como se indicó por la linealidad entre  $\ln([M]_0/[M])$  o  $\ln(1/1-\text{conv})$  y el tiempo de la polimerización. La naturaleza controlada de la polimerización es luego demostrada por el incremento lineal en la gráfica del  $M_n$  frente a la conversión (Figura 38). Más aún, una excelente correlación entre el peso molecular determinado,  $M_n$  (GPC) y el  $M_n$  teórico calculado, indica que el CTA permanece esencialmente intacto sobre el curso de la reacción de polimerización bajo las condiciones descritas y permite la síntesis de polímeros bien definidos los cuales son anclados sobre la superficie en algún punto.

### *Estudios de XPS*

El proceso de electrodeposición de los polímeros se confirmó por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, (XPS) (Figura 39) siguiendo la intensidad de los picos de las energías enlazantes del C 1s, N 1s y O 1s y comparando los porcentajes atómicos aparentes con los valores teóricos del G1CzMA. Ello mostró una buena correlación entre

Figura 37  
Curvas cinéticas para la polimerización del metil metacrilato

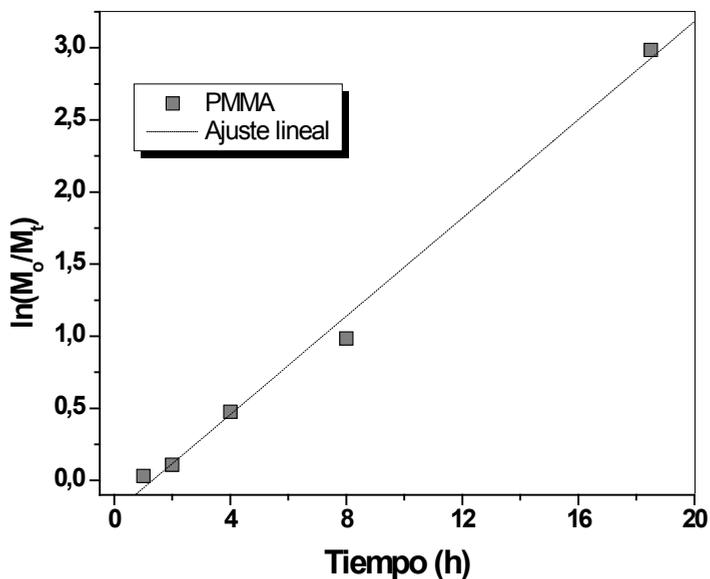


Figura 38  
Evolución del peso molecular y del PDI con la conversión

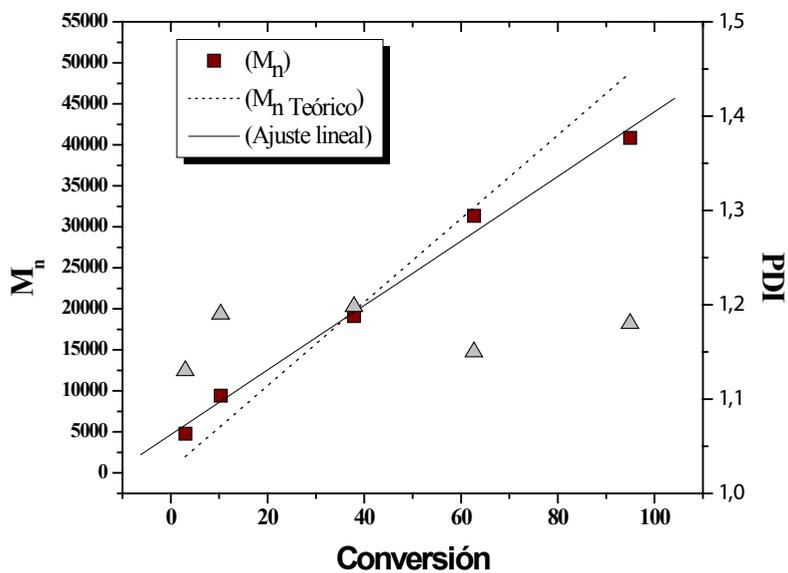
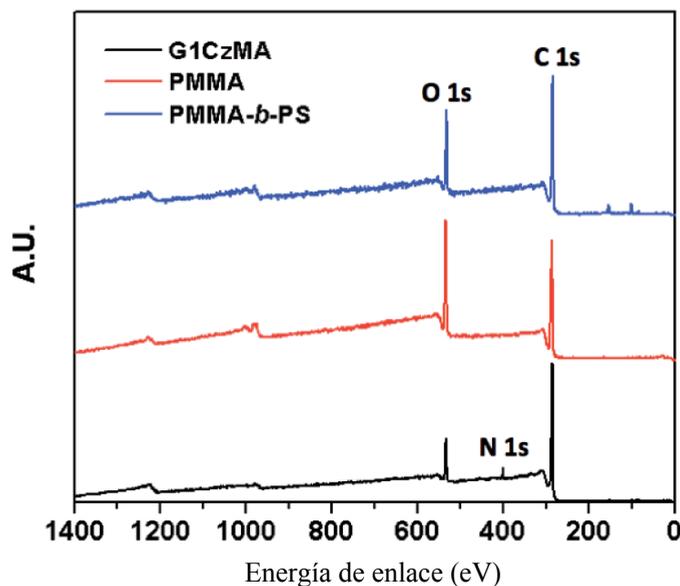


Figura 39

Espectro de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS, de (a) G1CzMA; (b) homopolímero PMMA y (c) el dibloque copolimérico, PMMA-*b*-PSt



ellos confirmando de esta forma que el proceso de modificación de las superficies conductoras es efectivo desde la inmovilización del monómero dendrímérico, G1CzMA y los subsiguientes pasos de la polimerización RAFT. Un mecanismo RAFT eficiente requiere que todas las cadenas poliméricas sean iniciadas al mismo tiempo, por lo cual una buena densidad de anclamiento sería muy beneficiosa para tener una probabilidad estadística superior de que las cadenas radicalarias activas alcancen los enlaces metacrílicos en la superficie de manera exitosa. Por esa razón, decidimos estudiar la composición de las superficies luego de cada paso de reacción desde la inmovilización del G1CzMA, sobre la base de la desviación estándar para concluir qué tan homogénea y reproducible es la reacción de polimerización por este mecanismo. Para nuestra sorpresa, se obtuvieron buena homogeneidad y reproducibilidad cuando se usaron diez ciclos de CV y 1,2 V como el potencial de oxidación para la inmovilización del monómero. En las Tablas 10 y 11 se puede observar la composición elemental de las superficies modificadas y los valores teóricos basados en la unidad repetitiva en el caso de los polímeros, con

**Tabla 11**

Porcentajes atómicos de los sustratos de oro modificados obtenidos por medio de un espectro de escán amplio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS

Superficie	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p
G1CzMA	87,42	9,18	3,4	N.A.
PMMA	73,87	25,89	<0,1	0,23
Pst	92,66	6,84	<0,1	0,5
PMMA- <i>b</i> -Pst	80,45	19,55	<0,1	<0,1
Pst- <i>b</i> -PTBA	90,85	9,15	<0,1	<0,1

una excelente correlación entre los valores. Es importante recordar que la técnica de XPS depende fuertemente del espesor de las películas depositadas sobre una superficie, pues los rayos X impactan en unas áreas y no en otras, de modo que estas podrían estar mayormente pobladas por un elemento. Sin embargo, para la presencia de azufre es claro que la técnica RAFT deja expuestos algunos grupos CTA al final de la cadena, por lo cual se puede detectar.

A pesar de que hay variación entre diferentes muestras, las diferencias entre las mediciones en una misma muestra son prácticamente nulas. La razón por la cual se escogió la polimerización RAFT para la obtención del copolímero bloque, es porque esta técnica permite la obtención de estos copolímeros de manera directa sin tener que recurrir a reacciones químicas análogas, por lo cual se estudió el estireno como monómero para copolimerizar y ver si era posible obtener copolímeros dibloque bajo las condiciones RAFT. Se usó una razón molar entre el estireno y el CTA de 400:1 y del CTA al iniciador de 5 a 1 en una solución de THF: benceno. Por otro lado, un segundo tubo Schlenk se usó para introducir la superficie de oro con PMMA y se degasificó con nitrógeno puro durante una hora; el tubo se llenó con la solución monomérica vía cánula. El polímero libre de solución se obtuvo por precipitación en hexanos para estimar el peso molecular de los cepillos poliméricos anclados sobre la superficie (Tabla 7).

Los porcentajes atómicos de la superficie modificada con poliestireno luego de doce horas de reacción (Tabla 10) muestran un incremento en el porcentaje de C 1s desde 73,87 hasta 80,45 y un decrecimiento total

del O 1s desde 25,89 hasta 19,55, lo cual está de acuerdo con lo esperado ya que cuando cadenas de poliestireno están sobre la superficie mucho del porcentaje atómico detectado corresponde a este segundo bloque y teóricamente el estireno tiene únicamente carbón e hidrógeno, con valores para sus porcentajes atómicos teóricos calculados con base en la unidad repetitiva y para el C de 89,49. También es posible detectar algo de PMMA, lo que incrementaría el porcentaje de O 1s y C 1s. El ángulo de contacto muestra una gran diferencia para la funcionalización de la superficie con el segundo bloque (poliestireno) pues cambió de 54° a 81° (Tabla 10) que confirma la inmovilización de las cadenas de poliestireno.

Con las condiciones descritas en la Tabla 7, el incremento en el espesor fue alrededor de 9,16 nm (desde 15,96 hasta 24,96 nm) medidas por elipsometría, acompañados de un cambio en el ángulo de contacto desde 75° hasta 90° (Tabla 10) luego de la copolimerización con el monómero de estireno. Los resultados por XPS también confirmaron la inmovilización, pues los porcentajes calculados para el C 1s y el O 1s (92,66 y 6,84, respectivamente) están muy cercanos a los valores teóricos (80,49 para C 1s). La copolimerización tuvo que ser llevada a cabo con un monómero menos reactivo que el estireno con el fin de que se diera de manera exitosa por RAFT, ya que el metil metacrilato (un monómero más reactivo) no fue exitoso con RAFT (si el primero bloque era poliestireno), como se espera para una polimerización RAFT normal. La copolimerización dibloque se confirmó por los cambios elipsométricos luego de la inmovilización de politer-butil acrilato, cuyo monómero es menos reactivo que el estireno (un incremento de 12 nm) y el ángulo de contacto mostró un cambio desde 90° hasta 82°, lo que indica que un mayor carácter hidrofílico acompaña la modificación de la superficie, específicamente en su tope. Según los resultados de XPS se puede observar que la intensidad del porcentaje de C 1s disminuyó desde 92,66 hasta 90,85 y para el O 1s se incrementó desde 6,84 hasta 9,15, lo cual indica que una vez más la copolimerización fue exitosa. Los valores están de acuerdo con los valores teóricos (Tabla 12) y la desviación del valor para el C 1s se puede explicar, ya que el segundo bloque en este copolímero es más corto que en el caso del PMMA-*b*-PSt y más del estireno se puede detectar en este caso. También es posible que la superficie tenga más afinidad por el PMMA que por el PSt y por ende, este polímero se aleja al máximo de la superficie de manera que las cadenas se elongan bastante. Esto es, analizado sobre la base de que el espesor de la película de poliestireno es mayor que el de la película de PMMA (teniendo en cuenta que el peso molecular del bloque de PMMA

**Tabla 12**  
Porcentaje atómico teórico de los sustratos de oro modificados con los monómeros y polímeros

Superficie	C 1s	O 1s	N 1s
G1CzMA	79,36	9,83	4,30
PMMA	64,58	24,58	<0,1
Pst	89,49	N.A.	<0,1
PMMA- <i>b</i> -Pst	76,88	13,66	<0,1
Pst- <i>b</i> -PTBA	77,82	12,20	<0,1

es mayor en PMMA-*b*-Pst que en el Pst-*b*-PTBA y el espesor del PMMA es solo el doble del espesor del Pst y los pesos moleculares de las cadenas poliméricas obtenidas de la solución son bastante diferentes, según la Tabla 7) e indica más elongación para el caso del Pst. Los estudios de AFM indicaron cambios en la morfología que serán discutidos en la siguiente sección. Todos estos resultados confirman una polimerización RAFT exitosa desde la superficie de oro partiendo del anclamiento electroquímico de un monómero dendrimérico, G1CzMA y posteriormente la polimerización RAFT de diferentes monómeros que una vez activados, incluyeron los monómeros dendriméricos en sus cadenas y por ende, se obtuvieron cepillos poliméricos de manera exitosa. Esta es la primera vez que se reporta la electrodeposición de un monómero dendrimérico con grupos carbazolicos periferales, de manera que se depositan sobre una superficie conductor y posteriormente sus grupos metacrílicos (doble enlace) son utilizados para anclar cadenas poliméricas en crecimiento por RAFT, *grafting through*. La estrategia es versátil para diversos tipos de monómeros (incluidos metacrilatos, estirénicos y acrilatos). Trabajos futuros se enfocarán en sintetizar estructuras más complejas (más grandes, como copolímeros tribloque, dendrímeros, etc.) con un amplio rango de monómeros.

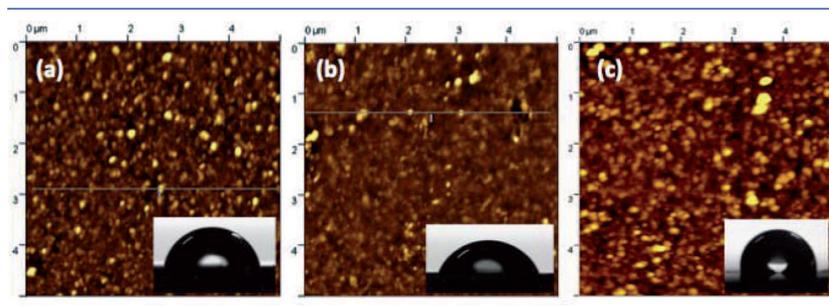
### Estudios morfológicos por AFM

Es muy importante determinar la rugosidad de las películas depositadas sobre las superficies conductoras debido a sus potenciales aplicaciones. El crecimiento de las películas y su morfología se investigaron por AFM usando un modo de no contacto (Figura 40). La Figura 40a muestra

la morfología de los polímeros obtenidos luego de la electrodeposición anódica del G1CzMA. Una película continua y homogénea se formó de acuerdo con la imagen topográfica. La película es bastante homogénea, con pequeños dominios circulares. La altura promedio obtenida fue de  $0,5 \pm 0,02$  nm y el ángulo de contacto normal mostro un carácter débilmente hidrofóbico (Figura 40) ( $75^\circ$ ). Luego de la síntesis del homopolímero de PMMA (Figura 40b) se observa un cambio en la morfología. Se advierten unas estructuras alargadas tipo laminar, con una alta regularidad y homogeneidad y una altura promedio de  $45 \pm 1,2$  nm. La superficie está casi completamente cubierta por el material, como se prueba también por estudios elipsométricos. Es importante anotar además, que la distancia en el eje Z se incrementó alrededor de 40 nm luego del anclamiento de los cepillos poliméricos de PMMA, sin olvidar que la distancia en el eje z no necesariamente representa única y exclusivamente la altura de la película polimérica, pues algo del espesor de la superficie de oro está involucrado en esta medición. Para tener una idea de una medida absoluta, se debe llevar a cabo un experimento de profilometría en el cual se hace un defecto en la superficie antes de funcionalizar y una vez funcionalizada el polímero no crecerá sobre el defecto, de manera que la diferencia en las alturas dará la medida absoluta de la altura de la película. Sin embargo, este experimento es difícil de ejecutar y bastante destructivo para el “cantilever”. En la Figura 40c se puede apreciar la morfología del copolímero dibloque de PMMA-*b*-PSt. Se pueden apreciar unos agregados grandes con buena regularidad acorde con una estructura de mayor carácter hidrofóbico, por la presencia del bloque de poliestireno, con un incremento en el valor de la altura del eje Z y un valor en el ángulo de

**Figura 40**

Imágenes de AFM de la superficie de oro modificada: (luego de la reacción electroquímica de G1CzMA; (b) síntesis de PMMA; (c) síntesis del cepillo polimérico dibloque de PMMA-*b*-PSt



contacto más hidrofóbico luego de muchas lavadas de la superficie con diferentes solventes, incluso acetona, THF, acetonitrilo y extracción Soxhlet con THF durante veinticuatro horas a 60 °C.

## Conclusiones

Se preparó el monómero metacrílico dendrimérico con grupos carbazol periferales, como se evidenció por la caracterización espectroscópica. El monómero demostró ser efectivo para ser electrodepositado sobre superficies de oro e ITO a través de la electropolimerización anódica, utilizando potenciales de reducción relativamente bajos. La voltamperometría cíclica reveló ser un proceso eficiente y la corriente aumenta conforme lo hace el número de ciclos. Al llevar a cabo el análisis cinético de las polimerizaciones de metil metacrilato en la solución utilizando CTA libre, se observaron curvas de GPC unimodales y un buen control sobre la polimerización, como se evidencia en las gráficas del peso molecular y el PDI *versus* conversión. El proceso es versátil de acuerdo con las condiciones y monómeros empleados, cuyo rango va desde los metacrílicos hasta los estirénicos y acrílicos. Se prepararon dos copolímeros dibloque diferentes, lo cual evidenció la retención de los grupos CTA al final de la cadena de los polímeros y se confirmaron a través de medidas elipsométricas, ángulo de contacto y XPS. Las superficies son homogéneas como se pudo comprobar por el estudio morfológico.

## Bibliografía

1. Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; Ruhe, J. *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*; Wiley-VCH: New York, 2004.
2. *Introduction to Microlithography*, 2nd Ed. (Eds.: L.F. Thompson, C. G. M. J. Bowden) Willson, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
3. J. Ruhe, V. Novotny, T. Clarke, G.B. Street, *J. Tribol. Trans. ASME* 1996, 118, 663.
4. M. Tirrel, E.Kokkoli, M. Biesalski, *Surf. Sci.* 2002, 500, 61.

5. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers* (Ed.: J. P. Andrade), Plenum Press, New York, 1985.
6. B. Zhao, W.J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 677.
7. J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macrom. Rapid. Commun.* 2003, 24, 1043.
8. K.P. Krenkler, R. Laible, K. Hamann, *Angew. Makrom. Chem.* 1953, 53, 101.
9. A.V. Dmitrenko, N. E. Shadrina, S. S. Ivanchev, N. N. Ulinskaya, A. M. Volkov, *J. Chromatogr.* 1990, 520, 21.
10. K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, R. Yosomiya, *J. Macrom. Sci.– Chem.* 1982, A18, 173.
11. K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, R. Yosomiya, *J. Appli. Polym. Sci.* 1982, 27, 4529.
12. V. I. Trachenko, Y. N. Zil'berman, T. F. Shatskaya, E. G. Pomerantseva, *Polym. Sci., USSR* 1986, 28, 646.
13. Tong, H.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Macromolecules* 2003, 36, 2584–2586.
14. de Soler–Illia, G. J.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093–4138.
15. Wang, X.; Kim, Y.–G.; Drew, C.; Ku, B.–C.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. *Nano Lett.* 2004, 4, 331–334.
16. Murphy, C. B.; Zhang, Y.; Troxler, T.; Ferry, V.; Martin, J. J.; Jones, W. E., Jr. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 1537–1543.
17. Levinson, W. A.; Arnold, A.; Dehodgins, O. *Polym. Eng. Sci.* 1993, 33, 980.
18. Decher, G. *Science* 1997, 277, 1232.
19. Jang, S.–Y.; Sotzing, G. A. *Macromolecules* 2004, 37, 4351–4359.
20. Zotti, G.; Marin, R. A.; Gallazzi, M. C. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2945–2950.

21. Jang, S.-Y.; Sotzing, G. A.; Márquez, M. *Macromolecules* 2002, 35, 7293–7300.
22. DiCesare, N.; Belletete, M.; Marrano, C.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 795–802.
23. Taranekar, P.; Baba, A.; Fulghum, T.; Advincula, R. *Macromolecules* 2005, 38, 3679–3687.
24. Romero, B.; Schaer, M.; Leclerc, M.; Ades, D.; Siove, A.; Zuppiroli, L. *Synth. Met.* 1996, 80, 271.
25. Peng, Z. H.; Bao, Z. N.; Galvin, M. E. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2086.
26. Van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A. Bach, I.; Stossel, P.; Brunner, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7718.
27. Kippelen, B.; Tamura, K.; Peyghambarian, N.; Padias, A. B.; Hall, H. K. *Phys. Rev. B* 1993, 48, 10710.
28. Zhang, Y. D.; Wada, T.; Sasabe, H. *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 809.
29. Schwendeman, I.; Hickman, R.; Sonmez, G.; Schottland, P.; Zong, K.; Welsh, D. M. Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* 2002, 14, 3118.
30. Witker, D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* 2005, 38, 7636.
31. Ling Q. D.; Song, Y.; Ding, S. J.; Zhu, C. X.; Chan, D. S. H.; Kwong, D. L.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Adv. Mater.* 2005, 17, 455.
32. Xia, C. J.; Advincula, R. C. *Macromolecules* 2001, 34, 5854.
33. Baba, A.; Onishi, K.; Knoll, W.; Advincula, R. C. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 18949.
34. Taranekar, P.; Baba, A.; Fulghum, T. M.; Advincula, R. *Macromolecules* 2005, 38, 3679.
35. Fulghum, T.; Karim, S. M. A.; Baba, A.; Taranekar, P.; Nakai, T.; Masuda, T.; Advincula, R. C. *Macromolecules* 2006, 39, 1467.
36. Waenkaew, P.; Taranekar, P.; Phanichphant, P.; Advincula, R. *Macrom. Rapid Commun.* 2007, 28, 1522.

37. Taranekar, P.; Fulghum, T.; Baba, A.; Patton, D.; Advincula, R. *Langmuir* 2007, 23, 908.
38. Huang, C.; Jiang, G.; Advincula, R. *Macromolecules* 2008, 41, 4661.
39. Peng, Z.; Bao, Z.; Galvin, M. E. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2086.
40. Liu, B.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Chem. Mater.* 2001, 13, 1984.
41. Li, Y.; Ding, J.; Day, M.; Tao, Y.; Lu, J.; D'iorio, M. *Chem. Mater.* 2004, 16, 2165.
42. Morin, J. F.; Leclerc, M.; Ades, D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 761.
43. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098.
44. Argun, A. A.; Aubert, P. H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4401.
45. Zhu, Y.; Champion, R. D.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* 2006, 39, 8712.
46. Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Chem. Comm.* 2005, 26, 3245.
47. Jang, S. Y.; Sotzing, G. A.; Márquez, M. *Macromolecules* 2002, 35, 7293.
48. Weder, C. *Chem. Commun.* 2005, 43, 5378.
49. Xia, C.; Fan, X. W.; Park, M. K.; Advincula, R. C. *Langmuir* 2001, 17, 7893.
50. Taranekar, P.; Fan, X. W.; Advincula, R. *Langmuir* 2002, 18, 7943.
51. Taranekar, P.; Park, J.-Y.; Fulghum, T.; Patton, D.; Advincula, R. *Adv. Mater.* 2006, 18, 2461.
52. Taranekar, P.; Fulghum, T.; Patton, D.; Ponnampati, R.; Clyde, G.; Advincula, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12537.

53. Bo, Z.; Zhang, W.; Zhang, X.; Zhang, C.; Shen J. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1323.
54. Fu, Y.; Li, Y.; Li, J.; Yan, S.; Bo, Z. *Macromolecules* 2004, 37, 6395.
55. Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd fully revised ed.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2006.
56. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: New York, 2002.
57. Jang, S.-Y.; Sotzing, G. *Macromolecules* 2002, 35, 7293–7300.
58. Choudhury, K. R.; Samoc, M.; Patra, A.; Prasad, P. N. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 1556–1562.
59. Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Tenhu, H. *Langmuir* 2003, 19, 3499–3504.
60. Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 882–889.
61. Schrebler, R.; Grez, P.; Cury, P.; Veas, C.; Merino, M.; Gómez, H.; Córdova, R.; del Valle, M. A. *J. Electroanal. Chem.* 1997, 430, 77.
62. Stenzel, M. H.; Zhang, L.; Huck, W. T. S. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1121–1126.
63. Malenfant, P. R. L.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* 2000, 33, 3634.
64. Krishnamoorthy, K.; Ambade, A. V.; Mishra, S. P.; Kanungo, M.; Con tractor, A. Q.; Kumar, A. *Polymer* 2002, 43, 6465.
65. Lepore, S. D.; He, Y. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 8261.
66. Taranekar, P.; Park, J.-Y.; Fulghum, T.; Patton, D.; and Advincula, R. *Adv. Mater.* 2006, 18, 2461.
67. Hayashida, S.; Sukegawa, K.; Niwa, O. *Synth. Met.* 1990, 35, 253–261.
68. Abe, S. Y.; Bemedé, J. C.; Delvalle, M. A.; Tregouet, Y.; Ragot, F.; Diaz, F. R.; Lefrant, S. *Synth. Met.* 2002, 126, 1–6.



## EPÍLOGO

### Conclusiones y perspectivas

En este libro se han consignado los principales métodos descritos hasta la fecha para combinar la técnica de electrodeposición de macroprecursores para la polimerización RAFT y la polimerización iniciada desde la superficie una vez depositados estos macroprecursores vía RAFT. En el primer capítulo se hizo una revisión bibliográfica de los principales estudios relacionados con la técnica de electropolimerización y se definieron los principales términos relacionados con el tema. Esta revisión permitió analizar las perspectivas y la dirección de los estudios en este campo y muestra que hoy se aplica la técnica para modificar de manera rápida y eficiente superficies conductoras para disminuir el número de pasos sintéticos para la funcionalización química o evitarlos. Este aspecto es bien importante, pues en la industria se requieren métodos de modificación superficial altamente eficientes, reproducibles y rápidos que eviten sobrecostos y demoras en la preparación. Finalmente, la combinación con técnicas de polimerización controlada como RAFT, ROMP y ATRP, permite obtener superficies altamente homogéneas y ultradelgadas, pero con una baja densidad de anclamiento, lo que implica un mayor estudio sobre este aspecto para perfeccionar la técnica de modificación superficial. Otra particularidad que se debe tener en cuenta, es la necesidad de trabajar con otro tipo de superficies como partículas esféricas y nanotubos, para analizar el efecto y la eficiencia de la técnica sobre la modificación superficial.

En nuestro grupo de investigación seguiremos trabajando sobre este aspecto de alta importancia y novedad, ya que podría impactar fuertemente la industria de preparación de superficies para diversos fines.



En este libro se describe la combinación de métodos de electrodeposición con técnicas de polimerización radicalaria controlada. La modificación de superficies metálicas es atractiva por el gran número de aplicaciones que se pueden obtener. Asimismo, es posible diseñar cualquier tipo de superficie con las propiedades requeridas utilizando una combinación de métodos electroquímicos y de polimerización radicalaria controlada. La ventaja de esta combinación de métodos estriba en la posibilidad de conseguir la funcionalización de manera rápida y eficiente, la polimerización con la técnica controlada radicalaria RAFT (*Reversible addition–fragmentation radical polymerization*), lo cual permite incluir prácticamente cualquier funcionalidad en los monómeros y las condiciones poco exigentes de la polimerización radicalaria, lo que faculta para emplear este proceso en la industria.



UNIVERSIDAD DE  
SAN BUENAVENTURA  
CALI