



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA

**“Estudio electroquímico de la transferencia de
dendrímeros poli(amidoamina) a través de la
interfase de dos líquidos inmiscibles”**

PRESENTADO POR:

M. en EQ. Miguel Ángel González Fuentes

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Febrero, 2010.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en EQ. Miguel Ángel González Fuentes

DIRIGIDA POR:

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

SINODALES

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar.

Presidente

Firma

Dr. René Antaño López

Secretario

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Vocal

Firma

Dra. Guadalupe García Jiménez

Vocal

Firma

Dr. Miguel Velázquez Manzanares

Vocal

Firma

RESUMEN

En el presente trabajo, se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la transferencia de dendrímeros PAMAM de diferentes generaciones, a través de la interfase entre dos líquidos inmiscibles. El sistema consistió en una celda de unión de tres fases, en la que un electrodo cilíndrico de Au cruza verticalmente la interfase agua-1,2-dicloroetano. La electro-oxidación de la molécula redox decametil-ferroceno, disuelta en la fase orgánica, permitió la transferencia de dendrímeros con grupos funcionales carboxilos presentes en la fase acuosa, para compensar el exceso de carga generada.

Se emplearon las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para evaluar los parámetros cinéticos y termodinámicos involucrados en el proceso de transferencia de los dendrímeros.

Se encontró que el proceso de transferencia de dendrímeros presenta una limitación cinética, la cual es asociada a un proceso de adsorción en la interfase líquido-líquido. Así mismo, se observó que la constante de velocidad de transferencia de dendrímeros disminuye conforme aumenta la generación.

Por otro lado, el comportamiento termodinámico indica que los dendrímeros son solvatados preferencialmente en agua, dado que la energía de Gibbs de transferencia del agua al dicloroetano es positiva en todos los casos. Los datos termodinámicos muestran que el proceso de transferencia es controlado entrópicamente.

ABSTRACT

In this work, we show the results obtained about the transfer of PAMAM dendrimers bearing carboxylic acid peripheral groups between two immiscible liquids, studied by means of the three phase junction system, using a gold wire vertically crossing the interface and decamethyl ferrocene as the redox probe in the organic phase.

Electrochemical experiments were carried out with the use of Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), in order to evaluate the kinetics and thermodynamics of dendrimer transfer across the water-1,2-Dichloroethane interface.

It was found that the dendrimer transfer shows kinetic limitations, which is supposed due to adsorption of these polymers at the liquid-liquid interface.

The thermodynamic behavior shows that the Gibbs energy of transfer is positive for all dendrimer generations, thus, these polymers are preferentially solvated in water. Thermodynamic data indicate that the phase transfer process is entropically controlled.

Four dendrimer generations were analyzed and it was found that the kinetics as well as the thermodynamics of the phase transfer reaction are size dependent.



Este trabajo fue realizado en el

**Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica
(CIDETEQ)**

bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Agradecimientos

Al Señor, Rey de Reyes y Padre Eterno, por sobre todas las cosas.

A mi esposa, Aly, por tu amor y gran apoyo. Te amo.

A mis papás, Angel y Mely, y a mi hermanita, Jacky; a mis suegros Yoli y Abraham; a mis cuñados Eri, Abraham (y Alma) y Moi; a toda mi familia. Gracias a todos por su cariño y apoyo incondicional.

A mi asesor, Dr. Luis A. Godínez por todo el apoyo y confianza que me brindó.

A mis sinodales, por sus acertados e interesantes comentarios durante la revisión de este escrito.

A Juan Manríquez, por el apoyo recibido.

A mis compañeros de laboratorio y a mis amigos, en especial a Alex Medel, Tamayo y Ulises.

A Isa y memo, por su apoyo técnico durante mi estancia en cideteq.

Un agradecimiento especial al Dr. René Antaño López, Dr. Luis A. Ortiz Frade y Dr. Miguel Velázquez Manzanares, por su disposición, apoyo y sugerencias, no sólo durante la revisión de la tesis, sino durante el desarrollo del trabajo experimental.

A CIDETEIQ y CONACyT, por hacer posible el desarrollo de este trabajo.

Contenido

Capítulo I. Fundamentos.....	1
1.1 Conceptos fundamentales de la transferencia de carga en interfases líquidas.....	1
1.1.1 La interfase líquido-líquido.....	1
1.1.2 Interfase entre Dos Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (IDSEI).....	3
1.1.3 Termodinámica de la transferencia de iones.....	7
1.1.4 Estructura de la interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles.....	11
1.1.5 Transferencia iónica asistida.....	13
1.1.6 Aplicaciones analíticas.....	15
1.2 Dendrímeros.....	20
1.2.1 Estructura.....	20
1.2.2 Propiedades de endo y exo-recepción en los dendrímeros.....	22
1.2.3 Aplicaciones.....	24
Capítulo II. Justificación y objetivos.....	26
2.1 Justificación del proyecto.....	26
2.2 Objetivos Generales.....	26
2.3 Objetivos Específicos.....	26
Capítulo III. Estudio de la transferencia de iones a través de la interfase líquido- líquido mediante celda de cuatro electrodos (IDSEI).....	28
3.1 Introducción.....	28
3.2 Diseño, construcción y validación de la celda de cuatro electrodos.....	28
3.2.1 Ventana de potencial.....	31
3.2.2 Transferencia de TMA ⁺	34
3.2.3 Pruebas de transferencia de dendrímeros.....	37

Capítulo IV. Estudio de la transferencia de dendrímeros a través de la interfase agua-DCE en celda de unión de tres fases	40
4.1 Introducción	40
4.2 Transferencia de iones en el sistema de unión de tres fases	43
4.2.1 Limpieza de los electrodos de Au	46
4.2.2 Comportamiento electroquímico del dmfc en la interfase Au-DCE	47
4.2.3 Transferencia de NO_3^- , Cl^- y I^-	49
4.3 Transferencia de dendrímeros PAMAM en el sistema de unión de tres fases	59
4.3.1 Voltamperometría cíclica en ausencia de electrolito soporte en la fase orgánica	60
4.4 Cinética de transferencia de dendrímeros	71
4.4.1 Estudio del efecto de la concentración de dendrímeros en el comportamiento electroquímico del dmfc	75
4.4.2 Determinación de las constantes de transferencia de dendrímeros mediante Voltamperometría Cíclica	77
4.4.3 Determinación de las constantes de transferencia de dendrímeros mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	85
4.5 Termodinámica de transferencia de dendrímeros	92
Capítulo V. Conclusiones y perspectivas	103
5.1 Conclusiones	103
5.2 Perspectivas	105
Anexo: Equipo y Materiales	106
Referencias bibliográficas	107
Artículo Publicado	116

Capítulo I

FUNDAMENTOS

Capítulo I. Fundamentos

1.1 Conceptos fundamentales de la transferencia de carga en interfases líquidas

1.1.1 La interfase líquido-líquido

El término *interfase*, se refiere al plano bidimensional que separa dos fases que no se mezclan¹. A nivel molecular, más que una entidad bidimensional, la interfase es una región que posee un volumen y sus propiedades difieren del seno de cada fase².

Cuando dos líquidos inmiscibles son puestos en contacto, en la frontera que separa cada fase se forma lo que se conoce como interfase líquido-líquido, ó simplemente interfase líquida.

Usualmente, una de las fases es agua, mientras que la otra es un disolvente orgánico polar de mediana o alta permitividad dieléctrica, como nitrobenzono, 1,2-dicloroetano y o-nitrofenil octil éter, que son los más frecuentemente empleados en el estudio electroquímico de interfases líquido-líquido¹.

Los sistemas de interfases líquido-líquido tienen aplicaciones en diversas áreas de la química, como en detección electroanalítica (interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles)^{3,4}, separación y purificación de compuestos^{5,6}, catálisis por transferencia de fase^{7,8}, entre otras.

Por otra parte, la importancia de la investigación en interfases líquidas radica en que los procesos que ocurren en las membranas biológicas, tales como transporte iónico⁹ y liberación de fármacos¹⁰, se pueden estudiar y modelar precisamente a partir del análisis de reacciones similares a las que ocurren en estas interfases.

De esta manera, las interfases entre dos líquidos inmiscibles proporcionan, entre otras cosas, la posibilidad de investigar procesos de transporte entre dos fases líquidas.

Por otro lado, considerando la naturaleza química de la especie que se transfiere a través de la interfase, se pueden emplear distintas metodologías de estudio:

a) Cuando se requiere estudiar la partición y/o distribución de una molécula neutra en un sistema bifásico, se emplea principalmente la técnica de *Shake Flask*, que es muy sencilla y consiste en poner en contacto dos fases líquidas inmiscibles, en una de las cuales se encuentra presente la especie química a transferir. El sistema se agita vigorosamente durante un determinado tiempo y posteriormente se deja en reposo, hasta que las fases contiguas se aclaren. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio se mide la concentración del soluto en cada fase¹¹. La razón entre ambas concentraciones proporciona el valor del coeficiente de reparto (P_i), que es una medida del carácter lipofílico del soluto¹²:

$$P_i = \frac{a_i^{org}}{a_i^{ac}} = \exp\left(-\frac{\mu_i^{o,org} - \mu_i^{o,ac}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org}}{RT}\right) \quad (1)$$

Donde a es la actividad y μ^o el potencial químico estándar de la especie i , y los superíndices *org* y *ac* se refieren a la fase orgánica y acuosa, respectivamente. $\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org}$ es la energía libre de Gibbs estándar de transferencia de la fase acuosa a la orgánica, R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

El coeficiente de reparto para especies neutras también se puede estimar mediante Cromatografía Líquida¹³ o el método indirecto de Abraham¹⁴. Este método es muy utilizado en farmacología para estudiar el coeficiente de partición de drogas.

b) Si la especie que se requiere estudiar se encuentra cargada o se puede cargar mediante la manipulación del pH de la fase acuosa, las técnicas electroquímicas se pueden acoplar a estos sistemas, siendo apropiadas para su estudio. Estas técnicas consisten en la aplicación de un campo eléctrico a través de la interfase, que hará que los iones se muevan en una determinada dirección y se transfieran de una fase a la otra¹⁵. Los métodos electroquímicos también proporcionan una medida del coeficiente

de partición iónica, cuya relación con la energía de Gibbs de transferencia es igual que en la ecuación (1); sin embargo, para especies cargadas, este parámetro también depende del potencial estándar de transferencia del ión ($\Delta_{ac}^{org} \phi_i^o$) y del potencial interfacial ($\Delta_{ac}^{org} \phi = \phi^{org} - \phi^{ac}$):

$$P_i = \frac{a_i^{org}}{a_i^{ac}} = \exp \left[\frac{z_i F (\Delta_{ac}^{org} \phi_i^o - \Delta_{ac}^{org} \phi)}{RT} \right] \quad (1a)$$

El tipo de celda electroquímica que convencionalmente se emplea para el estudio de transferencia de carga en la interfase líquida involucra la Interfase entre Dos Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (IDSEI)¹⁶. En la siguiente sección se proporcionarán los fundamentos de la teoría electroquímica en la transferencia de carga a través de los sistemas IDSEI.

1.1.2 Interfase entre Dos Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (IDSEI)

Los sistemas de Interfase entre Dos Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (IDSEI) ó ITIES (por sus siglas en inglés), son aquellos en los cuales cada fase contiene disuelto un electrolito y se emplean en estudios electroquímicos de transferencia de carga¹⁷.

A principios del siglo pasado, Nernst y Riesenfeld fueron los primeros en observar los fenómenos de transferencia de carga a través de las IDSEIs, empleando especies coloridas, mediante la aplicación de corriente eléctrica al sistema agua/fenol/agua¹⁸.

La importancia de las IDSEIs en el área de Biología tomó sentido cuando Cremer, en 1906, reportó que las celdas de concentración agua/orgánico/agua se comportaban de manera similar a las membranas biológicas¹⁹.

Más tarde, en 1968, Gavach y colaboradores reportaron por primera vez que las IDSEIs podían ser polarizadas en un rango de potencial determinado. Además, concluyeron cuando un catión orgánico se disolvía en ambas fases (ión común) del

sistema IDSEI la interfase no era polarizable. Este trabajo fue un avance importante en el área, dado que los autores proporcionaron un método experimental para el estudio de estos sistemas²⁰.

Una segunda contribución clave fue hecha por Koryta y colaboradores en 1977, cuando introdujeron el concepto de polarizabilidad de las IDSEI basado en la energía libre estándar de transferencia iónica²¹. Anteriormente, los autores ya habían propuesto que tal tipo de interfaces son análogas a aquellas formadas por un electrodo metálico sumergido en una solución electrolítica²².

A partir de entonces, la investigación alrededor de la estructura de las interfaces entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles y de los procesos de transferencia de carga a través de ellas surgió como una nueva categoría de la electroquímica que sigue en desarrollo. Actualmente, conocimientos detallados acerca de la dinámica en IDSEIs se han originado a partir de los estudios, tanto teóricos como experimentales, acerca de la estructura de la doble capa y la cinética de transferencia de carga en estas interfaces²³.

La celda electroquímica típica para estudios en IDSEIs está constituida de una configuración de 4 electrodos: dos electrodos de referencia y dos contraelectrodos (normalmente alambre de Pt), cada electrodo de referencia y cada contraelectrodo son introducidos en sus fases correspondientes²⁴. La Figura 1 muestra un diagrama simplificado de este tipo de celdas.

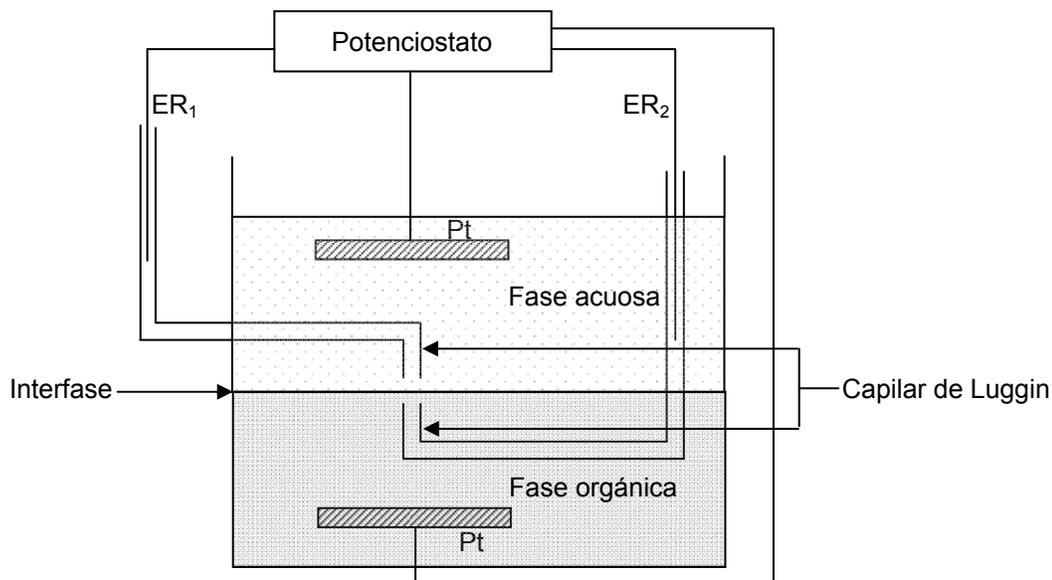


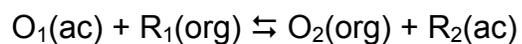
Figura 1: Celda de cuatro electrodos para el estudio de interfaces de dos soluciones electrolíticas inmiscibles. ER₁ corresponde al electrodo de referencia en la fase acuosa y ER₂ al de la fase orgánica. Los electrodos de Pt funcionan como contraelectrodo en cada fase.

Tal como se muestra en la Figura 1, la interfase se forma entre los capilares de Luggin. Los electrodos de referencia miden el potencial a través de la interfase y los contraelectrodos miden la corriente que pasa a través de ella; esta corriente se ajusta en función del potencial demandado.

Existen dos tipos de transferencia de carga que se pueden llevar a cabo en la IDSEI:

a) Transferencia electrónica entre un par redox (especie electroactiva) disuelta en la fase acuosa y otra en la fase orgánica; por ejemplo, ferroceno/ferroceno⁺ en nitrobenceno y Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ en agua²⁵.

Para una transferencia mono-electrónica simple entre los pares redox, la reacción será:



donde O_1 y R_1 corresponden a las especies inicialmente neutras, que al intercambiar electrones a través de la interfase líquido-líquido producen R_2 y O_2 respectivamente. Las abreviaturas (ac) y (org) denotan las fases acuosa y orgánica, respectivamente. En condiciones de equilibrio, la ecuación de Nernst para esta reacción será:

$$\Delta_{ac}^{org} \phi = (\phi^{org} - \phi^{ac}) = \Delta_{ac}^{org} \phi_{TE}^o + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{O_1}^{ac} a_{R_1}^{org}}{a_{R_2}^{ac} a_{O_2}^{org}} \right] \quad (2)$$

donde $\Delta_{ac}^{org} \phi$ es la diferencia de potencial de Galvani a través de la interfase y $\Delta_{ac}^{org} \phi_{TE}^o$ es el potencial estándar de transferencia electrónica (TE) a través de la interfase, que está dado por:

$$\Delta_{ac}^{org} \phi_{TE}^o = E_{O_1/R_1}^{o,ac} - E_{O_2/R_2}^{o,org} \quad (3)$$

Como se mencionó, la ecuación (2) aplica para el caso de transferencia electrónica simple a través de la interfase líquido-líquido; para reacciones más complejas en las que la estequiometría es distinta o intervienen otras especies, se debe ajustar la ecuación²⁶.

b) Transferencia iónica. En este tipo de reacción no hay un cambio en el estado de oxidación de las especies que participan, es decir, no existe transferencia electrónica, únicamente ocurre un transporte de iones entre los disolventes. Por ejemplo, para la transferencia de la especie cargada i se tiene:



Para este equilibrio, la ecuación de Nernst se expresa de la siguiente forma²⁷:

$$\Delta_{org}^{ac} \phi_i = \Delta_{org}^{ac} \phi_i^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{org}}{a_i^{ac}} \quad (4)$$

donde $\Delta_{org}^{ac} \phi_i$ y z_i corresponden al potencial estándar de transferencia y la carga (con su respectivo signo) de la especie i , mientras que a_i^{org} y a_i^{ac} se refieren a la actividad del ión en las fases orgánica y acuosa, respectivamente.

Ó bien, de forma general²⁸:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \quad (5)$$

Siendo α y β las fases en contacto.

1.1.3 Termodinámica de la transferencia de iones

En la sección anterior se definió una de las ecuaciones termodinámicas más importantes en la electroquímica de transferencia de iones a través de interfases líquidas, que es análoga a la ecuación de Nernst para transferencia de electrones. Esta ecuación proviene de los potenciales electroquímicos de una especie cargada en cada fase. En el equilibrio, estos valores son iguales²⁹:

$$\tilde{\mu}_i^{ac} = \tilde{\mu}_i^{org} \quad (6)$$

El potencial electroquímico de la especie i en una fase s se puede expresar en términos de sus contribuciones química y eléctrica de la siguiente forma:

$$\tilde{\mu}_i^s = \mu_i^{o,s} + RT \ln(a_i^s) + z_i F \phi^s \quad (7)$$

Al substituir la ecuación (7) en (6), se obtiene:

$$\mu_i^{o,ac} + RT \ln(a_i^{ac}) + z_i F \phi^{ac} = \mu_i^{o,org} + RT \ln(a_i^{org}) + z_i F \phi^{org} \quad (8)$$

Agrupando y reordenando:

$$z_i F (\phi^{org} - \phi^{ac}) = -(\mu_i^{o,org} - \mu_i^{o,ac}) + RT \ln \left(\frac{a_i^{ac}}{a_i^{org}} \right) \quad (9)$$

La diferencia de potencial de Galvani estándar de transferencia del ión i , corresponde a la diferencia entre sus potenciales químicos estándar en cada fase, tal como lo define la siguiente ecuación²⁹:

$$\Delta_{org}^{ac} \phi_i^o = \frac{\mu_i^{o,org} - \mu_i^{o,ac}}{z_i F} \quad (10)$$

Ya que $\Delta_{org}^{ac} \phi_i^o$ implica la transferencia del ión de la fase orgánica a la fase acuosa, la ecuación (10) puede escribirse de manera que considere la transferencia de la fase acuosa hacia la orgánica:

$$z_i F \Delta_{ac}^{org} \phi_i^o = -(\mu_i^{o,org} - \mu_i^{o,ac}) \quad (11)$$

La diferencia de potencial de Galvani en la interfase resulta del reparto de las especies cargadas en ambas fases, debido a que su energía es diferente en cada una de ellas³⁰:

$$\Delta_{ac}^{org} \phi_i = \phi^{org} - \phi^{ac} \quad (12)$$

Substituyendo (11) y (12) en (9):

$$z_i F \Delta_{ac}^{org} \phi_i = z_i F \Delta_{ac}^{org} \phi_i^o + RT \ln \left(\frac{a_i^{ac}}{a_i^{org}} \right) \quad (13)$$

Y dividiendo (13) por $z_i F$ se llega al análogo de la ecuación de Nernst para la transferencia de iones en interfaces líquido-líquido:

$$\Delta_{ac}^{org} \phi_i = \Delta_{ac}^{org} \phi_i^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{ac}}{a_i^{org}} \right) \quad (14)$$

Como se mencionó anteriormente, el estudio de este tipo de procesos puede realizarse, por diferentes métodos, tanto para especies neutras como cargadas. Por tanto, es importante y útil el cálculo de la energía libre de Gibbs de transferencia, que debe ser el mismo para una especie determinada, independientemente de la técnica empleada y permite la comparación del carácter lipofílico entre distintas moléculas. La energía libre de Gibbs de transferencia ($\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org}$) es la diferencia en la energía de solvatación de la especie en cada fase, es decir, la diferencia entre los potenciales químicos estándar de la molécula en cada disolvente³¹, tal como se indica en la siguiente ecuación³²:

$$\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org} = \mu_i^{o,org} - \mu_i^{o,ac} \quad (15)$$

Así, de (11) se llega a³³:

$$\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org} = -z_i F \Delta_{ac}^{org} \phi_i^o \quad (16)$$

Al substituir $\Delta_{ac}^{org} \phi_i^o$ por $\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org}$ en (14), se obtiene una forma alternativa de expresión de la ecuación de Nernst³⁴:

$$\Delta_{ac}^{org} \phi_i = -\frac{\Delta G_{tr,i}^{o,ac \rightarrow org}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{ac}}{a_i^{org}} \right) \quad (17)$$

1.1.3.1 Hipótesis Extra-termodinámica

Las propiedades termodinámicas de los electrolitos dependen de la contribución de las especies con carga opuesta que los forman. Se considera por lo tanto, que la energía de Gibbs de transferencia de una sal es una función aditiva de la energía de Gibbs de transferencia del anión y del catión. Por esto, desde el punto de vista estrictamente termodinámico, la energía de Gibbs de transferencia de una sal es la que puede ser medida experimentalmente, mientras que se desconoce la aportación de sus iones individuales.

Este hecho impone la necesidad de recurrir a una suposición extra-termodinámica para dividir la energía de Gibbs de transferencia de una sal en sus contribuciones iónicas. Una suposición ó hipótesis acerca de la energética de una reacción es llamada extra-termodinámica cuando no existe una forma estricta de probar que es termodinámicamente correcta.

Existen varias suposiciones extra-termodinámicas, sin embargo, sólo se mencionará la más aceptada, que ha demostrado ser la más razonable y que más información ha aportado; esto es gracias al análisis sistemático llevado a cabo por Marcus³⁵. Se trata de la hipótesis del TATB (Tetrafenil Borato de Tetrafenil Arsonio), la cual establece que la energía de Gibbs de transferencia del anión tetrafenil borato (Ph_4B^-) es la misma que la del catión tetrafenil arsonio (Ph_4As^+) para cualquier par de disolventes^{36,37}. Lo anterior se puede resumir, para el caso de la transferencia de los iones Ph_4B^- y Ph_4As^+ desde una fase acuosa hacia un disolvente orgánico S :

$$\Delta G_{tr,(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+}^{o,ac \rightarrow S} = \Delta G_{tr,B(\text{C}_6\text{H}_5)_4}^{o,ac \rightarrow S} \quad (18)$$

Esta suposición se basa en el hecho de que los iones del TATB son grandes, aproximadamente esféricos y su periferia no es reactiva. En esta suposición, se considera que el catión es del mismo tamaño que el anión³⁸, tal como se puede inferir de la inspección de la Figura 2. Grunwald y col. propusieron esta hipótesis³⁹, bajo el razonamiento de que los grupos fenilo dispuestos de forma simétrica alrededor del átomo cargado hacen que su interacción con las moléculas del disolvente sea despreciable. Con esto, la solvatación sería parecida a la de una molécula neutra con la misma estructura y tamaño, por lo que el signo de la carga no tendría efecto⁴⁰.

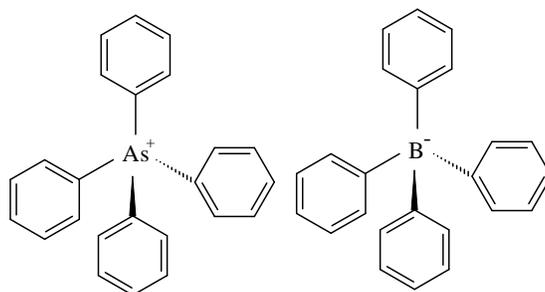


Figura 2: Estructura de los iones Ph_4B^- y Ph_4As^+ .

Así, es posible establecer una escala de energía de Gibbs de transferencia para iones individuales, a partir de experimentos electroquímicos en los que la sal $\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}$ (también representada por TPAsTPB) constituye el electrolito soporte en la fase orgánica. El potencial en el centro de simetría de la curva corriente-potencial en voltametría cíclica se considera como el valor de origen (cero) de la escala de potencial del TATB, con la ventana de potencial limitada por la transferencia de TPAs^+ en el extremo negativo y TPB^- en el extremo positivo.

Cuando se desea realizar experimentos con un electrolito orgánico diferente, la práctica más común para estimar los potenciales y energías de Gibbs de transferencia es añadir a la fase acuosa (al final del experimento), una sal cuya energía de Gibbs de transferencia es conocida; de esta forma, dicha sal hace el papel de referencia. El cloruro de tetrametilamonio (TMACl) es empleado frecuentemente con este propósito.

1.1.4 Estructura de la interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles

Con el avance en la investigación de las interfases líquidas, la estructura de la doble capa en la interfase líquido-líquido ha tomado mucha importancia, dado que puede influir en los procesos de transferencia de carga. Con base en esto, han surgido diversos modelos que la describen. Éstos han sido resultado, en gran parte, de experimentos electroquímicos y se describen brevemente a continuación.

a) Modelo de Gouy, Chapman y Stern.

El modelo de Gouy y Chapman fue derivado para la interfase metal-electrolito. A partir de ciertas simplificaciones del sistema en estudio, como considerar los iones como cargas puntuales y el disolvente como un medio continuo, se obtuvieron las relaciones entre el potencial y la densidad de carga superficial. Stern amplió este modelo considerando los dipolos orientados del disolvente o iones adsorbidos específicamente en una capa interna. Al extrapolar el modelo a la interfase líquido-líquido, ésta se compone de una doble capa en el lado de cada fase. Sin embargo, la idea de una capa interna no es aplicable a la interfase líquido-líquido, pues en ésta, puede suceder la transferencia de iones⁴¹.

b) Modelo de Verwey y Niessen.

En éste, la doble capa de cada fase se considera independiente de la otra. Las propiedades de cada una de ellas fueron estimadas a partir del modelo de Gouy-Chapman, por lo que sufre de las mismas limitaciones⁴¹.

c) Modelo modificado de Verwey-Niessen

Fue propuesto por Gavach⁴² e introduce el concepto de una capa de moléculas de disolvente orientadas libre de iones (o capa interna) que separa los dos planos externos de Helmholtz para cada fase.

d) Modelo de Capa de Disolventes Mezclados

Planteado por Girault y Schiffrin, quienes encontraron mediante medidas de exceso superficial que la variación en el potencial químico estándar es gradual dentro de la interfase⁴³. Este modelo contradice la idea de una capa interna de moléculas orientadas del disolvente, dado que al medir el potencial de carga cero (pzc) para el sistema electrolítico agua-1,2 dicloroetano, demostraron que la caída de potencial interfacial era despreciable y que más bien se distribuye entre ambas fases⁴⁴. Así, el

modelo supone que la interfase no es una zona molecularmente fina, sino una región en la que las fases se entremezclan, de tal manera que sus propiedades cambian gradualmente⁴¹ (ver Figura 3). Este modelo representa la visión más moderna de la estructura de la interfase líquido-líquido y por tanto, la más aceptada.

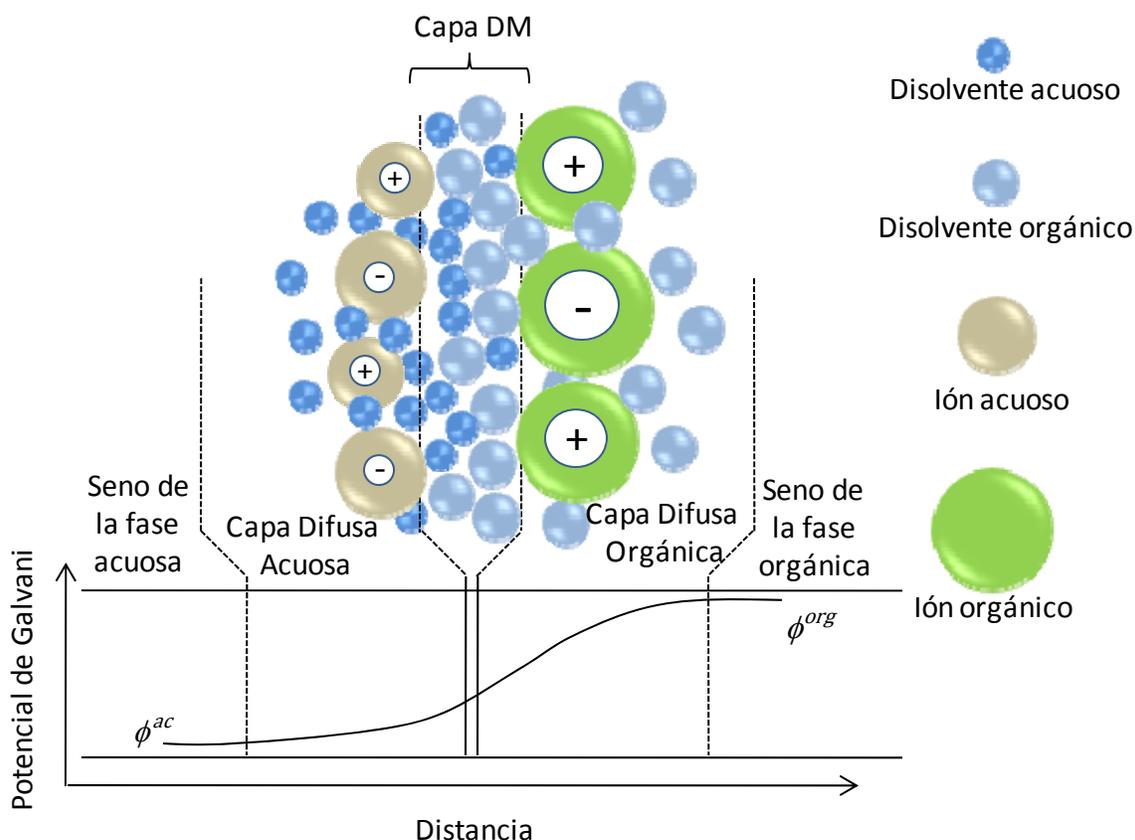


Figura 3: Esquema del modelo de Capa de Disolventes Mezclados para una IDSEI polarizable (basado en el modelo de Girault y Schiffrin⁴⁵) y distribución del potencial en la interfase (basado en el esquema de Raymond⁴⁶). DM: Disolventes Mezclados.

1.1.5 Transferencia iónica asistida

En general, la transferencia de iones en la interfase líquido/líquido puede dividirse en dos tipos:

- Transferencia simple: cuando el único proceso que ocurre es el transporte de los iones entre ambas fases, sin que intervenga alguna otra especie.

- Transferencia asistida ó facilitada: en algunos casos, la transferencia de iones metálicos a través de la interfase de líquidos inmiscibles requiere de mucha energía, debido a que su interacción con el medio en el que se encuentra es muy fuerte, los que los vuelve insolubles en la fase a la cual se pretende transferirlos. La presencia de moléculas ligantes (ionóforos) que forman complejos con estos cationes favorece la disminución de la energía requerida para transferirlos a la fase de interés, de manera que el ionóforo sustituirá las moléculas del disolvente que rodean al catión, con lo cual es protegido y transferido. Generalmente, el proceso se considera como una extracción del catión y dependerá de la naturaleza química del ionóforo, por que el proceso de transferencia facilitada adoptará un determinado mecanismo⁴⁷. . Koryta fue el primero en reportar este tipo de procesos, en 1979⁴⁸.

En los 80's, hubo muchos debates respecto a los mecanismos por medio de los cuales ocurría la transferencia iónica asistida y se emplearon conceptos de los procesos de transferencia electrónica en la interfase metal-disolución. Por ello, en 1991, Shao y colaboradores introdujeron una nueva terminología⁴⁹. Así, la transferencia iónica asistida se subdivide de la siguiente manera (la abreviación corresponde a las siglas en inglés):

a) Complejación acuosa seguida por transferencia (ACT): es aquella en la que el ionóforo disuelto en la fase orgánica difunde hacia la fase acuosa (o bien se encuentra disuelto ya en ella), donde el ión es complejado y posteriormente transferido hacia la fase orgánica.

b) Transferencia seguida por complejación orgánica (TOC): el ión se transfiere a la fase orgánica, donde forma el complejo con el ionóforo y queda confinado en dicha fase.

c) Transferencia por complejación interfacial (TIC): el ionóforo en la fase orgánica y el ión en la fase acuosa difunden hacia la interfase para formar el complejo, el cual se transfiere a la fase orgánica.

d) Transferencia por disociación interfacial (TID): originalmente el ión se encuentra complejado por el ionóforo en la fase orgánica. El complejo difunde a la interfase, ahí se disocia y el ión se transfiere a la fase acuosa, mientras que el ionóforo vuelve al seno de la fase orgánica.

La Figura 4 muestra los diferentes mecanismos propuestos para la transferencia asistida de metales iónicos.

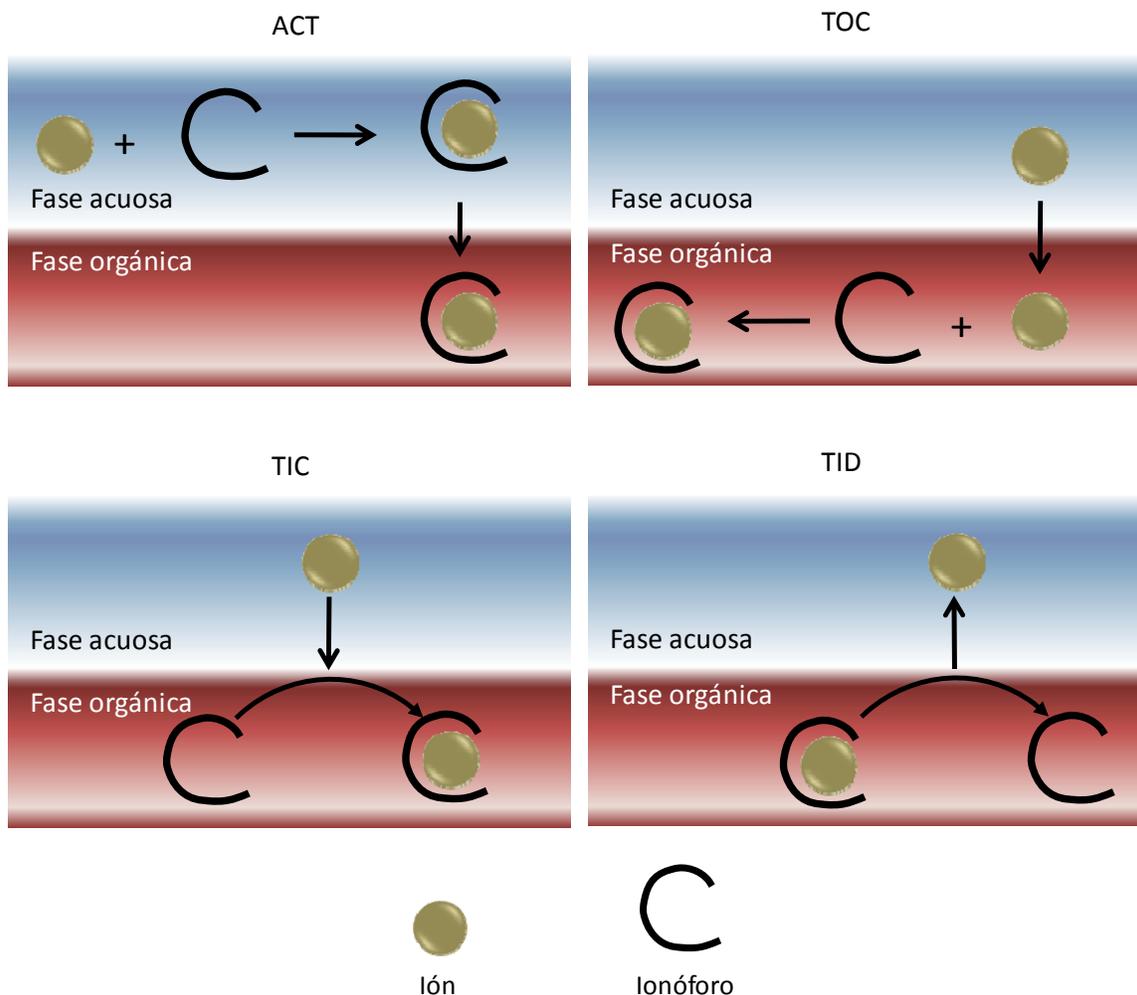


Figura 4: Tipos de transferencia asistida en sistemas IDSEI.

1.1.6 Aplicaciones analíticas

Como se mencionó al inicio de este capítulo, una de las aplicaciones de las interfases de dos soluciones electrolíticas inmiscibles es el electroanálisis, para la detección de iones y otras especies de interés biológico. Por ejemplo, Vagin y col., estudiaron el

comportamiento electroquímico de proteínas pequeñas que no contienen grupos redox, en la interfase agua-*n*-octano⁵⁰. Mediante el uso de un electrodo de carbón cubierto con una capa fina de *n*-octano, la cual contenía un polímero redox y un surfactante, lograron estudiar la transferencia de proteínas como inhibidor de proteinasa de soya (BBI), citocromo *c*, α -quimiotripsina, entre otros. Encontraron que los parámetros analíticos del sistema dependen del peso molecular de la proteína y de sus propiedades interfaciales, por lo que sus resultados son prometedores para el área de química electroanalítica enfocada a proteómica.

Lee y col., reportaron la detección amperométrica de sales de sodio, como NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , etc, en la interfase formada entre agua y una fase gelificada de 2-nitrofeniloctil éter-poli(cloruro de vinilo)⁵¹.

Por otro lado, Kivlehan y col., analizaron el comportamiento de insulina, en la interfase agua-DCE, con el propósito de realizar su detección como una alternativa a los métodos de inmunoensayos, bioensayos y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)⁵².

En este contexto, la transferencia de carga a través de interfases líquidas constituye un tipo de electrodo selectivo de iones (ISE, por sus siglas en inglés). Un ISE es un sensor electroanalítico que contiene una membrana, cuyo potencial indica la actividad del ión a detectar en una muestra.

El siguiente esquema muestra los componentes de un sistema de detección mediante un ISE:



Aquí, el ISE está integrado por el electrodo de referencia 2, la disolución 2 y la membrana. La disolución 1 corresponde a la muestra que contiene la especie a detectar.

Cuando las disoluciones 1 y 2 son inmiscibles, la interfase entre ellas constituye la parte de la membrana. Es en este sistema donde la transferencia de carga a través de la interfase líquido-líquido constituye la forma de detección por ISEs. Por ejemplo, Lee y Girault construyeron un detector amperométrico para cromatografía iónica⁵³ (ver Figura 5).

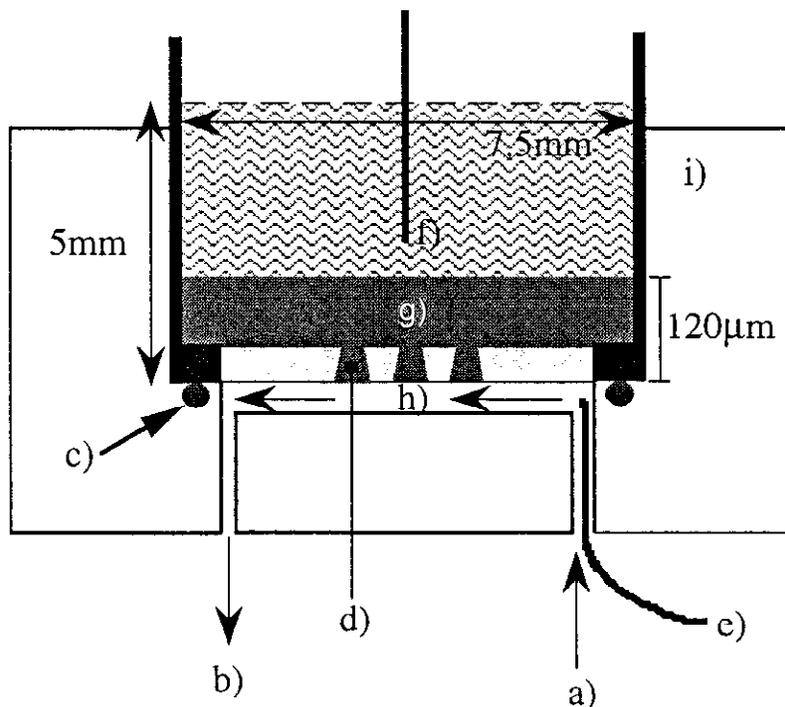


Figura 5: Esquema del detector amperométrico basado en la transferencia de iones a través de la interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles, construido por Lee y Girault⁵³. a) entrada de la muestra, b) salida, c) O-ring, d) película de poli(tereftalato de etileno) perforada, conteniendo gel de poli(cloruro de vinilo)-2 nitrofenil octil éter en los microhuecos, e) alambre de Ag/AgCl, f) ISE para TBA⁺, g) gel orgánico de poli(cloruro de vinilo)-2 nitrofenil octil éter, h) disolución acuosa, i) celda de flujo.

El propósito de mezclar poli(cloruro de vinilo), PVC, con el 2 nitrofenil octil éter (NPOE), es el de crear un gel, para que la interfase sea mecánicamente estable. Cuando el sistema es polarizado a un valor de potencial suficiente, el ión de interés se transfiere de la muestra la fase orgánica, lo que resulta en la generación de corriente eléctrica

que es directamente proporcional a la concentración del analito, tal como se muestra en la Figura 6.

Una ventaja de los métodos de detección amperométrica basados en la transferencia de iones en sistemas IDSEIs, sobre la detección potenciométrica con electrodos selectivos de iones, es que la selectividad puede ser modificada alterando el potencial aplicado.

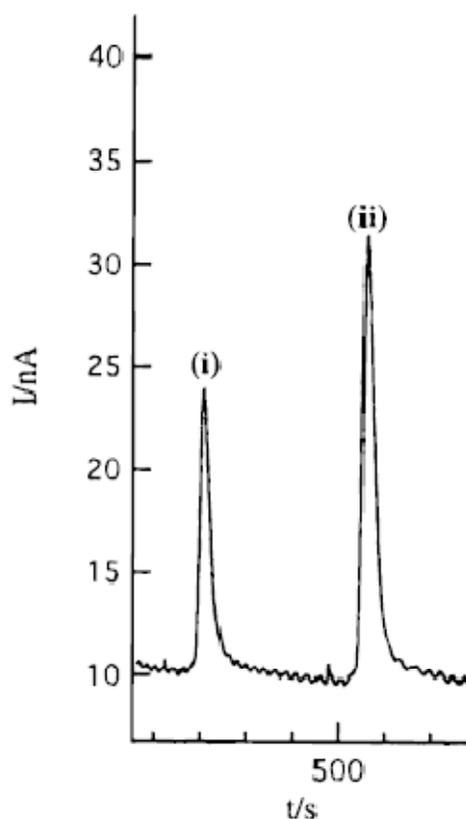


Figura 6: Cronoamperogramas registrados para la detección del ión colina, utilizando la membrana PVC-NPOE a un potencial constante de 480 mV. La concentración es: i) 0,2 mM, ii) 0,3 mM⁵³.

Con el objetivo de disminuir el potencial necesario para realizar la detección, es posible emplear ionóforos que faciliten la transferencia del ión (ver sección 1.1.5). Otra ventaja de utilizar ionóforos es que, cuando son seleccionados adecuadamente, pueden proporcionar una mejora en la selectividad del dispositivo. Por ejemplo, en la transferencia de potasio y amonio, se ha usado valinomicina como ionóforo selectivo^{54,55}.

De esta manera, la transferencia de carga a través de la interfase de dos líquidos inmiscibles representa una opción interesante para el desarrollo de sensores electroquímicos en la detección de analitos electroquímicamente inactivos. Entre las ventajas de la detección electroquímica, en comparación con otros métodos, se puede mencionar la rapidez con que se lleva a cabo el análisis y que no requiere un pretratamiento de la muestra.

1.2 Dendrimeros

1.2.1 Estructura

Los dendrimeros son moléculas orgánicas sintéticas, con estructuras hiper-ramificadas y simétricas, también conocidos como *arbores*, *moléculas cascada*, *moléculas dendríticas* o *Starburst*⁵⁶. Se construyen mediante reacciones sucesivas a partir de un núcleo central. Cada etapa de reacción constituye una capa, llamada *generación*, de tal manera que la molécula crece en la misma forma que las ramas de un árbol. De hecho, la palabra *dendrimer* (introducida por Donald A. Tomalia y col.) deriva del griego *dendron*, que significa *árbol*⁵⁷. La misma palabra en latín, *arbor*, condujo a G. R. Newkome y su grupo de investigación a acuñar la palabra *arborol*⁵⁸.

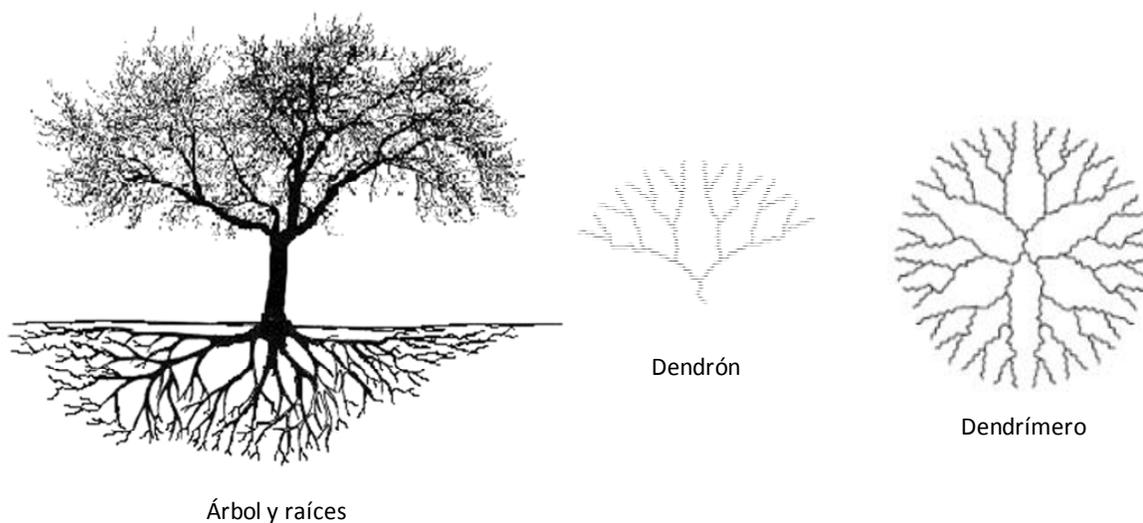


Figura 7: Similitud entre un dendrimer y un árbol. Figuras tomadas de Boas et al.⁵⁹

Los dendrimeros están constituidos por tres partes: un núcleo, que puede ser considerado como el centro de simetría de la molécula completa y contiene un grupo funcional que no se encuentra en el resto de su estructura; unidades de ramificación repetitiva y por último, los grupos terminales, que se encuentran anclados al grupo en el que terminan las ramificaciones, es decir, en la periferia, por lo que también se conocen como grupos periféricos⁶⁰.

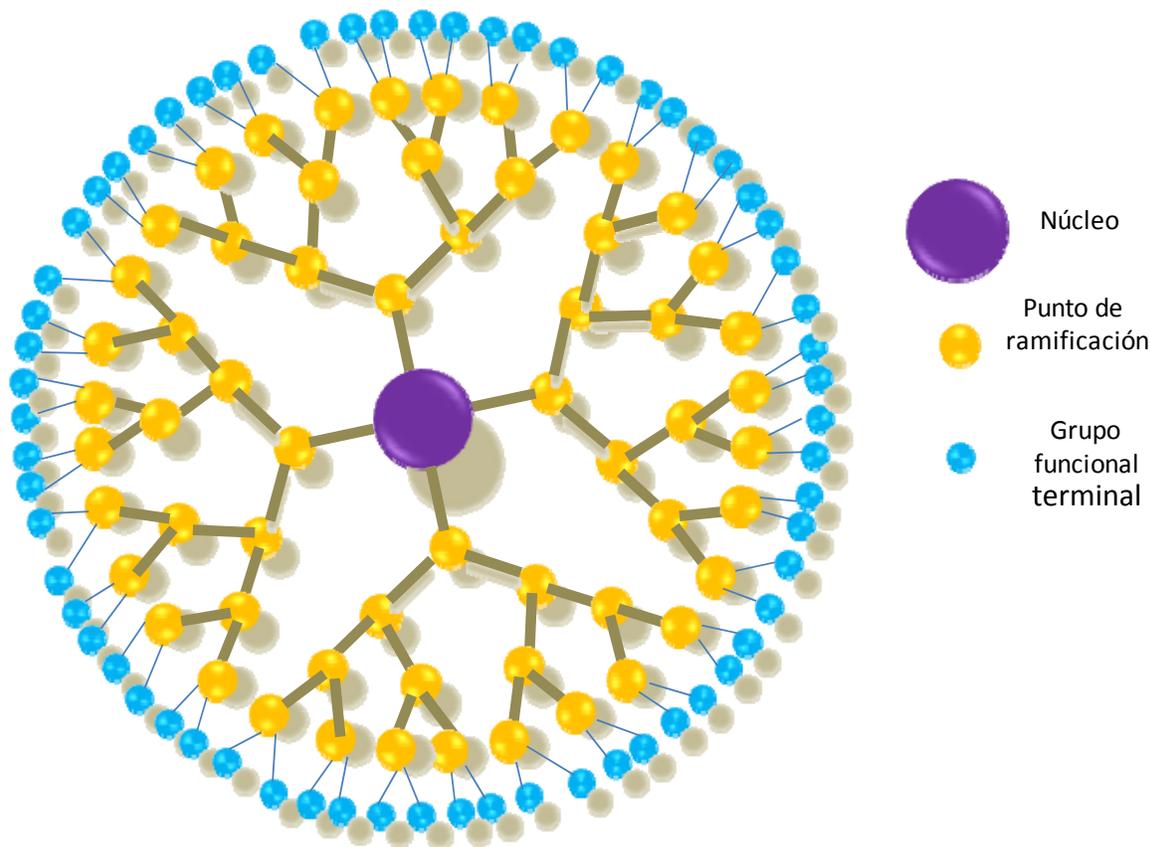


Figura 8: Estructura básica de un dendrímero PAMAM generación 4 (G4).

Los dendrímeros fueron sintetizados por primera vez en 1978 por Buhleier y Vögtle⁶¹. A este trabajo, le siguieron los reportados por Denkewalter y col., en 1981⁶², Tomalia y col., en 1984⁶³ y 1985^{64,65} y Newkome y col., también en 1985⁶⁶. Todos empleaban el método de síntesis divergente. Este método resulta de la adición secuencial de monómeros, comenzando desde un centro polifuncional y extendiéndose en forma radial, es decir, añadiendo una unidad a cada punto de ramificación⁶⁷.

Posteriormente, Hawker y Fréchet introdujeron la síntesis convergente, en 1990⁶⁸. Este tipo de síntesis, al igual que la síntesis divergente, consiste en la repetición de varias reacciones químicas básicas, pero comienza con las especies que formarán el exterior del dendrímero, mediante la unión de los grupos periféricos con sus respectivas ramificaciones, para formar lo que se conoce como *dendrón*. Finalmente, al unir los dendrones a través de su reacción con el núcleo, se obtiene la molécula dendrítica completa⁶⁹. En general, este enfoque proporciona un mejor control estructural que la

síntesis divergente debido a la posibilidad de purificación en las etapas intermedias del crecimiento de la molécula y la posibilidad que provee de introducir diferentes funcionalidades tanto en el núcleo como en la periferia⁷⁰.

A diferencia de sus análogos lineales, los polímeros dendríticos se parecen más a las micelas moleculares y los que presentan un peso molecular suficientemente alto, poseen forma globular⁷¹.

Los dendrímeros también han sido llamados 'proteínas artificiales', debido a su parecido con las proteínas en cuanto a tamaño y forma; sin embargo, varias propiedades los hacen diferentes. Por ejemplo, los dendrímeros poseen espacios vacíos capaces de hospedar moléculas pequeñas, existen en una gran variedad de composiciones que no son derivadas de aminoácidos y carecen de inmunogenicidad⁷², es decir, no generan una respuesta defensiva en el organismo.

Dado que la masa molecular y el tamaño pueden ser controlados durante la síntesis de los dendrímeros, éstos constituyen una clase de macromoléculas monodispersas, a diferencia de los polímeros lineales, cuya síntesis produce moléculas de diferente tamaño. Además, éstos existen en forma de rollos o espirales flexibles, mientras que las moléculas cascada forman 'esferas' empacadas⁷³.

1.2.2 Propiedades de endo y exo-recepción en los dendrímeros

Dadas las propiedades estructurales y químicas de los dendrímeros, la utilidad de estas macromoléculas es muy amplia.

El interior de los dendrímeros de generación alta es relativamente hueco, lo cual permite la incorporación de especies en su interior (complejación interna). Esta capacidad de endo-recepción da pauta para aplicaciones interesantes, que van desde la obtención de nanopartículas⁷⁴ hasta el encapsulamiento de fármacos⁷⁵.

Por otra parte, los grupos periféricos en el exterior de las moléculas cascada son capaces de interactuar directamente con el ambiente que le rodea. El tipo de grupos funcionales terminales que existen en el dendrímero es de gran importancia, porque de

ellos dependerá la interacción con el medio y con otras especies. Así, muchas de las propiedades químicas y físicas de los dendrímeros, tales como estado de agregación, reactividad, estabilidad y solubilidad, están directamente relacionadas con la naturaleza de los grupos terminales⁷⁶. Entre las funcionalidades que poseen los dendrímeros, los grupos carboxilo (-COOH), amino (-NH₂) e hidroxilo (-OH)⁷⁷ son algunos de los más comunes en dendrímeros poli(amidoamina), mejor conocidos como PAMAM. Así, los grupos superficiales pueden servir también para anclar otro tipo de moléculas a la capa externa; por ejemplo, es posible modificar la superficie dendrítica con especies electroactivas como el ferroceno (FeCP)^{78,79}. Los grupos periféricos pueden llegar a protonarse (-NH₃⁺) o deprotonarse (-COO⁻), dependiendo del pH del medio. Se ha estimado que los valores de pKa para estos grupos son de 4,8 para grupos carboxilo y 9,7 para grupos amino⁸⁰. Así, en un medio de pH neutro, por ejemplo, los grupos carboxilo del dendrímero se encuentran deprotonados y los grupos amino están protonados. Este carácter ionizable de grupos terminales genera interacciones supramoleculares con otras especies, tales como atracciones electrostáticas con moléculas de carga opuesta, lo que confiere a los dendrímeros un carácter exo-receptor. Por ejemplo, Cheng y col., estudiaron la interacción de grupos internos y superficiales de dendrímeros con drogas cargadas negativamente⁸¹. Por otro lado, Ledesma y col., reportaron la agregación electrostática de dendrímeros PAMAM con grupos funcionales COO⁻ ó NH₃⁺, sobre monocapas autoensambladas de grupos tioles de carga opuesta en superficies de oro, para su empleo en sensores electroquímicos⁸².

La utilidad de los grupos funcionales en cuanto a interacción con otras moléculas no se limita a interacciones electrostáticas, puesto que también permiten la formación de enlaces covalentes, lo cual ha sido empleado exitosamente en la modificación de la superficie de dendrímeros con moléculas orgánicas^{83,84} y en la agregación covalente de dendrímeros sobre monocapas auto-ensambladas de tioles sobre electrodos de oro^{85,86}.

1.2.3 Aplicaciones

Existe una gran variedad de áreas donde los dendrímeros pueden ser empleados, tales como la Ciencia de Materiales, Química, y Medicina. A continuación se consideran brevemente los campos de aplicación de estos polímeros híper-ramificados.

- Ciencia de Materiales. Para proveer y mejorar la conductividad iónica en membranas para celdas de combustible^{87,88}; también han sido empleados en el desarrollo de pantallas de cristal líquido^{89,90,91}; dispositivos de memoria^{92,93} y, en general, para dispositivos opto-electrónicos⁹⁴.

- Química. Los dendrímeros han sido estudiados en los ámbitos de catálisis homogénea⁹⁵ y heterogénea⁹⁶, reconocimiento molecular^{97,98} y sensores electroquímicos^{99,100,101}.

- Medicina. Esta es una de las áreas de aplicación de los dendrímeros en la que probablemente los científicos tienen mayor interés actualmente. Básicamente, el empleo de estas macromoléculas en el campo de la medicina se enfoca a la liberación controlada de principios activos de manera más selectiva, para que lleguen al órgano de interés. Esta utilidad abarca el encapsulamiento y la posterior liberación de fármacos para una gran variedad de padecimientos clínicos; el tratamiento de problemas cardiovasculares¹⁰² y de arritmia¹⁰³, medicamentos anti-inflamatorios¹⁰⁴, tratamiento de tumores¹⁰⁶, diagnosis y tratamiento de cáncer^{107,108,109,110}, la transfección de material genético^{111,112} y la prevención y tratamiento de VIH^{113,114} son apenas algunos ejemplos.

Debido a una gran variedad de aplicaciones que los dendrímeros tienen en biomedicina y otras áreas, el estudio de su comportamiento en membranas biológicas es de gran importancia. De esta manera, las interfases entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles, pueden representar de manera simplificada el comportamiento de las membranas biológicas y puede servir como un sistema modelo para el análisis de la transferencia de dendrímeros.

Capítulo I

La transferencia de algunos tipos de polímeros hiper-ramificados a través de interfases líquido-líquido ha sido poco estudiada. A la fecha, y hasta donde sabemos, existen en la literatura seis artículos al respecto, tres de los cuales estudiaron electroquímicamente la transferencia de dendrímeros PAMAM y PPI (poli-propilenimina) con grupos periféricos protonables (amino)^{115,116} y la transferencia de dendrones con un solo grupo protonable (el núcleo consistente en un grupo amina)¹¹⁷. Los otros tres reportes corresponden al estudio del equilibrio de reparto, por métodos no electroquímicos, de dendrímeros de poli(lisina)¹¹⁸, PAMAM con grupos amino terminales¹¹⁹ y PAMAM con grupos protónicos, aniónicos y neutros¹²⁰.

Desde un punto de vista electroquímico, la termodinámica y la cinética de transferencia de dendrímeros con grupos terminales aniónicos no ha sido analizada en sistemas de interfases de dos soluciones de electrolitos inmiscibles; por tal motivo, en este trabajo se realizó el estudio de la transferencia de dendrímeros aniónicos a través de la interfase agua-1,2 dicloroetano mediante las técnicas electroquímicas de Voltametría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Capítulo II

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Justificación

2.1 Justificación del proyecto

Debido a la importancia y potencial aplicación de los dendrímeros en el campo de la biomedicina y química analítica, es necesario llevar a cabo estudios fundamentales para conocer la relación entre sus características estructurales y sus propiedades de transporte a través de membranas biológicas.

Los estudios electroquímicos de transferencia de dendrímeros a través de la interfase de dos líquidos inmiscibles, permitirán simular su transporte a través de estas membranas y obtener información acerca de los aspectos termodinámicos y cinéticos involucrados en tales procesos.

Objetivos

2.2 Objetivos Generales

- Implementar la metodología para el estudio electroquímico de transferencia de iones a través de la interfase de dos disoluciones electrolíticas inmiscibles.
- Estudiar y entender la manera en que las características estructurales de los dendrímeros PAMAM afectan las propiedades termodinámicas y cinéticas relacionadas con su transferencia a través de la interfase de dos disoluciones electrolíticas inmiscibles.

2.3 Objetivos Específicos

- Diseñar, construir y validar una celda electroquímica para el estudio de interfases de dos soluciones electrolíticas inmiscibles.

- Estudiar la cinética de transferencia de dendrímeros poli(amidoamina) con grupos carboxilos periféricos de generaciones 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5 a través de la interfase agua-1,2-dicloroetano, mediante Voltametría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- Estudiar la contribución entálpica y entrópica involucrados en el proceso de transferencia de estos mismos dendrímeros a través de la interfase líquido-líquido.

Capítulo III

ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE IONES A TRAVÉS DE LA INTERFASE
LIQUIDO-LIQUIDO MEDIANTE CELDA DE CUATRO ELECTRODOS (IDSEI)

Capítulo III. Estudio de la transferencia de iones a través de la interfase líquido-líquido mediante celda de cuatro electrodos (IDSEI)

3.1 Introducción

En esta sección se describe la celda de vidrio que se diseñó y construyó para implementar en el laboratorio los estudios de IDSEI. Para ello se requirió validarla con una especie química bien conocida, como lo es el catión orgánico tetrametilamonio (TMA^+). Así mismo, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la transferencia de dendrímeros.

3.2 Diseño, construcción y validación de la celda de cuatro electrodos

Como se mencionó en la sección 1.1.2, la celda típica para estudios electroquímicos de transferencia de iones entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles consiste en un arreglo de cuatro electrodos. Con el propósito de estudiar la transferencia de iones a través de la interfase formada entre agua y 1,2 dicloroetano (se empleará el término agua-DCE para referirse a esta interfase), se construyó la celda conforme al esquema que se presenta en la Figura 9.

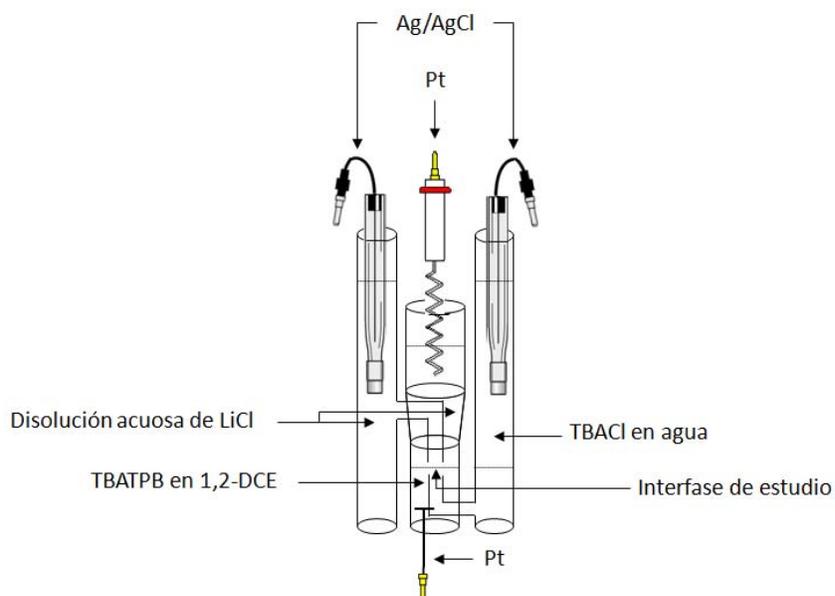


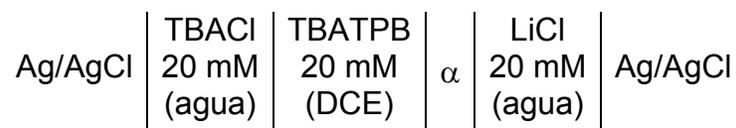
Figura 9: Esquema de la celda de cuatro electrodos para estudios en IDSEI.

La interfase se sitúa entre los dos capilares de Luggin que conectan a los electrodos de referencia. Se utilizaron dos electrodos de referencia de Ag/AgCl (NaCl 3 M). Se emplearon dos contraelectrodos de alambre de platino, uno en cada fase.

El electrolito soporte de la fase acuosa fue LiCl 20 mM y el de la fase orgánica fue tetrafenil borato de tetrabutil amonio (TBATPB, por sus siglas en inglés) 20 mM.

El electrodo de referencia de la fase orgánica se introduce en una disolución acuosa de cloruros (Cl^-), cuyo contraión es el mismo que el catión de la fase orgánica (TBACl 20 mM). Esta disolución acuosa está en contacto con la fase orgánica, de manera que se tiene una segunda interfase líquido-líquido, la cual es reversible entre el TBA^+ (ac) y TBA^+ (org). De esta forma, con el ión común TBA^+ en equilibrio entre estas dos fases, se tiene una interfase de referencia.

La nomenclatura de esta celda es la siguiente:



Donde α es la interfase de estudio.

El área interfacial es de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$, el cual se estimó a partir del diámetro de contacto entre los dos líquidos.

El potencióstato contiene un electrómetro diferencial como adaptador para realizar la conversión del modo de tres electrodos a cuatro electrodos.

La forma de conexión entre la celda y el potencióstato se muestra en la Figura 10.

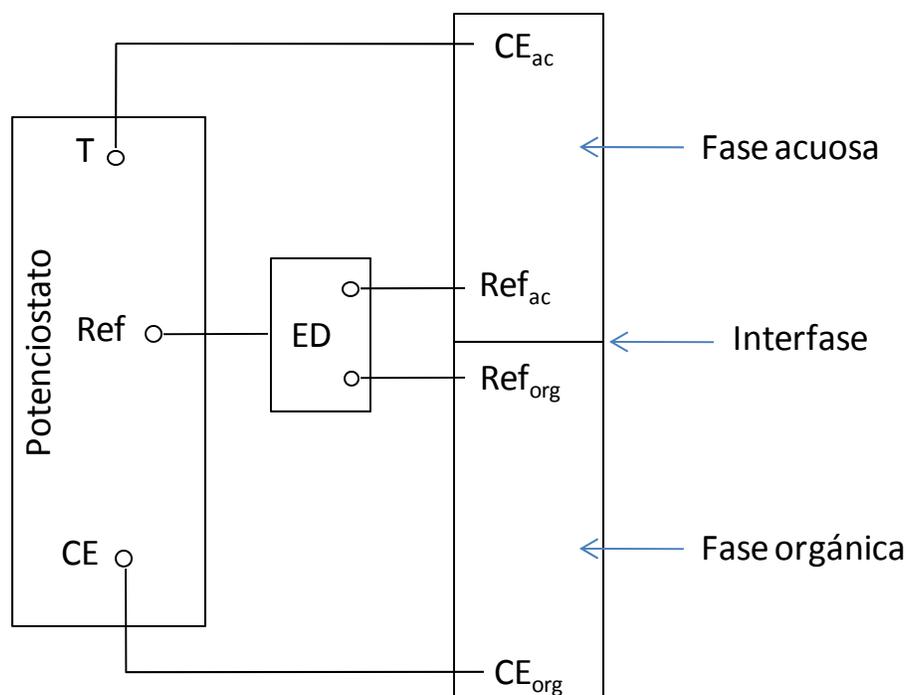


Figura 10: Esquema de la conexión de la celda con el potencióstato convertido al modo de cuatro electrodos.

Así, la salida del potencióstato destinada para el electrodo de trabajo en una celda de tres electrodos (T) es ahora conectada al contraelectrodo situado en la fase acuosa (CE_{ac}) y la salida destinada al electrodo auxiliar (CE) es conectada al contraelectrodo para la fase orgánica.

De esta manera, la diferencia de potencial ΔE por medio de la cual es polarizada la interfase se define como el potencial de la fase Ag en el electrodo de referencia en contacto con la fase acuosa, al cual se sustrae el potencial de la fase Ag del electrodo de referencia conectado con la fase orgánica.

Mientras que el potencial en el contacto con el electrodo de referencia de la fase acuosa es manipulado, el potencial correspondiente al contacto con el electrodo de referencia de la fase orgánica es mantenido en tierra virtual.

La corriente que fluye a través de la interfase es proporcionada por los contraelectrodos. Cuando la corriente que fluye a través del contraelectrodo de la fase acuosa provoca reacciones de oxidación en su superficie, se genera un exceso de carga positiva en esta fase (se dice que la fase acuosa se vuelve positiva con respecto a la fase orgánica), lo cual produce la transferencia de cationes hacia la fase orgánica, o bien la transferencia de aniones en sentido inverso. Si la corriente que circula en dicho electrodo produce reacciones de reducción, ocurre la transferencia de aniones hacia la fase orgánica o la transferencia de cationes en dirección opuesta.

3.2.1 Ventana de potencial

Una vez que el sistema se encuentra montado, se aplica el potencial eléctrico mediante voltamperometría cíclica (VC), con el fin de conocer la ventana de potencial que corresponde al electrolito soporte. En un sistema electroquímico clásico electrodo-solución, la ventana de potencial está restringida por los valores de potencial en los que el medio comienza a descomponerse o bien el electrolito empieza a reaccionar. De forma análoga en el sistema IDSEI, la ventana de potencial depende de los potenciales en los cuales comienzan a transferirse los iones que forman el electrolito soporte a través de la interfase entre los dos disolventes. Estos potenciales “de frontera” se encuentran relacionados directamente con la energía necesaria para romper la interacción de los iones con las moléculas que los solvatan y transportarlos a la fase contigua. A medida que el electrolito de la fase acuosa sea más hidrofílico y el de la fase orgánica más hidrofóbico, la ventana de potencial será más amplia, debido a que

se requerirá más energía para transferirlos a la otra fase. La Figura 11 muestra la ventana de potencial del sistema.

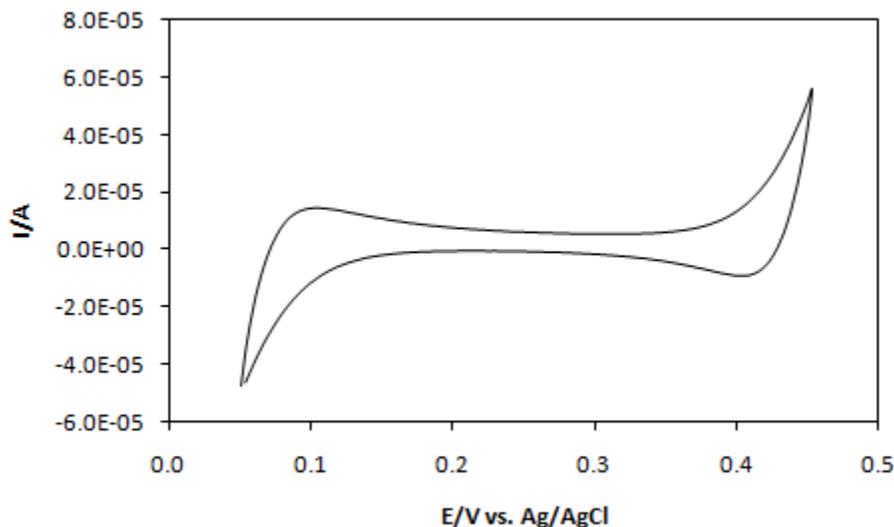


Figura 11: Voltamperometría cíclica que muestra la ventana de potencial para los electrolitos soportes utilizados: TBATPB (20mM) en 1,2-DCE y LiCl (20mM) en fase acuosa. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

La ventana de potencial correspondiente a la Figura 11, oscila entre 0,15 y 0,4 V; dentro de esta región se puede observar que los valores de corriente son prácticamente constantes. Se dice que esta es una región polarizable, es decir, no se llevan a cabo procesos farádicos.

Más allá de estos potenciales, existe un incremento en la corriente debido a la transferencia de las especies cargadas del electrolito soporte hacia la fase que le corresponde. Durante el barrido de potencial en dirección positiva, a partir de 0,4 V los iones TPB^- comienzan a transferirse de la fase orgánica a la acuosa, debido a que ésta es más positiva. Al invertir la dirección del barrido, los iones que se transfirieron regresan a su fase original. Análogamente, en el extremo del barrido en dirección negativa se da la transferencia de iones TBA^+ hacia la fase acuosa. Si ahora se invierte el barrido hacia potenciales más positivos, estos iones regresan a la fase en la que inicialmente se encontraban¹²¹.

La transferencia de iones Li^+ en el extremo positivo de la voltametría, así como la de iones Cl^- en el extremo negativo, hacia la fase orgánica es improbable, debido a que éstos poseen una energía de Gibbs de transferencia más alta que la transferencia de los iones de la fase orgánica hacia la acuosa, tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Energías de Gibbs de transferencia (de la fase acuosa a la orgánica) para los iones del electrolito soporte utilizado en el sistema agua-DCE.

ión	$\Delta G_{tr}^{o,ac \rightarrow org}$ /KJ mol ⁻¹
Li^+	55,6 ¹²²
Cl^-	45,1 ¹²³
TBA^+	-21,7 ¹²⁴
TPB^-	-25,8 ¹²²

La Figura 12, muestra la escala de energías de Gibbs de transferencia para los iones del electrolito soporte y las reacciones de transferencia que podrían llevarse a cabo.

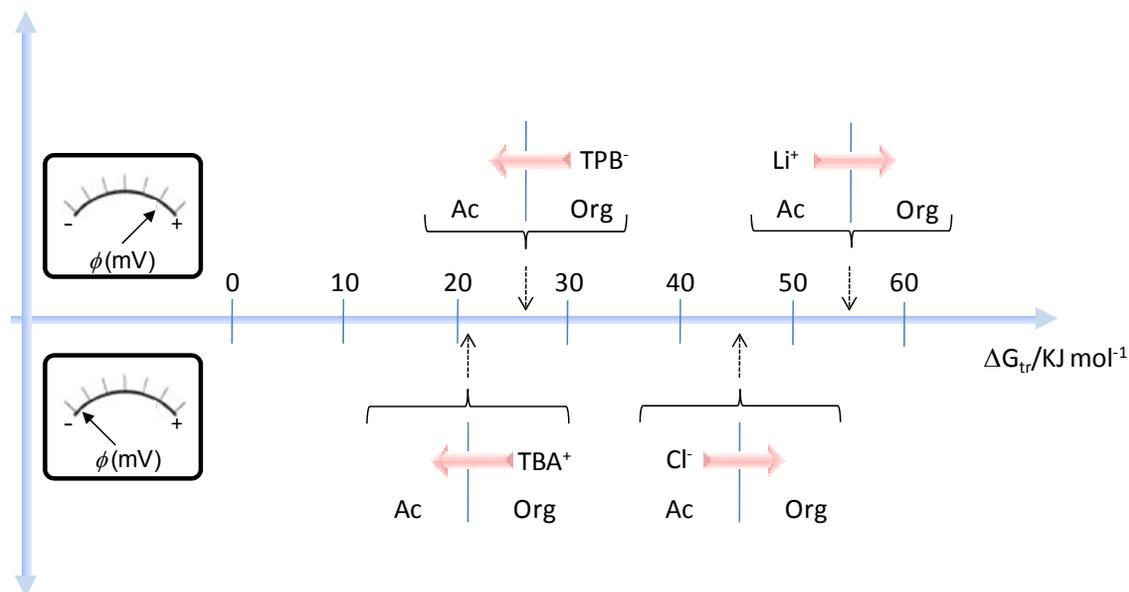


Figura 12: Procesos que ocurren a través de la interfase líquido-líquido, que son dependientes del potencial aplicado. Para propósitos de comparación se indican los valores de ΔG_{tr} correspondientes a la dirección del proceso indicado con las flechas.

Los iones de la fase orgánica delimitan la ventana de potencial, dado que requieren de menor energía para ser transportados hacia la fase acuosa, en comparación con los requerimientos energéticos para transferir Li^+ y Cl^- hacia la fase orgánica en los extremos positivo y negativo de la VC, respectivamente.

3.2.2 Transferencia de TMA^+

Como se mencionó anteriormente, la ventana de potencial discutida arriba corresponde a la región en la que el sistema se comporta como una interfase polarizable. Dentro de esta ventana, la interfase puede hacerse no polarizable si se añade a una de las fases un catión semi-hidrofóbico, es decir, que su energía de transferencia sea menor que la del electrolito, de tal manera que su transferencia hacia la fase adyacente genere una corriente de transferencia de carga. Por tal motivo y, con el objetivo de validar la celda construida, se estudió la transferencia del ión tetrametil amonio (TMA^+), disuelto en forma de TMACl 0,2 mM, en la fase acuosa. Los experimentos se llevaron a cabo con compensación de caída óhmica (590 Ohm). Los voltamperogramas obtenidos se presentan en la Figura 13.

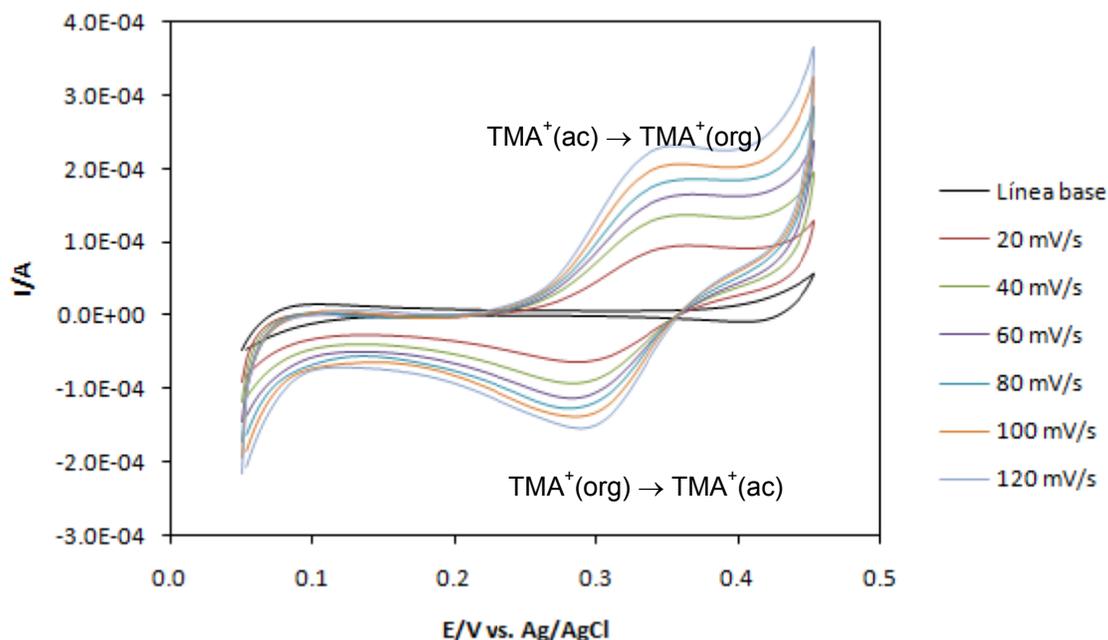


Figura 13: Voltamperograma cíclico para la transferencia de TMA^+ 0,2 mM a través de la interfase agua-DCE, a diferentes velocidades de barrido. Electrolitos soporte: TBATPB 20 mM en la fase orgánica y LiCl 20 mM en la fase acuosa. La línea negra corresponde a la VC en ausencia de TMA^+ (línea base).

De forma similar a la VC para una especie redox en la interfase electrodo-electrolito, la Figura 13 muestra un pico en el barrido en dirección positiva y otro en el barrido inverso. Sin embargo, en el sistema IDSEI la diferencia radica en que los picos observados no corresponden a un proceso de transferencia electrónica, sino a una transferencia de masa y carga (iones) a través de la interfase; el pico positivo se refiere a la transferencia del catión TMA^+ de la fase acuosa a la fase orgánica y el pico negativo corresponde a la transferencia del TMA^+ de la fase orgánica a la acuosa¹²¹.

Las ecuaciones que describen los procesos de transferencia iónica en la interfase líquida son similares a las de los procesos de transferencia electrónica en una superficie conductora. Por lo tanto, los voltamperogramas presentan las mismas propiedades en cuanto a los parámetros que pueden ser extraídos a partir de estos. Así, la diferencia entre los potenciales de pico debe ser cercana a $58/z$ mV para un proceso reversible, como lo describe la ecuación de Nernst, donde z es la carga del ión¹²⁵.

Como se observó en los voltamperogramas cíclicos, la transferencia de TMA^+ , los potenciales de pico positivo y negativo son prácticamente independientes de la velocidad de barrido y la separación entre ellos es cercana a 58 mV; ya que la carga del ión es 1, se deduce que el proceso es reversible.

La Figura 14, muestra la corriente de pico positivo (I_{pa}) correspondiente a la transferencia del TMA^+ de la fase acuosa a la fase orgánica. Como se puede observar, hay una relación lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$); esto muestra que el proceso es controlado por la difusión del catión (de acuerdo a la ecuación (19)).

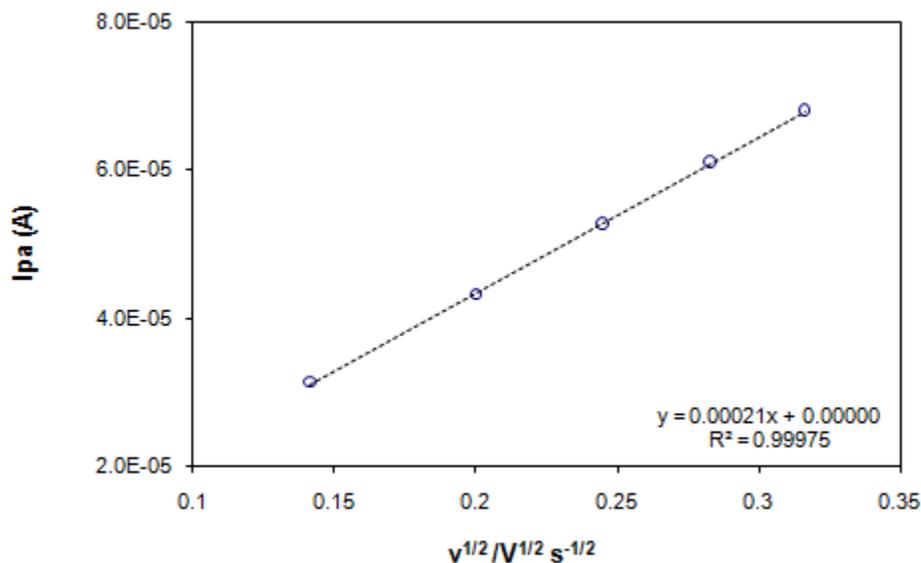


Figura 14: Variación de la corriente de pico positivo con la velocidad de barrido, para la transferencia del catión TMA^+ a través de la interfase agua-DCE.

Por lo que el proceso de transferencia iónica puede ser explicado de forma similar al proceso de transferencia electrónica en la interfase electrodo-electrolito, mediante la ecuación de Randles-Sevcik¹²⁶:

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 cn^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} \quad (19)$$

Donde:

I_{pa} : corriente de pico positivo

c : concentración del ión que se transfiere

n : carga del ión (z)

A : Área de la interfase líquido-líquido

D = Coeficiente de difusión del ión en la fase acuosa

v = velocidad de barrido

A partir de la pendiente de la línea obtenida y con la ecuación de Randles-Sevcik se obtuvo el coeficiente de difusión del TMA^+ en la fase acuosa, que resultó ser de

$D = 1,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que está de acuerdo con lo reportado por Wandlowski y col.¹²⁷, por lo que podemos decir que la celda cuenta con las condiciones para ser empleada en el estudio de transferencia iónica.

3.2.3 Pruebas de transferencia de dendrímeros

Una vez que se pudo emplear la celda construida y, dado que el objetivo del trabajo es estudiar la transferencia de dendrímeros carboxilados a través de la interfase agua-DCE, se procedió a estudiar primero el comportamiento de dendrímeros aminados, ya que la transferencia de éstos ha sido reportada previamente (ver sección 3.1) y puede ser de utilidad para comparar y predecir el proceso correspondiente a los dendrímeros aniónicos.

Después de haber realizado la línea base generada por los electrolitos soportes para el sistema agua-DCE, se adicionó dendrímeros PAMAM G4 con 64 grupos amino periféricos ($-\text{NH}_2$) a la fase acuosa del sistema IDSEI. En la figura 15 se presenta el voltamperograma obtenido a diferentes concentraciones de dendrímero.

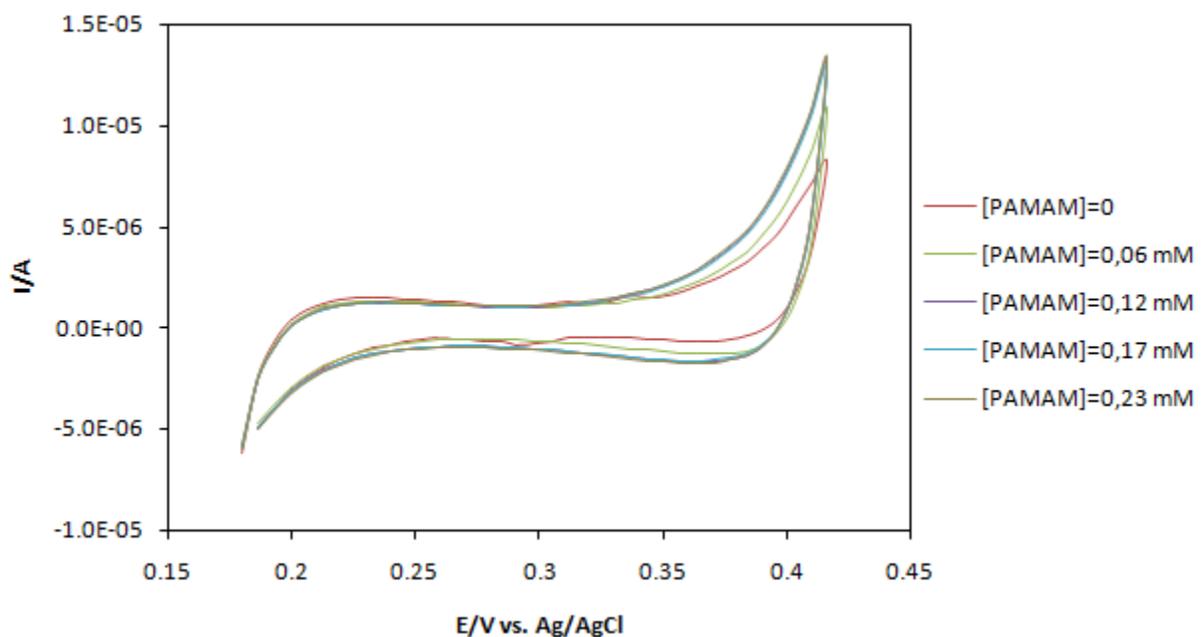


Figura 15: Voltamperograma cíclico para el sistema IDSEI conteniendo PAMAM G4 en la fase acuosa.

Como se puede ver, hay un incremento en la corriente a potenciales muy positivos, este se observa en los límites de la ventana de potencial. Los incrementos en los picos de corriente están en función de la concentración del dendrímero adicionado a la fase acuosa. Estos pequeños aumentos de corriente se pueden deber a la transferencia del dendrímero; sin embargo, el proceso se lleva a cabo fuera de la ventana de potencial, lo que dificulta evaluar los parámetros termodinámicos relacionados con la transferencia de estas especies.

La disminución en la corriente, comparada con la Figura 11 se debe a que estos experimentos se llevaron a cabo con una celda nueva, que permitía un área interfacial más pequeña con el propósito de asegurar que la caída óhmica en la interfase fuera mínima.

Lo anterior permite suponer que el estudio de la transferencia de dendrímeros con grupos carboxilos sería igualmente imposible con el electrolito soporte empleado. Esto, debido a que el número de grupos terminales en los dos tipos de dendrímeros es el mismo y el tamaño, para generaciones análogas (mismo número de grupos periféricos), es similar; por lo que resulta lógico pensar que sus energías de solvatación son similares. No obstante, existen algunas opciones para abordar el objetivo planteado. La primera consiste en emplear un electrolito soporte cuyos iones se transfieran a potenciales más extremos, con el objeto de aumentar la ventana de potencial. Así, el electrolito de la fase orgánica podría ser reemplazado por una sal más hidrofóbica, como el tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)-fenilborato de tetrabutilamonio, $\text{TBAT}(\text{CF}_3)_2\text{PB}^{128}$ ó tetrakis(4-clorofenilborato de bis(trifenilfosforanilidenato de amonio), BTPPATPBCl^{30} , lo cual aumentaría el límite positivo de la ventana de potencial.

Sin embargo, la adquisición y la preparación de otra sal, como las que se mencionaron en el párrafo anterior, implica un costo más elevado. Debido a esto, se decidió utilizar un sistema de tres electrodos, el cual es diferente al de la celda de cuatro electrodos. Este sistema ha sido reportado en literatura y puede ser empleado para determinar procesos de transferencia iónica en líquidos inmiscibles. Evidentemente, como cualquier sistema que se quiere implementar por primera vez, implica tiempo el

conseguir las condiciones experimentales adecuadas. Sin embargo, presenta ciertas ventajas respecto al sistema de cuatro electrodos, que más adelante serán discutidas.

Cabe señalar que la configuración de celda de cuatro electrodos podrá ser utilizada para otros estudios, en los cuales se puedan cambiar las condiciones experimentales iniciales, como utilizar electrolitos soporte de fase orgánica más hidrofóbicos ó en su caso, estudiar especies químicas electroactivas que no presenten energías libres de transferencia muy altas.

Capítulo IV

ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE DENDRÍMEROS A TRAVÉS DE LA INTERFASE AGUA-DCE EN CELDA DE UNIÓN DE TRES FASES

Capítulo IV. Estudio de la transferencia de dendrímeros a través de la interfase agua-DCE en celda de unión de tres fases

4.1 Introducción

El sistema original para estudios electroquímicos de transferencia de iones en interfases entre dos líquidos inmiscibles, explicado en secciones anteriores, consiste básicamente en un arreglo de cuatro electrodos: dos electrodos de referencia y dos contraelectrodos, de tal manera que la interfase líquido-líquido se encuentra entre ellos.

A partir de la década de los 90's, una nueva metodología para el estudio de interfases líquidas surgió con los trabajos llevados a cabo por Nakatani¹²⁹, quien exploró el proceso de electro-oxidación de ferroceno (FeCp) y su transporte a través de la interfase agua-aceite mediante un arreglo experimental de tres electrodos. En éste, una micro-gota de tri-n-butil fosfato conteniendo FeCp y TBATPB, suspendida sobre un electrodo de Au, era introducida en una disolución acuosa de TBACl. Cuando el FeCp era oxidado sobre la superficie del electrodo, el FeCp^+ era transferido hacia la fase acuosa.

Más tarde, Shi y Anson^{130,131} idearon un sistema nuevo para estudiar reacciones de transferencia electrónica a través de la interfase líquido-líquido. Se trata de la formación de una capa fina de nitrobenzeno conteniendo una especie electroactiva sobre la superficie de un electrodo, el cual es sumergido en una disolución acuosa que también contiene una especie electroactiva. La reacción electroquímica en la interfase electrodo-fase orgánica origina que los productos transfieran electrones con las moléculas redox en la fase acuosa. A partir de entonces, esta metodología comenzó a ser utilizada para estudiar la transferencia de protones¹³² y otras especies iónicas¹³³.

Por su parte, Marken y col., emplearon varias gotas esparcidas de un líquido orgánico oxidable (N,N,N',N'-tetrahexilfenilén diamina, THPD) sobre la superficie de grafito pirolítico y sumergido en una solución electrolítica acuosa¹³⁴. Así, una parte de dicha superficie quedaba en contacto con la fase orgánica y la otra con la fase acuosa, para

obtener lo que se conoce como *Unión de Tres Fases* (TPJ, por sus siglas en inglés), ó *Electrodo de Tres Fases*, ya que consiste en la unión simultánea de una fase sólida (electrodo), una fase acuosa y una orgánica.

Sin embargo, las investigaciones de transferencia de iones entre líquidos inmiscibles mediante el empleo de los sistemas TPJ adquirieron popularidad hasta principios de nuestra década, cuando en el 2000 el profesor Scholz y col.¹³⁵ modificaron y mejoraron la configuración anterior. Ellos reemplazaron el grafito pirolítico por un electrodo de grafito impregnado con parafina y depositaron sobre la superficie activa una pequeña gota de disolvente orgánico conteniendo la especie electroactiva decametil ferroceno (dmfc). De igual manera, el electrodo parcialmente modificado con la gota orgánica era sumergido en una disolución acuosa de la sal que contiene el anión a transferir. El comportamiento voltamperométrico de esta especie depende del carácter lipofílico del anión en la fase acuosa.

En el electrodo modificado con una película orgánica fina (TFME, por sus siglas en inglés), la transferencia de iones ocurre de forma simultánea con la transferencia electrónica, pero en sitios opuestos, dado que la película orgánica separa el electrodo de la fase acuosa. Debido a esto, se requiere la adición de electrolito soporte en la fase orgánica para disminuir la caída óhmica que presenta el disolvente orgánico.

A diferencia del TFME, en el sistema TPJ la transferencia iónica y la electrónica no sólo ocurren simultáneamente, sino que en el mismo lugar. Esto se debe a que la zona donde las tres fases yacen en contacto es el lugar donde los aniones se encuentran disponibles para ser transferidos y comenzar a crear conductividad en el medio orgánico. Por tanto, generalmente no se añade electrolito soporte a la fase orgánica.

Un esquema que representa las regiones donde ocurre la transferencia de iones y electrones en el sistema TPJ se muestra en la Figura 16.

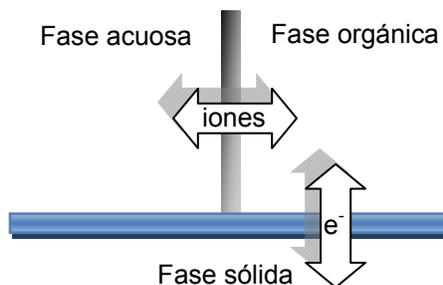


Figura 16: Esquema de la transferencia simultánea de iones y electrones en la unión de tres fases.

Tanto en los electrodos modificados con capas finas de fase orgánica como en los de unión de tres fases, el potencial de oxidación de la molécula sonda, es decir, la especie electroactiva en la fase orgánica, depende del potencial de transferencia de los iones desde la fase acuosa. De esta manera, ya que la naturaleza del ión afecta la posición (con respecto al potencial) de la voltamperometría del sistema¹³⁶, esta metodología es útil para determinar la energía de Gibbs de transferencia de diferentes iones y sus coeficientes de reparto.

Los sistemas en los que se emplea una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo, para impulsar la transferencia de iones en la interfase líquido-líquido, comparados con el sistema de cuatro electrodos, tienen la ventaja de que requieren un arreglo de electrodos sencillo y un potenciostato convencional de tres electrodos. Aunado a esto, no es necesario el empleo de electrolito soporte o bien, cuando ello es inevitable, normalmente sólo se añade a una de las fases y en cantidades pequeñas. Esto resulta de la poca cantidad de fase orgánica requerida para crear la película fina o la microgota sobre el electrodo y, con un buen diseño de la celda, es posible minimizar también el volumen de fase acuosa.

La ventana de potencial es mucho más amplia, dado que en el sistema de cuatro electrodos, la ventana de potencial está limitada por la transferencia del electrolito en la fase orgánica. Esta ventaja es importante, porque permite el estudio de la transferencia de una gran variedad de iones en un amplio rango de valores de energía de Gibbs de transferencia.

Otra ventaja es que su uso no está limitado sólo a disolventes que formen una interfase polarizable con el agua, por lo que el estudio con disolventes orgánicos de baja constante dieléctrica es posible. Por ejemplo, el n-octanol es un disolvente que se utiliza como referencia para las medidas de coeficientes de partición en el estudio de la bioactividad de fármacos, debido a su similitud con los fosfolípidos, que son los constituyentes mayoritarios de las membranas biológicas. Sin embargo, no se puede disolver un electrolito adecuado en el n-octanol, por lo que la interfase entre el agua y el n-octanol no es polarizable; como consecuencia, la celda de cuatro electrodos no puede ser empleada para el estudio de este sistema. Por otra parte, dado que la celda de tres fases no requiere que la fase orgánica contenga electrolito soporte, la transferencia de iones a través de esta interfase ha podido ser estudiada¹³⁷.

No obstante, la configuración descrita presenta ciertas limitaciones. Cuando se utiliza un electrodo de trabajo metálico, como Au o Pt, la gota del disolvente orgánico sufre un desplazamiento cuando se aplica la diferencia de potencial eléctrico, inclusive puede quedar fuera de la superficie del electrodo. Otra desventaja es que el tamaño de la gota orgánica y, como consecuencia, el área de contacto con el electrodo, no pueden ser controlados con precisión.

Recientemente, Bak y col., diseñaron una variación al electrodo de fase triple. El modelo consiste en un electrodo cilíndrico de platino o de oro de diámetro micrométrico, que cruza verticalmente la interfase líquido-líquido, con lo cual se obtiene el sistema de unión de tres fases¹³⁸.

Esta nueva configuración tiene la ventaja de proporcionar un área de reacción bien definida y reproducible, debido a que ésta se encuentra determinada por el diámetro del electrodo. Además, pueden emplearse electrodos de trabajo de diferentes materiales¹³⁹.

4.2 Transferencia de iones en el sistema de unión de tres fases

La Figura 17 muestra una celda de unión de tres fases con un electrodo cilíndrico cruzando verticalmente la interfase.

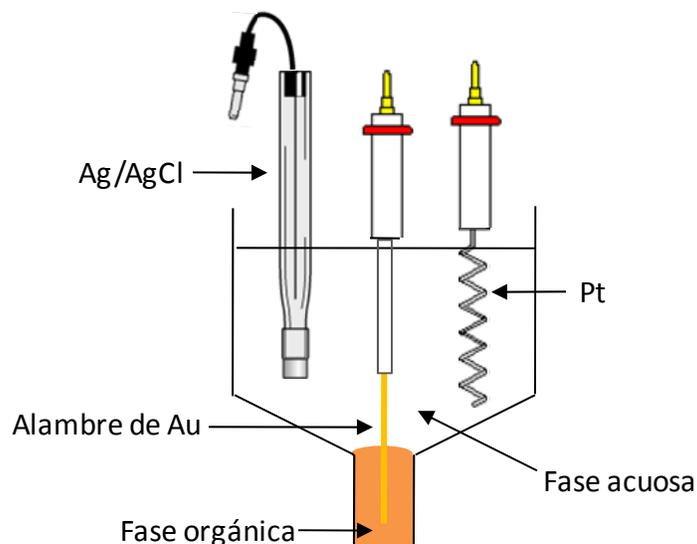


Figura 17: Esquema de la celda de unión de tres fases.

La fase orgánica consistió en una disolución de bis(pentametil ciclopentadienil) hierro, conocido también como decametilferroceno (dmfc) en 1,2-DCE, mientras que en la fase acuosa se disolvió el ión a transferir en forma de sal.

El empleo de dmfc como “molécula sonda” obedece a que los grupos metilo en su estructura lo hacen muy hidrofóbico, por lo que se puede esperar que al ser oxidado, el ión dmfc^+ no se transfiera a la fase acuosa¹⁴⁰.

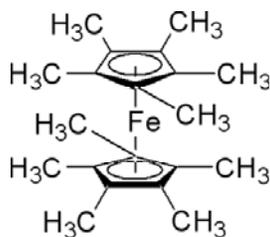


Figura 18: Estructura del bis(pentametil ciclopentadienil) hierro ó decametilferroceno (dmfc).

El electrodo de referencia de Ag/AgCl (NaCl 3M) y el auxiliar de Pt se sumergieron en la fase acuosa, mientras que para el caso del electrodo de trabajo (alambre de Au,

diámetro = 0,5 mm), la mitad quedó sumergida en la fase orgánica y la otra mitad en la fase acuosa (aproximadamente 0,5 cm en cada fase).

Cuando una diferencia de potencial suficiente es aplicada al electrodo, de tal manera que el dmfc es oxidado, se crea un exceso de carga positiva en la fase orgánica, por lo que la transferencia de aniones desde la fase acuosa es necesaria para mantener la electroneutralidad en el sistema. Estos procesos se esquematizan en la Figura 19.

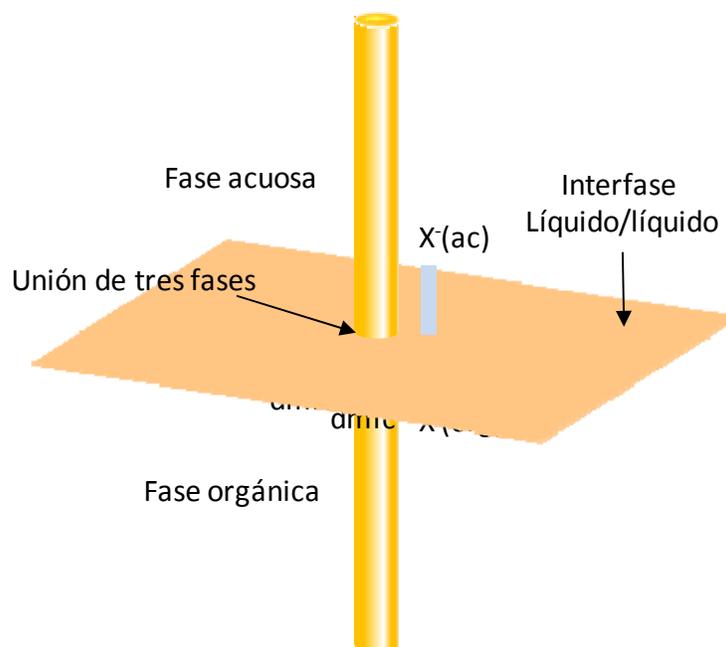
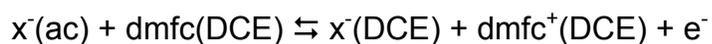


Figura 19: Procesos simultáneos de transferencia iónica-electrónica en la interfase agua-metal-fase orgánica. X^- corresponde al anión que se transfiere.

La reacción global en la interfase triple es la siguiente:



La reacción de reducción se lleva a cabo en el contraelectrodo que se encuentra sumergido en la fase acuosa.

4.2.1 Limpieza de los electrodos de Au

Previo a los experimentos de transferencia de iones, los electrodos de trabajo fueron limpiados químicamente con peróxido (H_2O_2) y electroquímicamente en H_2SO_4 0,5 M mediante 40 ciclos utilizando voltamperometría cíclica, a una velocidad de barrido de 40 mV s^{-1} .

En la Figura 20 se muestra un voltamperograma cíclico del perfil característico de Au policristalino en medio ácido.

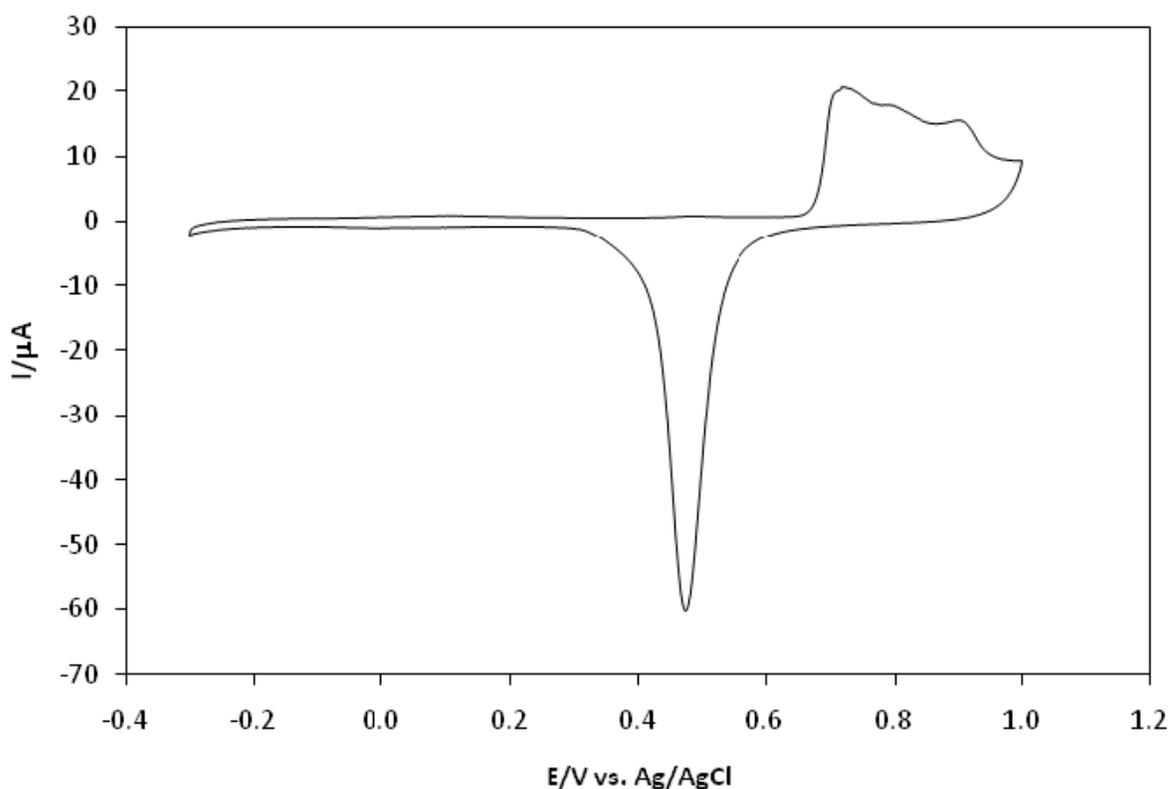


Figura 20: Voltamperograma cíclico (último ciclo) para la limpieza del electrodo de Au en H_2SO_4 0,5 M, 40 mV s^{-1} .

Se observan tres picos de oxidación en un rango de potencial de 0,7 a 0,9 V; que corresponden a la formación de óxidos, vía hidróxido de Au, mediante la siguiente reacción¹⁴¹:



Mientras que el pico catódico en $\sim 0,48$ V corresponde a la reducción de la película de óxidos de Au formada durante el barrido previo en sentido positivo¹⁴².

Con base en lo observado, y comparando el perfil electroquímico característico del electrodo de Au con lo reportado en la literatura, se considera que la limpieza de la superficie del electrodo se llevó a cabo con eficiencia.

4.2.2 Comportamiento electroquímico del dmfc en la interfase Au-DCE

Con el fin de estudiar el comportamiento del dmfc en la interfase Au-DCE, se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Para ello se utilizó un electrodo de trabajo de Au sumergido en una disolución de dmfc 1 mM + hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (NBu_4PF_6) 0,1 M en DCE, un electrodo de referencia Ag/AgCl (NaCl 3 M) y un electrodo auxiliar de Pt. En la Figura 21 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido

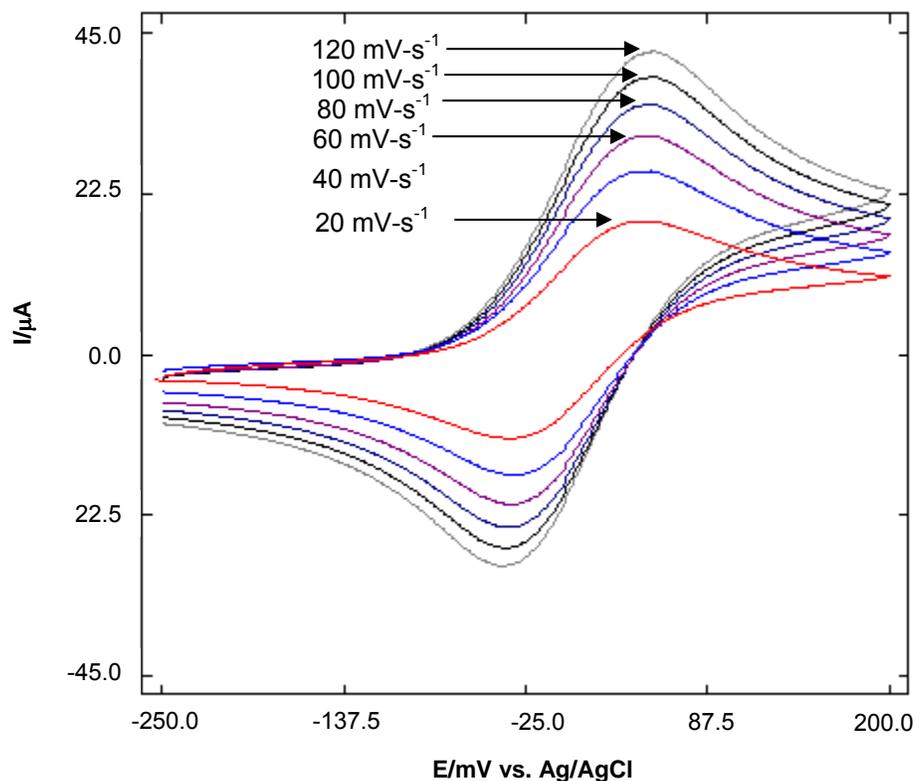


Figura 21: Voltamperometría cíclica para dmfc 1 mM + NBu_4PF_6 0,1 M en DCE, sobre Au.

El coeficiente de difusión para el dmfc en el presente sistema se evaluó de la forma descrita en la sección 3.2.2.

El área real del electrodo de Au se calculó a partir de la integración del pico de reducción de óxidos superficiales en la voltamperometría del perfil característico, para lo cual se asumió que el oxígeno se adsorbe en una capa monoatómica en una relación 1:1 con los átomos de la superficie metálica. Así, el área real se expresa mediante la siguiente ecuación¹⁴³:

$$A = \frac{Q_o}{Q_s} \quad (20)$$

Donde A es el área real, Q_o es la carga experimental obtenida en la reducción de los óxidos y Q_s es la carga necesaria para crear una monocapa de oxígeno electro-

adsorbido en forma de AuO ($386 \mu\text{C cm}^{-2}$)¹⁴⁴. De esta forma, el área del electrodo estimada fue de $0,334 \text{ cm}^2$, para una longitud del alambre de 1 cm, aproximadamente, mientras que el coeficiente de difusión del dmfc obtenido fue de $1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

4.2.3 Transferencia de NO_3^- , Cl^- y I^-

Previo al estudio de la transferencia de los dendrímeros, se realizaron experimentos con otros iones cuyas energías de Gibbs de transferencia son conocidas. Estos iones fueron NO_3^- , Cl^- y I^- . El objetivo de estos experimentos es probar que el comportamiento voltamperométrico de la reacción del dmfc presente en la fase orgánica varía al disolver diferentes aniones en la fase acuosa. Este hecho se basa en que, como se explicó anteriormente, la generación de un exceso de carga positiva en la fase orgánica debido a la oxidación del dmfc, provocará que los aniones que se encuentran en la fase acuosa sean transferidos a la fase orgánica para mantener la electroneutralidad. Así, el potencial de oxidación del dmfc dependerá del potencial de transferencia de los aniones, por lo que la reacción electroquímica del dmfc servirá para medir indirectamente la energía de transferencia de aniones de la fase acuosa a la orgánica.

Para llevar a cabo estos experimentos, la fase acuosa consistió en disoluciones de sales de potasio de los iones de interés a transferir, a una concentración de 1 M y la fase orgánica se preparó con dmfc 0,1 M.

En la sección 4.2 se explicó la necesidad de utilizar una molécula sonda con una propiedad lipofílica tal, que el ión generado al oxidarla no se transfiera a la fase acuosa. Se conoce bien que el dmfc es prácticamente insoluble en la fase acuosa. Sin embargo, hay controversias en cuanto a la probable transferencia del dmfc^+ hacia la fase acuosa. Por lo tanto, fue imprescindible realizar experimentos para esclarecer las condiciones en las que se pudiera dar la transferencia de ion dmfc^+ a la fase acuosa.

Desafortunadamente, los experimentos de solubilidad directa del dmfc^+ en agua implica el uso de éste en forma de sal, de manera que la contribución del anión no daría resultados comparables con nuestras condiciones experimentales. Por esto, lo mejor

fue realizar un estudio electroquímico por medio de voltamperometría cíclica en el sistema de tres fases. Para ello, se consideraron las condiciones experimentales mencionadas anteriormente, pero con la fase acuosa sin electrolito. De esta manera, si es posible observar la oxidación del dmfc, se podrá deducir que esta reacción viene acompañada de la transferencia del dmfc^+ hacia la fase acuosa.

La Figura 22 muestra la voltamperometría cíclica del comportamiento del sistema de tres fases en ausencia de sal en la fase acuosa.

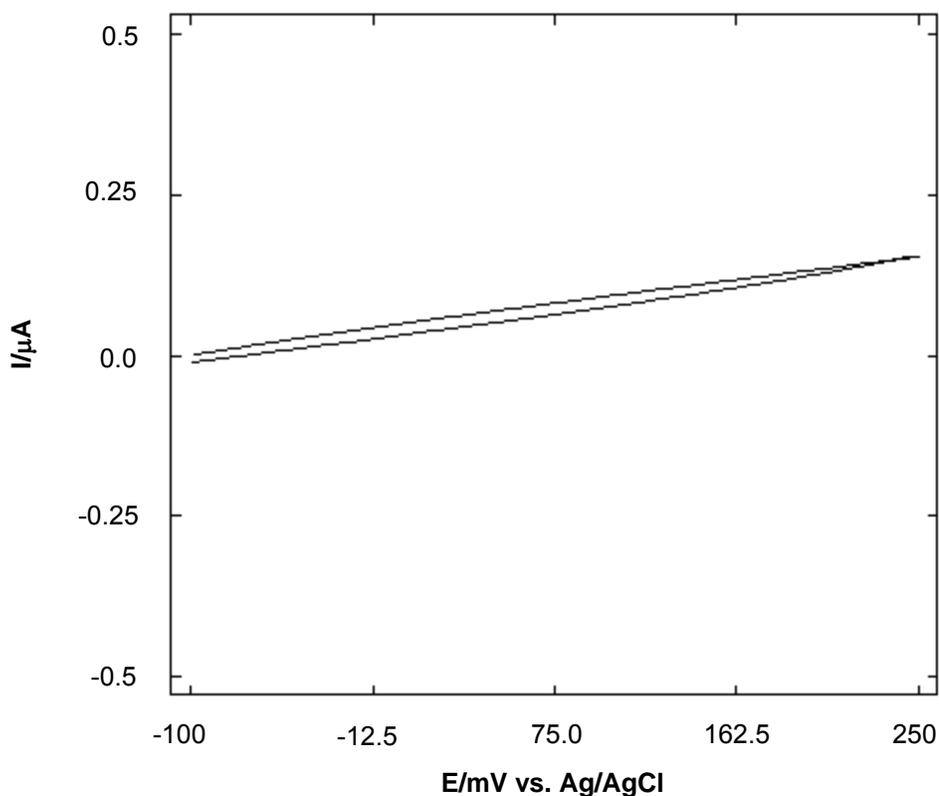


Figura 22: Voltamperometría cíclica para el sistema agua-Au-dmfc 0,1 M (DCE).

Como se puede observar, sin la presencia de electrolito alguno en la fase acuosa, no es posible ver reacción electroquímica del dmfc en la interfase Au-DCE, por lo que el sistema es muy resistivo al paso de carga. Por lo tanto, se pudo comprobar que, si bien no existe transferencia de iones del agua hacia el medio orgánico, tampoco ocurre la transferencia del dmfc^+ hacia la fase acuosa.

4.2.3.1 Transferencia de iones NO_3^-

La Figura 23 muestra la voltamperometría cíclica para la transferencia de NO_3^- a través de la interfase agua-DCE; para ello se utilizó una disolución acuosa de KNO_3 1 M.

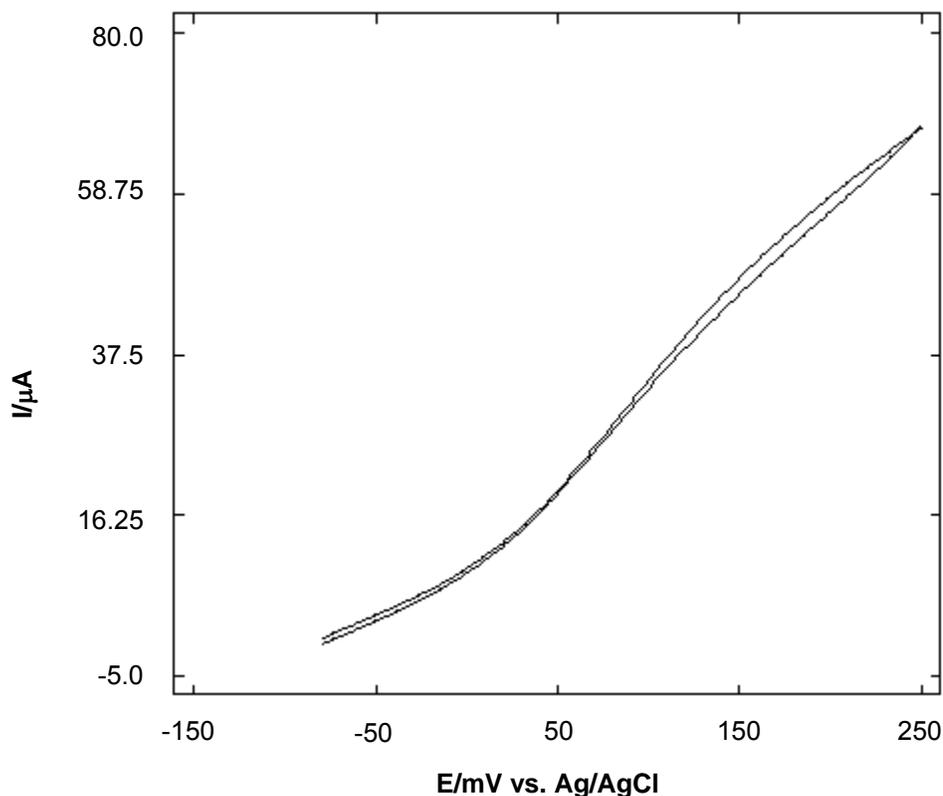


Figura 23: Voltamperometría cíclica para el sistema de **unión de** tres fases en presencia de NO_3^- en la fase acuosa. Fase orgánica: dmfc 0,1 M (DCE). Velocidad de polarización: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como se puede ver, la corriente generada que aumenta conforme la polarización se mueve hacia potenciales más positivos indica la oxidación del dmfc sobre el electrodo de Au en la fase orgánica del sistema de unión de tres fases. La polarización inversa sigue prácticamente la misma trayectoria en sentido contrario.

Para propósitos de comparación, en la Figura 24 se muestran los voltamperogramas cíclicos del sistema en presencia y ausencia de electrolito en la fase acuosa.

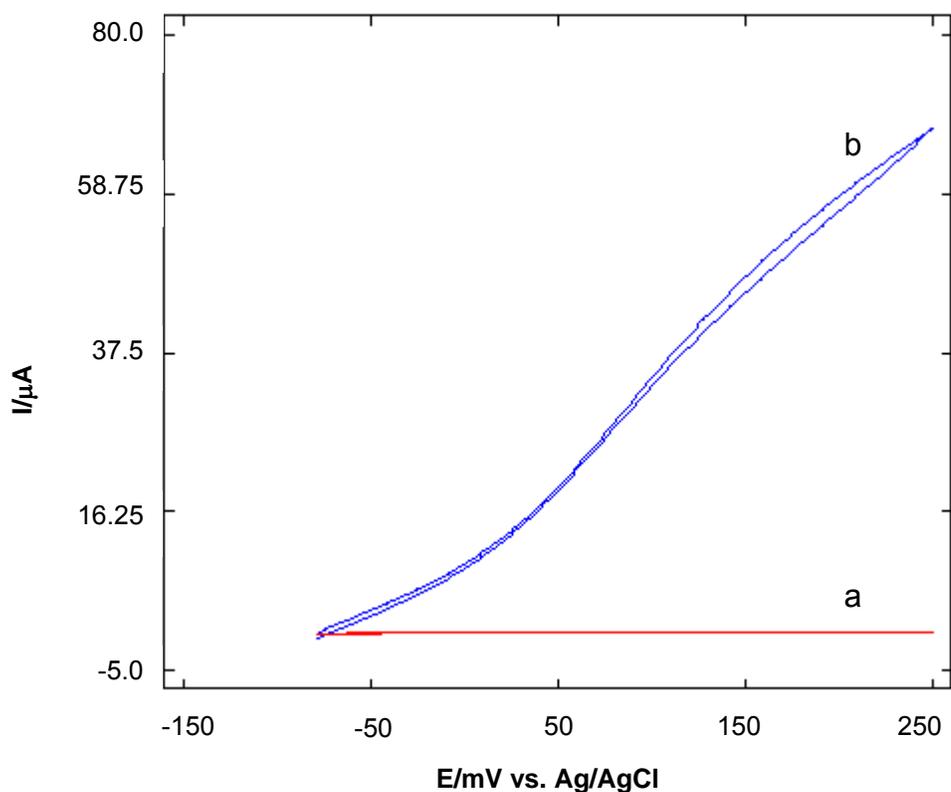


Figura 24: Comparación entre las voltamperometrías cíclicas obtenidas en ausencia (a) y presencia (b) de NO_3^- en la fase acuosa del sistema de unión de tres fases. Fase orgánica: dmfc 0,1 M (DCE). Velocidad de barrido: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La diferencia entre los voltamperogramas obtenido en ausencia y presencia de KNO_3 en la fase acuosa (curvas a y b, respectivamente en la Figura 24), indica que la reacción del dmfc es posible debido a que los iones NO_3^- se transfieren a la fase orgánica.

La forma del voltamperograma obtenido en el sistema de unión de tres fases (Figura 24b), es parecida a la que se obtiene en un sistema electroquímico convencional donde se estudian reacciones de transferencia electrónica sobre microelectrodos¹⁴⁵. Esta similitud era de esperarse, puesto que el área de reacción se encuentra confinada a la región de unión de tres fases en forma de anillo, cuyo diámetro es prácticamente igual al del electrodo cilíndrico de Au ($500 \mu\text{m}$).

Sin embargo, la ausencia de meseta observada en el voltamperograma de la Figura 24b se puede explicar debido a la caída óhmica, como resultado de la ausencia de

electrolito en la fase orgánica. Bak y colaboradores demostraron que la profundidad de inmersión del electrodo en la fase orgánica afecta significativamente la forma de las curvas E vs. I¹⁴⁶. La caída óhmica es mayor en el extremo del electrodo, pues se halla más alejado de la región de unión de tres fases, donde la conductividad es mayor debido a que los iones de la fase acuosa se encuentran disponibles para ser transferidos. Por tanto, el potencial real en la mayor parte del electrodo no es suficiente para oxidar completamente el dmfc, produciendo la ausencia de un máximo en la corriente.

Con el objetivo de determinar el potencial formal del dmfc en estos experimentos, se realizó la técnica de voltamperometría de onda cuadrada (VOC), que es una herramienta analítica conveniente para estudiar la termodinámica del sistema, ya que posee una alta sensibilidad y el potencial no se ve afectado por la resistencia óhmica del sistema¹⁴⁷. La frecuencia empleada fue de 10 Hz, mientras que la amplitud fue de 50 mV. La Figura 25, muestra la VOC para la transferencia del NO₃⁻. La línea discontinua corresponde al experimento en ausencia de NO₃⁻.

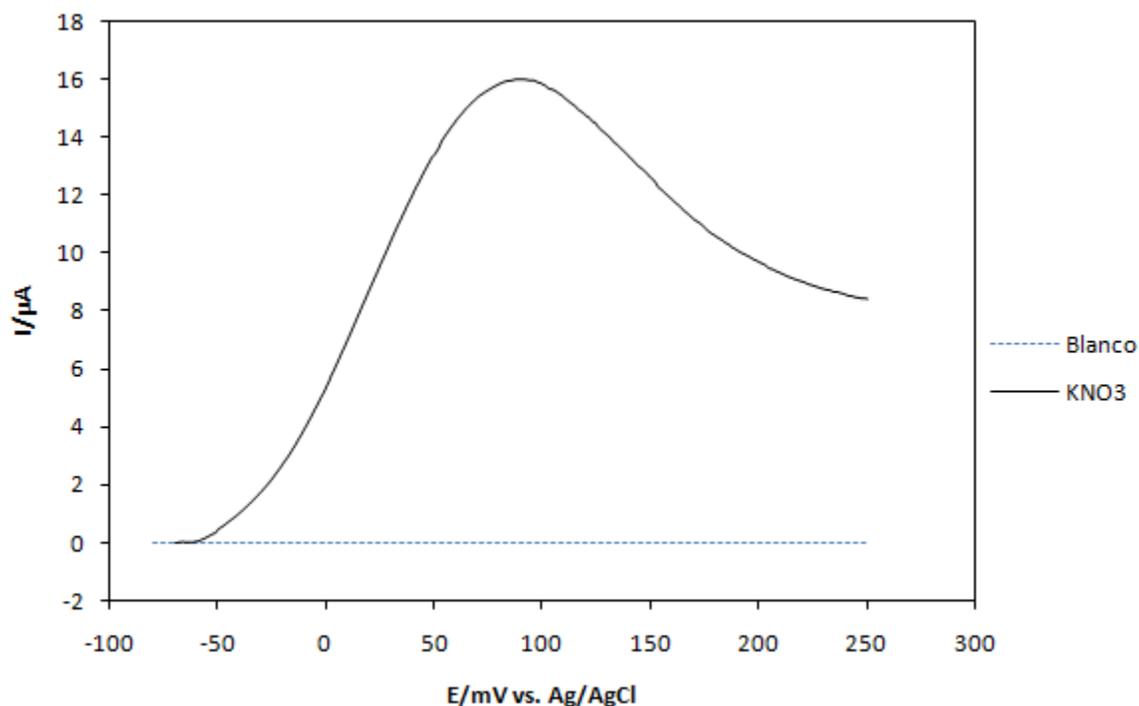


Figura 25: VOC para el sistema de unión de tres fases en presencia de NO₃⁻ 1 M en la fase acuosa (—). Fase orgánica: dmfc 0,1 M (DCE). f = 10 Hz, ΔE_{VOC} = 50 mV

En la VOC se puede observar claramente la reacción electroquímica del dmfc sobre el electrodo de Au en la fase orgánica del sistema de unión de tres fases.

Komorsky-Lovrić y col., reportaron que la transferencia de iones como SCN^- , Br^- , I^- , NO_3^- y Cl^- en el sistema de unión de tres fases¹⁴⁰ es prácticamente reversible, por lo que el potencial de pico de la VOC corresponde al potencial formal de la reacción electroquímica. Así, el potencial formal del dmfc obtenido en este trabajo, en presencia de KNO_3 en la fase acuosa es de 91 mV.

En la Figura 26 se presentan varios barridos consecutivos de VOC realizados a una frecuencia constante.

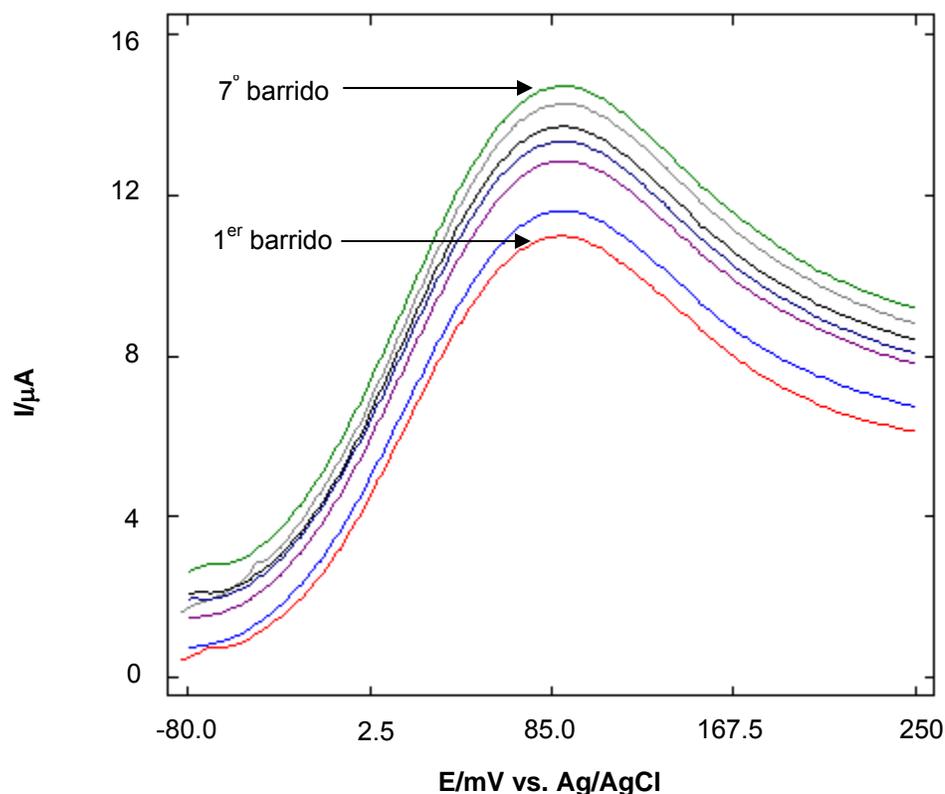


Figura 26: Comportamiento voltamperométrico del sistema KNO_3 1 M (ac)/Au/dmfc 0,1 M (DCE) a varios barridos de potencial.

La corriente de pico aumenta con el número de barridos, tal como se observa en la Figura 26. Esto indica que el área de reacción se expande sobre el electrodo hacia el interior de la fase orgánica, lo cual se debe al incremento de la conductividad. Este

aumento gradual de la conductividad en la fase orgánica se debe al incremento en la cantidad de especies cargadas en el DCE durante cada barrido de potencial: por una parte, el producto de la oxidación del dmfc (dmfc^+) y, por otra, los aniones transferidos.

4.2.3.2 Transferencia de iones Cl^-

La Figura 27 muestra la VOC en presencia de Cl^- en la fase acuosa.

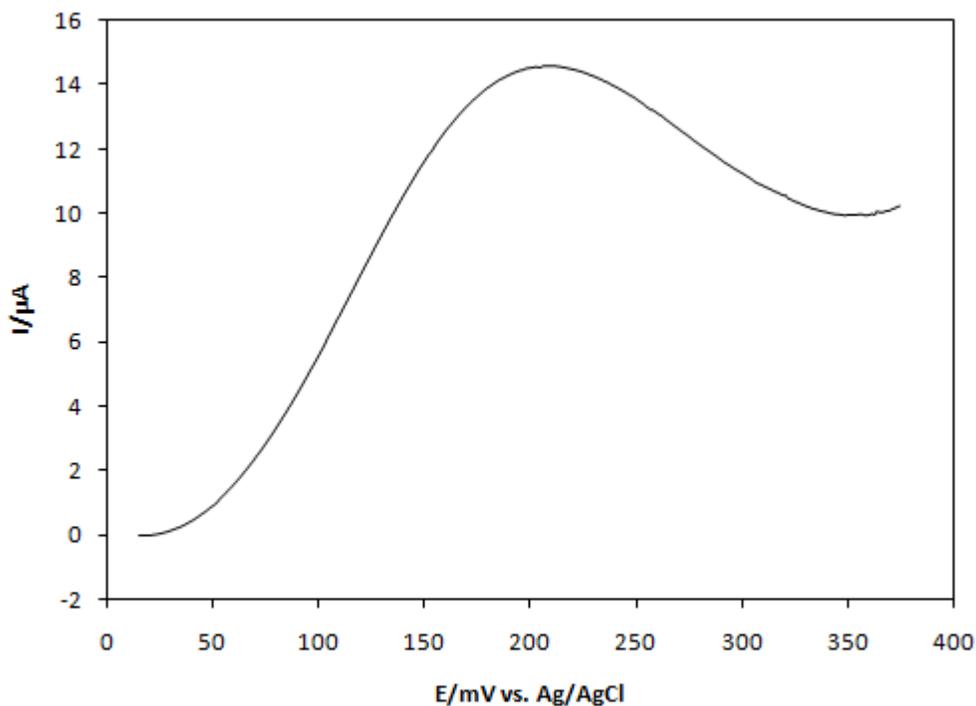


Figura 27: VOC en presencia de Cl^- (KCl 1 M) en la fase acuosa. Las otras condiciones son las mismas que en las presentadas en la sección 4.2.3.1.

Se observa que el proceso se lleva a cabo a potenciales más positivos que en el caso de la transferencia de NO_3^- . Así, el valor de potencial formal para el dmfc en estas condiciones fue de 221 mV.

4.2.3.2 Transferencia de iones I^-

Para la transferencia de iones I^- se disolvió KI en la fase acuosa y el comportamiento electroquímico del dmfc se muestra en la Figura 28. El potencial formal en estas

condiciones fue de -6 mV. Como se ve, este valor es muy pequeño comparado con las transferencias de los dos aniones anteriores.

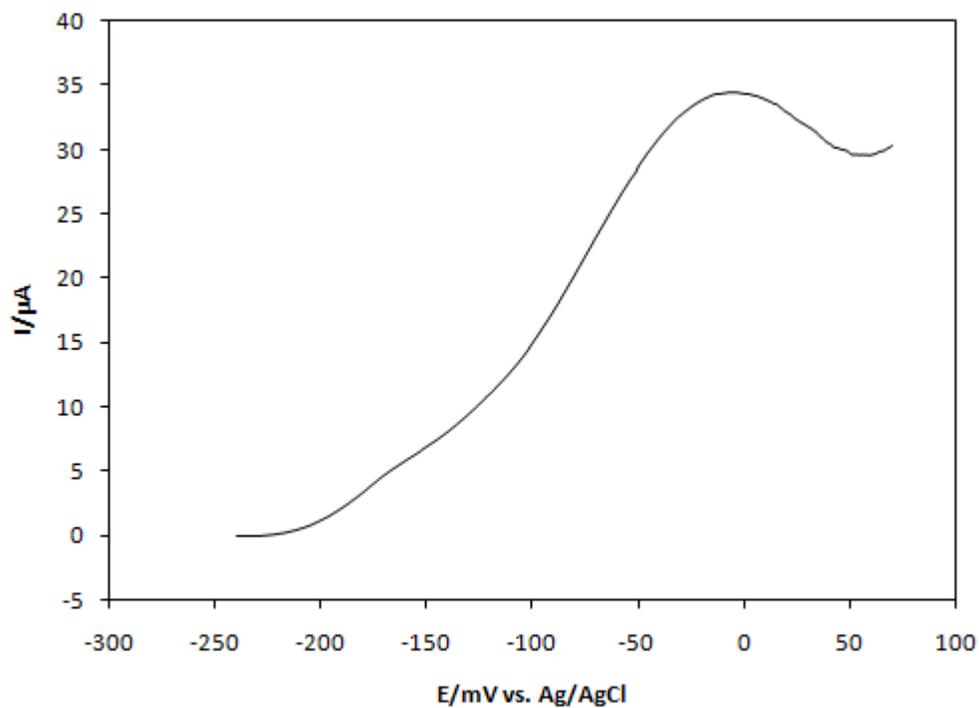


Figura 28: VOC para el sistema KI 1 M (ac)-Au-dmfc 0,1 M (DCE).

Por último, en la Figura 29 se muestran los voltamperogramas de onda cuadrada para los tres aniones estudiados

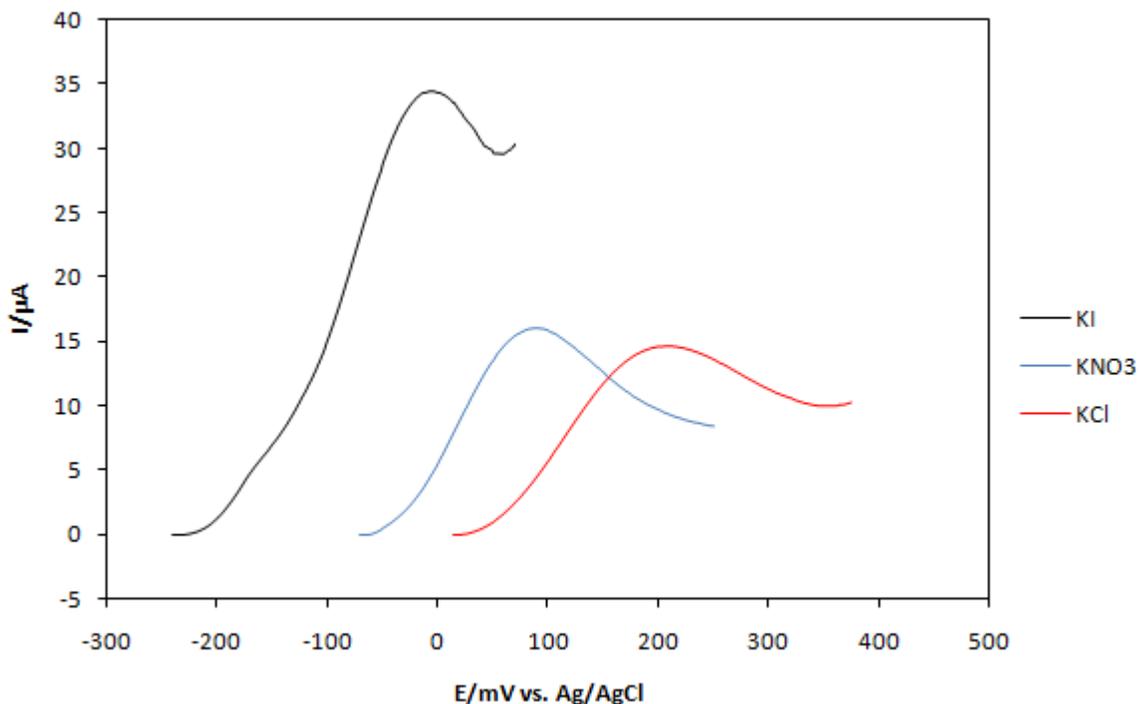


Figura 29: VOC para los diferentes electrolitos empleados en la fase acuosa.

Se puede ver claramente la diferencia de los potenciales pico en los que se transfieren los aniones. Los valores de potencial formal para los tres tipos de sales estudiados son cercanos a los reportados en la literatura^{146,148}.

Se observa que el potencial de pico en las voltamperometrías varía con la presencia de diferentes aniones en la fase acuosa, de tal manera que el comportamiento electroquímico del dmfc depende de la naturaleza del anión que se transfiere.

Con el propósito de explicar el efecto del anión, en la Figura 30 se presenta un gráfico de los valores de potencial formal obtenidos en las VOC, en presencia de los diferentes aniones en la fase acuosa, en función de sus respectivas energías de Gibbs de transferencia a través de la interfase agua-DCE (que se encuentran reportadas en la literatura^{123,124}).

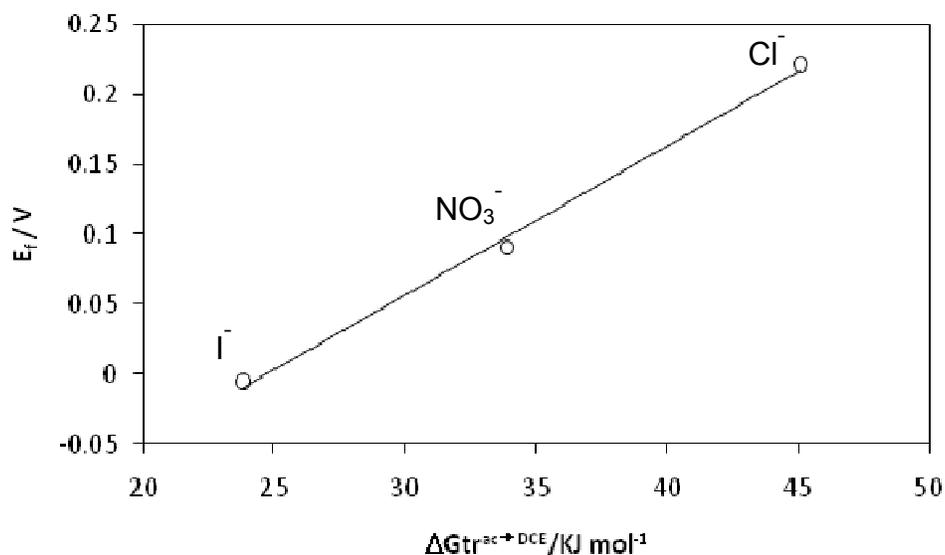


Figura 30: Correlación entre el potencial formal obtenido con VOC y la energía de Gibbs de transferencia iónica desde el agua hacia el 1,2-DCE.

Se encontró una correlación lineal entre el valor del potencial formal del dmfc y la energía de Gibbs de transferencia iónica, por lo que fue posible demostrar que el potencial formal del dmfc depende de la energía de transferencia del anión. Por lo tanto, el sistema de unión de tres fases es satisfactorio para el estudio de la transferencia de iones en interfases líquidas. Más adelante se explicará la utilidad de estos experimentos para la estimación de energías de Gibbs de transferencia de iones de interés que no hayan sido estudiados.

La corriente de pico asociada al proceso de transferencia disminuye en el orden $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Esto se debe a que, a medida que la energía requerida para la transferencia del ión aumenta, el equilibrio de reparto se encuentra favorecido hacia una mayor concentración del ión en la fase acuosa que en la orgánica, por lo que la velocidad de reacción del dmfc en la interfase Au-DCE (que depende de la transferencia del anión de interés) disminuye. Otra posible causa es que la velocidad a la que se transfiere cada anión es diferente.

4.3 Transferencia de dendrímeros PAMAM en el sistema de unión de tres fases

Una vez visto que el sistema de unión de tres fases es óptimo para el estudio de transferencia de iones, se investigó la transferencia de los dendrímeros carboxilados para diferentes generaciones.

Como se mencionó anteriormente, en los estudios de transferencia iónica en un sistema de unión de tres fases, la fase orgánica no contiene electrolito soporte, ya que el contacto simultáneo entre el conductor electrónico y los dos conductores iónicos, constituye el lugar en el que todas las especies a participar en la reacción global de transferencia se encuentran lo suficientemente cerca para que el proceso pueda darse.

Los dendrímeros empleados fueron del tipo poli(amidoamina), PAMAM, con núcleo de etilendiamina y grupos terminales carboxilo en la forma $-\text{COONa}$, generaciones 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5. La Figura 31 muestra, a manera de ejemplo, la estructura química de estos polímeros. Por otro lado algunas propiedades de estas moléculas se presentan en la Tabla 2.

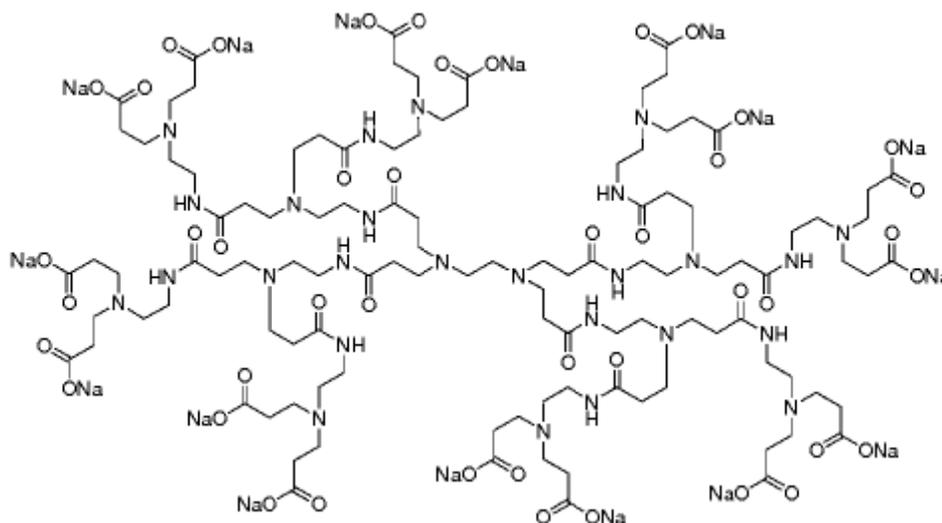


Figura 31: Estructura del dendrímero PAMAM-COONa G1.5¹⁴⁹.

Tabla 2: Propiedades de los dendrímeros PAMAM-COONa.

Generación	No. de grupos funcionales	Peso molecular g mol ⁻¹	Diámetro aprox. nm
0.5	8	1269,04 ¹⁴⁹	
1.5	16	2934,56149	2.9 ¹⁵⁰
2.5	32	6265,6 ¹⁴⁹	3.1 ¹⁵¹
3.5	64	12927,69 ¹⁴⁹	4.0 ¹⁵¹

A diferencia de las pruebas realizadas con NO₃⁻, Cl⁻ y I⁻, la fase acuosa consistió en disoluciones de dendrímeros en concentraciones del orden micromolar, debido a que estas macromoléculas se encuentran disponibles comercialmente en disoluciones metanólicas a concentraciones menores de 150 mM. La concentración de dmfc en la fase orgánica fue de 1 mM.

4.3.1 Voltamperometría cíclica en ausencia de electrolito soporte en la fase orgánica

Las pruebas de dendrímeros en la fase acuosa se llevaron a cabo en condiciones similares a los experimentos de transferencia iónica presentada en la sección 4.2.3, excepto en la concentración de los dendrímeros. El pH de las disoluciones de dendrímeros no fue amortiguado para evitar disolver alguna otra sal cuyos aniones pudieran competir con los dendrímeros en los experimentos de transferencia.

La Figura 32 muestra la voltamperometría cíclica de la línea base, es decir, en ausencia de dendrímeros en la fase acuosa (línea punteada). Como se puede ver, no presenta señal electroquímica del dmfc, por lo que no hay ningún tipo de transferencia.

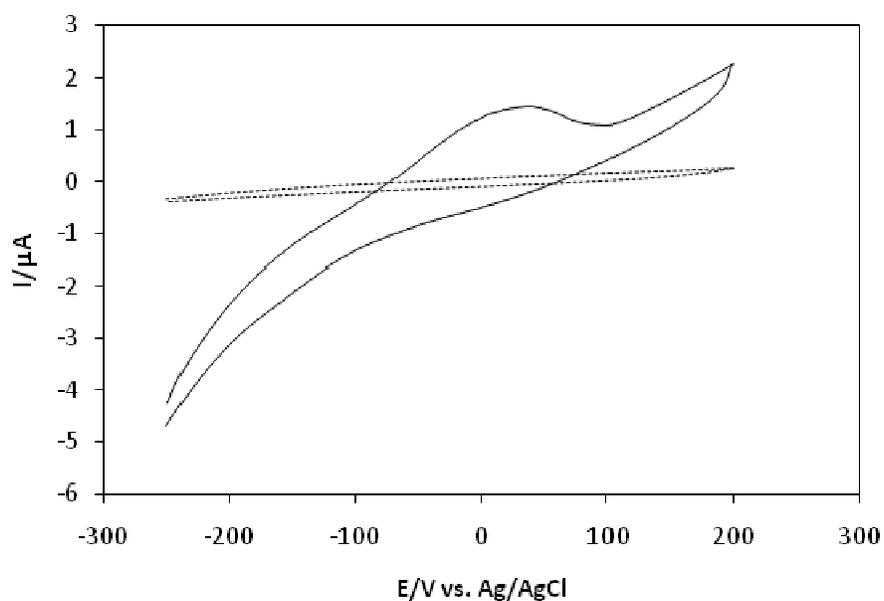


Figura 32: Voltamperometría cíclica para el sistema de unión de tres fases, en ausencia (----) y presencia (—) de dendrímeros PAMAM-COO⁻ G3.5, 60 μM en fase acuosa.

Cuando el dendrímero es adicionado a la fase acuosa, se puede observar un pico de oxidación aproximadamente en 34 mV; este corresponde a la oxidación del dmfc. La señal se aprecia mejor si se comparan estos resultados con la respuesta electroquímica obtenida por voltamperometría cíclica en celda convencional para el sistema Au-dmfc (DCE) (Figura 33).

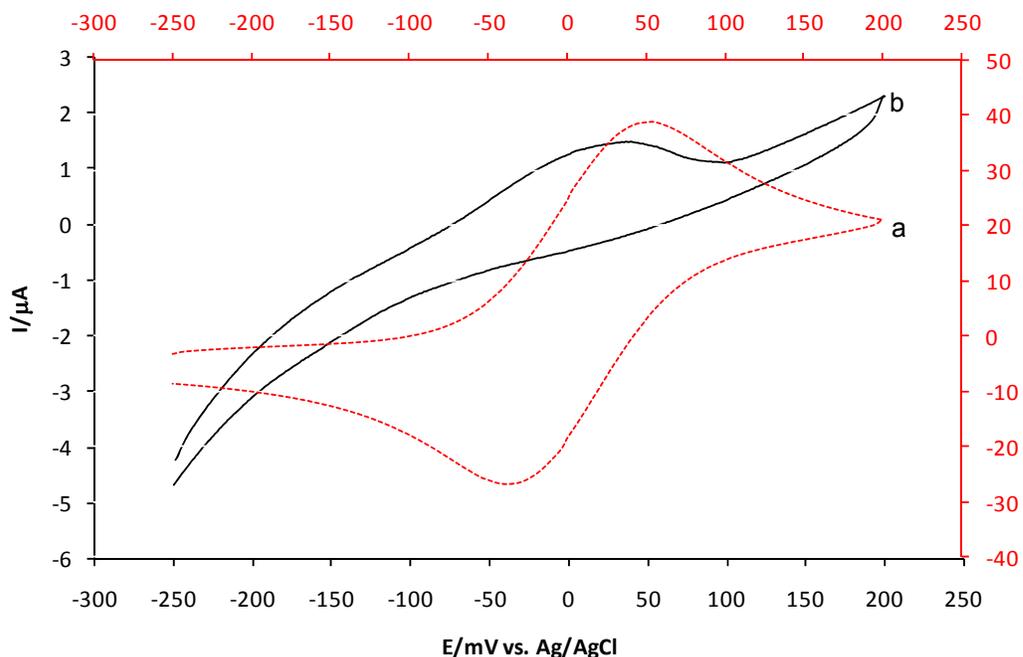


Figura 33: Comparación de la VC obtenida en: (a) la interfase Au-dmfc(DCE) y (b) el sistema PAMAM-COO⁻ G3.5(ac)-Au-dmfc(DCE).

Es importante recordar que en el sistema TPJ, se observa la respuesta electroquímica de una especie electroactiva (en este caso dmfc) en la interfase electrodo/fase orgánica como método indirecto para estudiar la transferencia de iones a través de la interfase líquido-líquido, ya que se ha demostrado que el comportamiento de la especie redox depende de la naturaleza del ión que se transfiere (ver sección 4.1).

La corriente generada en la curva (a) de la figura 33 (eje derecho), es aproximadamente 20 veces mayor que la presentada por la curva (b), (eje izquierdo), ya que la reacción en la primera se lleva a cabo a lo largo de todo el electrodo de Au, cuya longitud es el doble que la parte del electrodo sumergida en la fase orgánica en el sistema TPJ, mientras que la reacción en éste ocurre en la línea que delimita la interfase triple, la cual, como se explicó anteriormente, constituye una región en forma de micro-anillo.

La ausencia del pico de reducción es un indicativo de que el proceso es irreversible, de tal manera que el dmfc^+ producido durante el barrido de potencial en dirección positiva no es oxidado a su forma original en el barrido en sentido inverso.

Tal como se mencionó anteriormente, existe controversia en cuanto a que el dmfc^+ es expulsado o no hacia la fase acuosa. De existir tal transferencia, esta sería la explicación de la ausencia del pico catódico, dado que es de esperarse que su reducción en la fase acuosa ocurra a un potencial diferente. Si esto es lo que sucede, el potencial medido en la voltamperometría cíclica correspondería a la energía de transferencia del ión decametilferricinio del DCE al agua, en lugar de la energía correspondiente a la transferencia del dendrímero en dirección contraria.

Por tanto, existen dos posibles mecanismos de transferencia durante el proceso de oxidación del dmfc , lo cuales se presentan en la Figura 34.

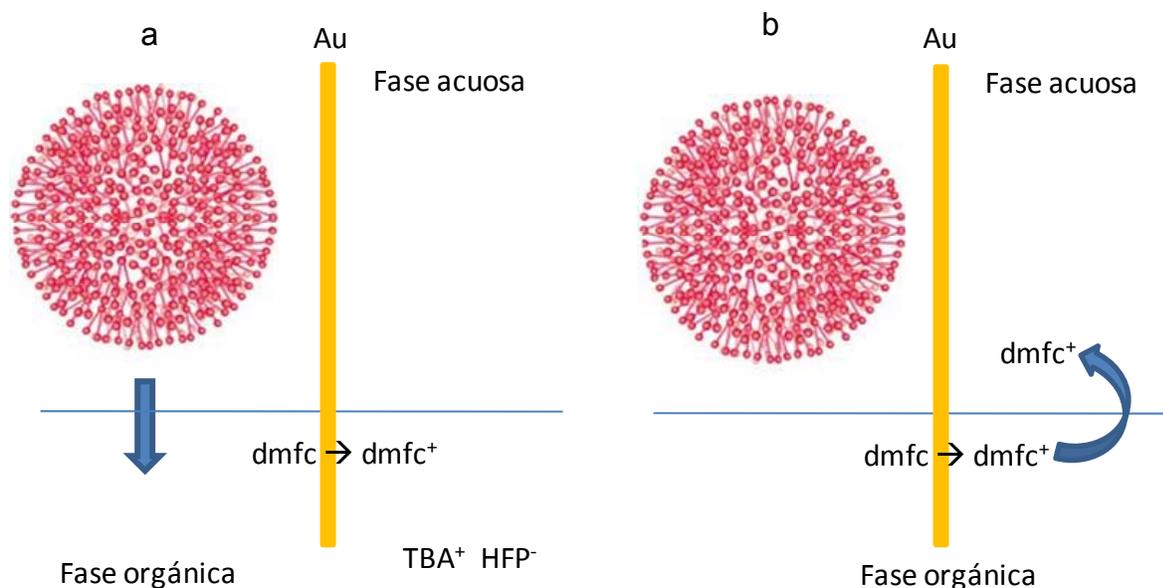


Figura 34: Dos posibles mecanismos de transferencia en el sistema de unión de tres fases: a) oxidación de dmfc y transferencia simultánea de dendrímeros desde la fase acuosa, b) oxidación de dmfc seguido por transferencia de dmfc^+ hacia el agua.

En la Figura 34a, se representa el mecanismo en el cual la oxidación de dmfc produce la transferencia del dendrímero, mientras que la Figura 34b muestra el caso en el que

el dendrímero no se transfiere debido a que el dmfc^+ producido en la fase orgánica es expulsado a la fase acuosa.

Para discernir el tipo de mecanismo existente, se llevaron a cabo experimentos de voltametría cíclica en las mismas condiciones que en la Figura 32, en presencia de dendrímeros G3.5 $60 \mu\text{M}$, pero esta vez, en lugar del sistema de tres fases, se empleó una configuración en la que un electrodo de Au en forma de disco fue cubierto completamente con la fase orgánica, de tal manera que el contacto entre el electrodo y la fase acuosa fue eliminado.

Dicha configuración es similar a la del electrodo modificado con una capa orgánica fina, con la diferencia de que en este caso la fase orgánica se inmovilizó en forma de gota sobre la superficie del electrodo. El esquema de la celda empleada se presenta en la Figura 35 y la voltametría obtenida con esta configuración se muestra en la Figura 36.

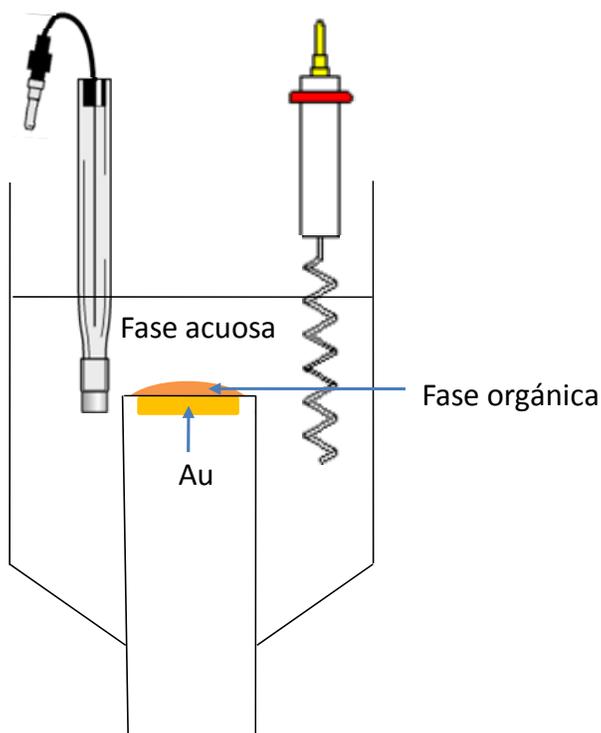


Figura 35: Esquema de la celda con el electrodo de Au modificado con una gota de fase orgánica, para determinar si el dmfc^+ se transfiere a la fase acuosa. Fase orgánica: dmfc 1mM en 1,2-DCE. Fase acuosa: PAMAM G3.5, $60 \mu\text{M}$.

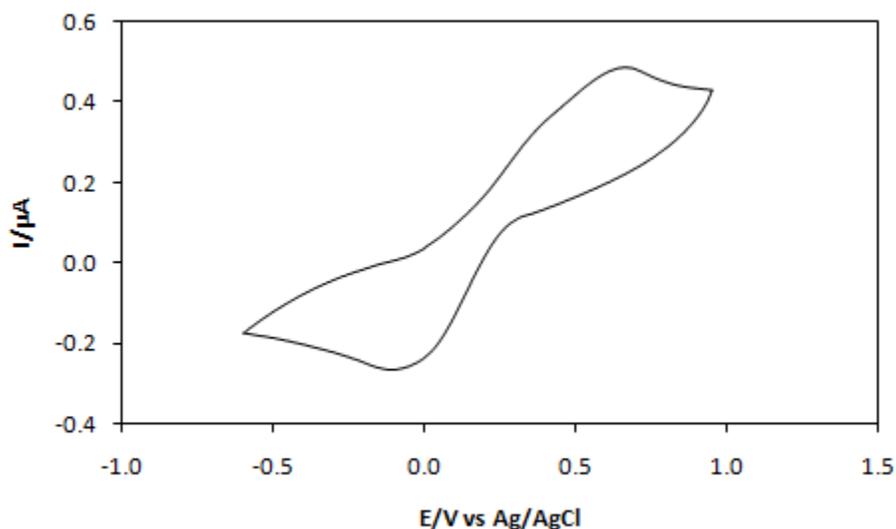


Figura 36: Voltametría Cíclica para el electrodo de Au modificado con una gota de 1,2-DCE conteniendo dmfc 1mM. Fase acuosa: PAMAM G3.5, 60 μ M. $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El voltamperograma presenta el pico de oxidación alrededor de 600 mV y el pico de reducción cercano a -64 mV. La diferencia en los potenciales de pico es significativamente grande debido a la caída óhmica en la fase orgánica, teniendo en cuenta que el electrodo se encuentra separado de la fase acuosa.

La presencia del pico de reducción indica que el dmfc^+ no se transfiere a la fase acuosa, por lo que se puede concluir que la reacción electroquímica del dmfc está acoplada a la transferencia del dendrímero, tal como se muestra en la Figura 34a.

Una vez que la transferencia del dmfc^+ ha sido descartada, es conveniente tener una idea de la razón por la que no aparece el pico de reducción en el sistema de tres fases (Figura 32). Esto puede obedecer a un mecanismo electroquímico seguido de una reacción química (mecanismo EC), la cual impide que el producto de la oxidación sea reducido a su forma original durante el barrido inverso.

De acuerdo con Nagatani, los dendrímeros con grupos terminales aminados se transfieren a la fase orgánica y se adsorben en ese lado de la interfase líquido/líquido¹¹⁶. Por lo tanto, es de esperarse que al ser transferidos los dendrímeros con grupos funcionales carboxilo, también se adsorban en la interfase líquida. Por otra

parte, se sabe que tanto los dendrímeros aminados como los carboxilados se adsorben espontáneamente sobre la superficie de Au¹⁵². Con estos antecedentes, se puede pensar que los dendrímeros se adsorben sobre la superficie del electrodo una vez transferidos a la fase orgánica. Esta adsorción podría explicar la no reversibilidad del proceso y como consecuencia no se observa una transferencia del dendrímero a la fase acuosa.

4.3.2 Voltamperometría cíclica en presencia de electrolito soporte en la fase orgánica

Dado el comportamiento electroquímico observado en la sección anterior, se decidió añadir NBu₄PF₆ como electrolito soporte a la fase orgánica, con la idea de eliminar el efecto inhibitorio de la transferencia de los dendrímeros sobre la reducción del dmfc.

La concentración de dmfc empleada fue de 1 mM, mientras que la del NBu₄PF₆ fue de 0,1 M.

La presencia de electrolito soporte en la fase orgánica, podría suponer que la reacción de oxidación del dmfc vendría acompañada de la transferencia de iones NBu₄⁺ hacia la fase acuosa; esto permitiría mantener la electroneutralidad en el DCE. Si lo anterior ocurre, no habría transferencia de dendrímeros de la fase acuosa a la fase orgánica, por lo que no sería necesario disolver iones en la fase acuosa para observar el comportamiento electroquímico del dmfc.

Se realizaron experimentos en las condiciones descritas, en el párrafo anterior, pero sin añadir dendrímero en la parte acuosa. La Figura 37 muestra el voltamperograma cíclico en presencia del electrolito soporte NBu₄PF₆ en la fase orgánica

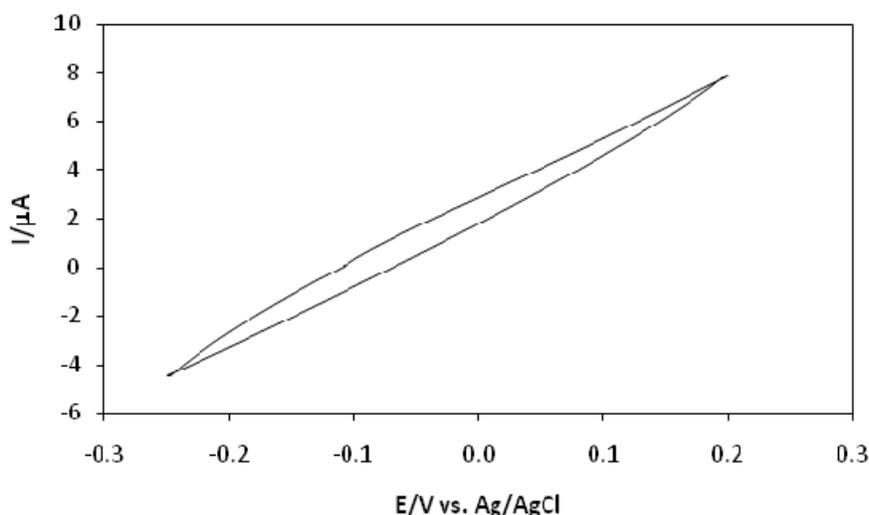


Figura 37: Voltamperometría cíclica para el sistema de unión de tres fases, con dmfc en DCE en presencia de NBu_4PF_6 como electrolito soporte, y fase acuosa en ausencia de dendrímero. Velocidad de barrido: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como se puede ver, a pesar de la presencia de electrolito en la fase orgánica, no es posible observar la señal electroquímica del dmfc. Este hecho implica que no existe transferencia de iones NBu_4^+ a la fase acuosa, como tampoco la expulsión del dmfc^+ , dentro del rango de potencial examinado.

De esta manera, es posible realizar experimentos de transferencia de iones desde la fase acuosa hacia la fase orgánica sin interferencia del electrolito soporte de la fase orgánica. Esto será posible, siempre y cuando la energía de Gibbs de transferencia del ión a transportar a través de la interfase sea menor que la del NBu_4^+ .

Cuando una cantidad de dendrímeros es adicionada la fase acuosa del sistema de tres fases, la respuesta voltamperométrica es diferente al comportamiento observado en la Figura 37. La línea sólida en la Figura 38 muestra la voltamperometría cíclica en presencia de dendrímeros en la fase acuosa, mientras que la línea punteada corresponde al experimento en ausencia de dendrímero. Todos los experimentos se realizaron con compensación de la caída óhmica. Los valores de resistencia calculados por el equipo fueron cercanos a $1,5 \text{ KOhm}$.

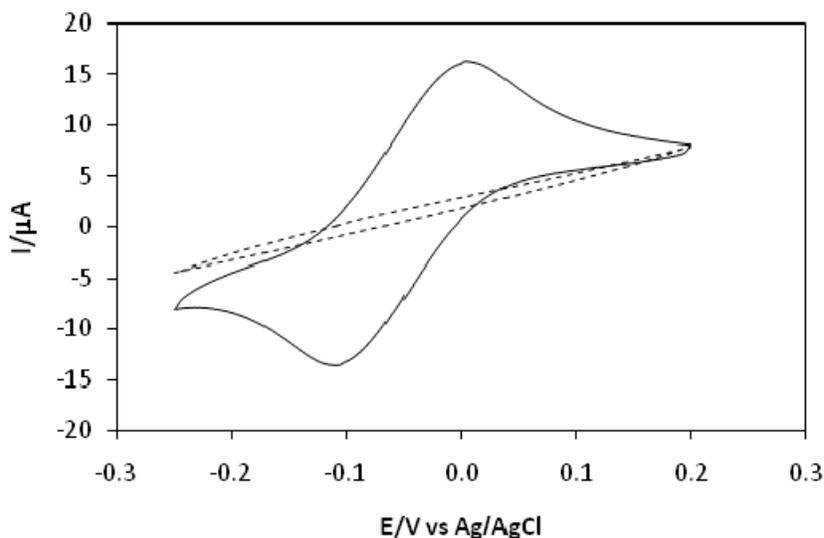


Figura 38: Voltamperometría cíclica para el sistema de tres fases con NBu_4PF_6 como electrolito soporte en la fase orgánica en ausencia (- - -) y presencia (—) de dendrímero PAMAM G3.5 $40 \mu\text{M}$.

En presencia de dendrímeros en la fase acuosa, se puede observar la oxidación del dmfc en la interfase Au-DCE durante la polarización en dirección positiva. Se puede deducir que esta señal se debe a un acoplamiento de la transferencia de las macromoléculas hacia la fase orgánica. Al invertir la polarización, se observa el pico correspondiente a la reducción del dmfc^+ , lo cual implica que los dendrímeros transferidos son transferidos de regreso hacia la fase acuosa.

En estos resultados, la presencia del proceso de reducción, comparado con los obtenidos sin electrolito soporte en la fase orgánica, indica que el electrolito juega un papel importante en este sistema.

Tal como se mencionó en la sección 4.3.1, es probable que la adsorción de los dendrímeros sobre la superficie de Au tome lugar cuando son transferidos a la fase orgánica, dado el carácter hidrofílico de sus grupos funcionales y de la superficie del electrodo.

Por lo tanto, el hecho de que la presencia del electrolito soporte en el DCE permita observar el proceso de reducción del dmfc apoya esta hipótesis, debido a que compite con los dendrímeros en la interacción con la fase sólida e inhibe su adsorción.

En la Figura 39 se presenta la comparación entre los voltamperogramas obtenidos en ausencia y en presencia de electrolito soporte en la fase orgánica, con dendrímeros PAMAM en la fase acuosa, en ambos casos.

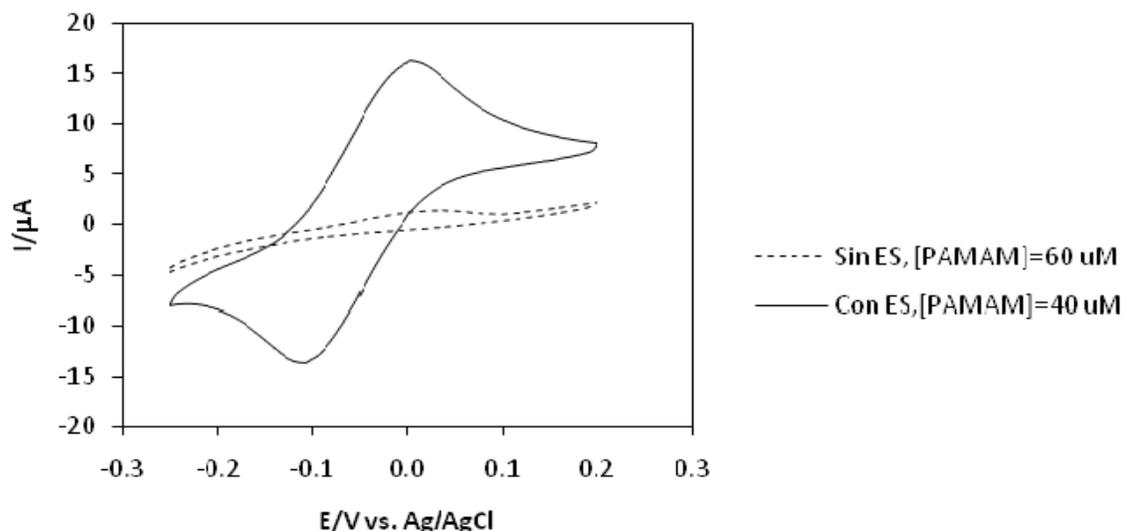


Figura 39: Comportamiento electroquímico del dmfc en ausencia y en presencia de electrolito soporte en la fase orgánica, con dendrímeros en la fase acuosa. El propósito de mostrar dos concentraciones diferentes de dendrímero se explica en el texto.

Además de la diferencia en cuanto a la forma del voltamperograma entre las dos condiciones experimentales que se discuten, también se observa que la corriente generada durante el proceso de transferencia iónica-electrónica, es mayor cuando se adiciona electrolito soporte a la fase orgánica, aún cuando la concentración de dendrímeros en la fase acuosa es menor ($40 \mu\text{M}$, línea sólida), que en ausencia de electrolito soporte, donde la concentración de dendrímero es mayor ($60 \mu\text{M}$, línea punteada). Esto significa que el electrolito soporte disuelto en la fase orgánica permite el incremento en la conductividad en esta parte del sistema líquido-líquido.

Es importante mencionar que todos los estudios de VC para la transferencia de dendrímeros fueron llevados a cabo con corrección automática de la caída óhmica. El equipo midió la resistencia óhmica del sistema antes de cada experimento, y empleó el valor registrado para compensar la caída durante los experimentos.

Capítulo IV

Los voltamperogramas obtenidos con dendrímeros de diferentes generaciones son parecidos al mostrado en la Figura 39 (con ES en la fase orgánica).

4.4 Cinética de transferencia de dendrímeros

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de polarización. Estos experimentos se hicieron para observar si existe o no variación de los potenciales de pico, con el propósito de evaluar la reversibilidad del proceso. Así, las velocidades de polarización empleadas en una primera serie de experimentos fueron de 20, 40, 60, 80, 100 mV s^{-1} (Figura 40).

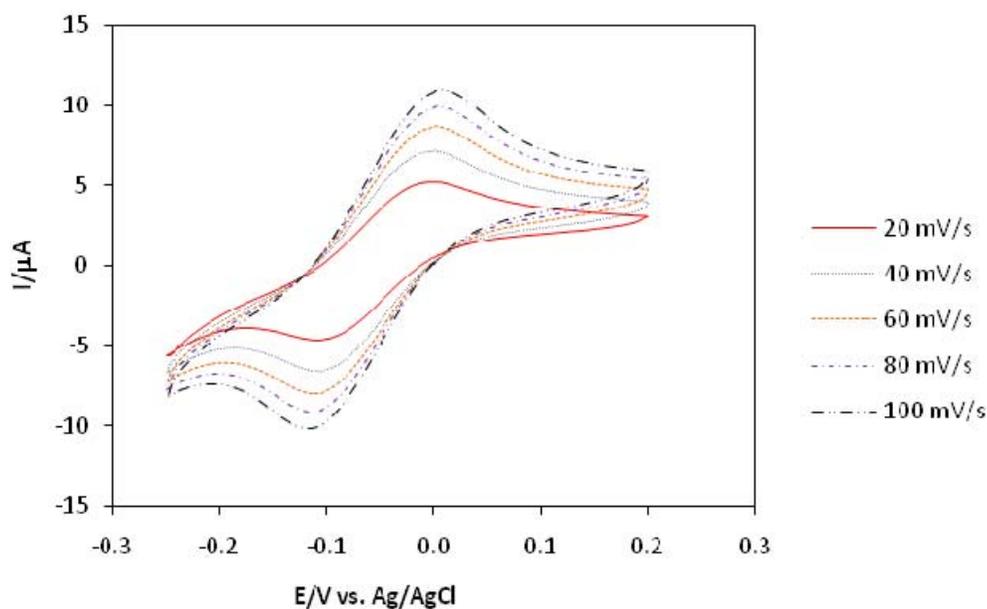


Figura 40: VC a diferentes velocidades de polarización. Fase acuosa: PAMAM-COONa G 0.5 (311,5 μM). Fase orgánica: dmfc 1mM + NBu_4PF_6 0,1 M en DCE.

Como se puede observar, al aumentar la velocidad de polarización, el potencial de pico anódico se desplaza a potenciales más positivos, mientras que el pico catódico se desplaza a potenciales más negativos. Este efecto es similar en cada dendrímero empleado. Para observar mejor el efecto se graficó el valor del potencial de pico anódico contra la velocidad de polarización (Figura 41).

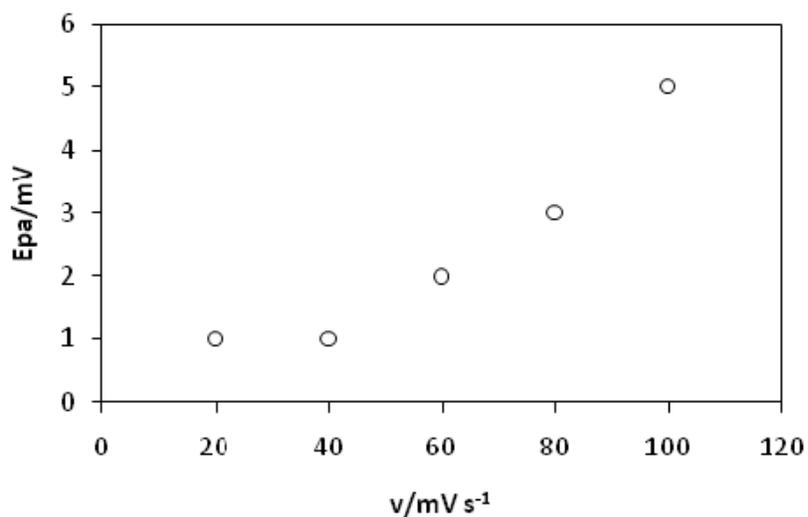


Figura 41: Variación del potencial de pico anódico con la velocidad de polarización. Fase acuosa: PAMAM-COONa G 0.5 (311,5 μM). Fase orgánica: dmfc 1mM + NBu_4PF_6 0,1 M en DCE.

El potencial de pico anódico presenta una variación relativamente lineal con la velocidad de barrido a partir de 40 $mV s^{-1}$.

Y la variación en la diferencia en los potenciales de pico (ΔE_p) con respecto a la velocidad de barrido (para el dendrímero G0.5, como ejemplo) se presenta en la Figura 42.

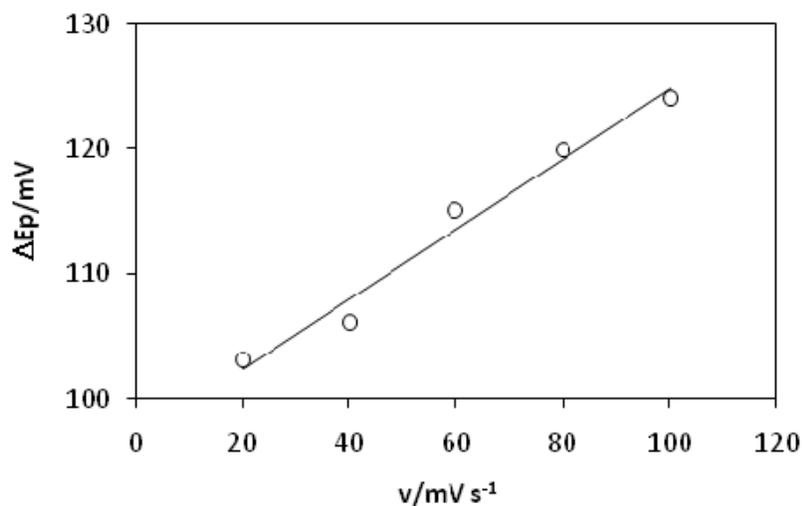


Figura 42: Dependencia de la diferencia en los potenciales de pico (ΔE_p) con la velocidad de barrido. Fase acuosa: PAMAM-COONa G 0.5 (311,5 μM). Fase orgánica: dmfc 1mM + NBu_4PF_6 0,1 M en DCE.

Al igual que la variación de los potenciales de pico anódico con la velocidad, los valores de ΔE_p también varían.

Sin embargo, la repetibilidad de los experimentos a velocidades entre 20 y 100 mV s^{-1} no fue la esperada, por lo que se decidió explorar un rango de velocidades de polarización más amplia. La Figura 43 muestra los resultados obtenidos para la variación del potencial de pico anódico a velocidades de barrido más altas (de 200 a 1000 mV s^{-1}) que las presentadas en la Figura 41. Las condiciones experimentales son la mismas que en la Figura 40.

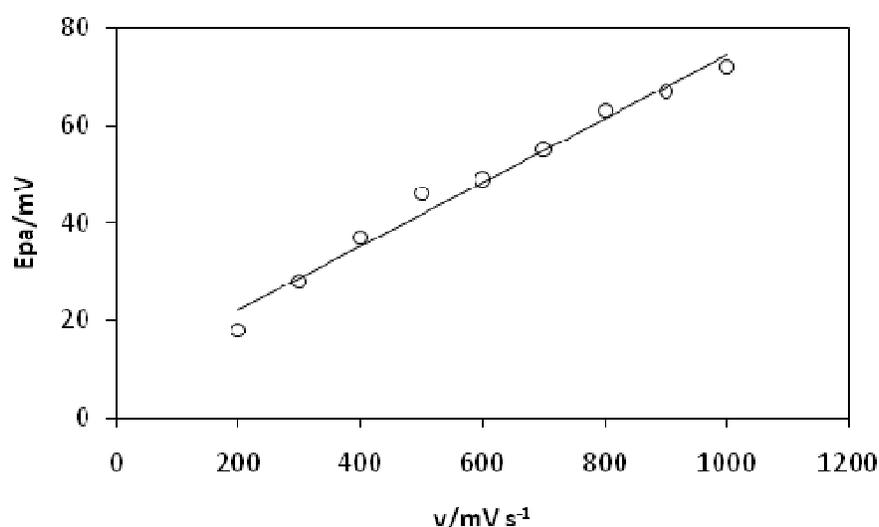


Figura 43: Variación del potencial de pico anódico a diferentes velocidades de polarización (200-1000 mV s^{-1}). Fase acuosa: PAMAM-COONa G 0.5 (311,5 μM). Fase orgánica: dmfc 1mM + NBU_4PF_6 0,1 M en DCE.

La dependencia en ΔE_p con la velocidad de polarización para cada dendrímero estudiado se muestra en la Figura 44. Las concentraciones de dendrímeros fueron: 311,5 (G0.5), 155,75 (G1.5), 77,87 (G2.5) y 38,93 (G3.5) μM . De manera que la concentración de grupos carboxilos fue de 2,5 mM para todos los casos. La razón por la que se empleó este conjunto de concentraciones se explica en la sección 4.4.1.

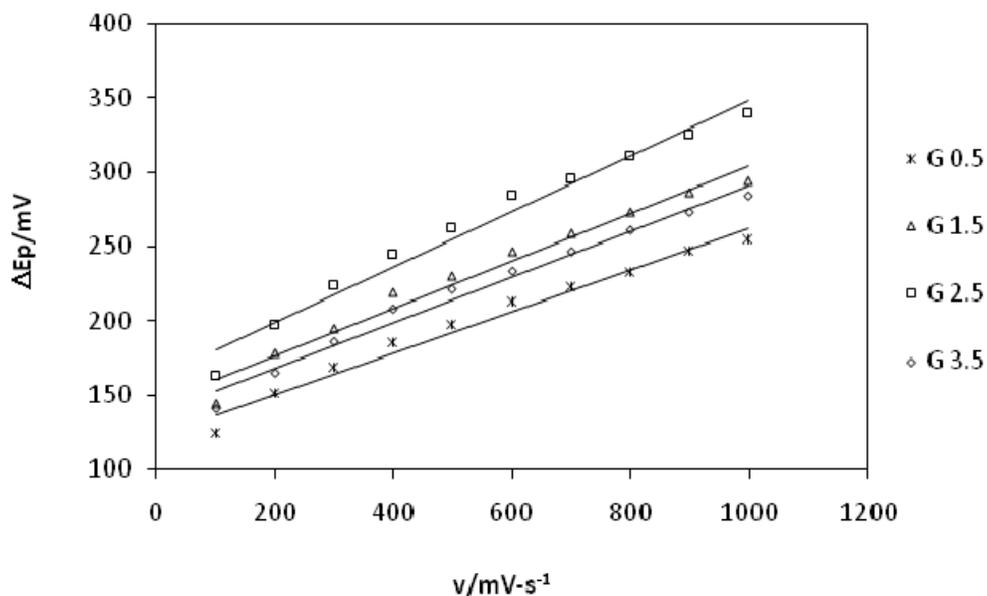


Figura 44: Variación de ΔE_p con la velocidad de barrido para cada dendrímero estudiado. Fase orgánica: dmfc 1mM + NBu_4PF_6 0,1 M en DCE. La concentración de cada dendrímero en la fase acuosa es tal que se tiene una concentración de grupos carboxilos de 2,5 mM (Para una explicación detalla ver sección 4.4.1).

Dada la variación lineal del ΔE_p con la velocidad de barrido, se puede inferir que el proceso electroquímico del dmfc en presencia de dendrímeros PAMAM- COO^- en la fase acuosa presenta un control cinético. El fenómeno de transferencia electrónica lenta del dmfc se puede adjudicar a una transferencia lenta del dendrímero en la interfase líquido-líquido. Esto significa que la transferencia del polímero implica un proceso más complicado que una simple transferencia iónica. Es probable que exista adsorción del dendrímero en la interfase líquida, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Berduque y Nagatani para la transferencia de dendrímeros aminados en la interfase agua-DCE^{115,116}. Esto explica el comportamiento de transferencia lenta observada en este trabajo.

Por tanto, es posible obtener información cinética de la reacción de transferencia iónica de los dendrímeros en la interfase entre dos líquidos inmiscibles, mediante el análisis del comportamiento electroquímico del dmfc estudiado por voltamperometría cíclica, a diferentes velocidades de polarización.

4.4.1 Estudio del efecto de la concentración de dendrímeros en el comportamiento electroquímico del dmfc

Dado que la electroquímica del dmfc en la fase orgánica está controlada por la transferencia de los dendrímeros en la fase acuosa, se analizó el efecto que tiene la concentración de éstos sobre la reacción global de transferencia iónica-electrónica.

En la Tabla 3 se resumen las concentraciones utilizadas de los diferentes dendrímeros en este trabajo.

Tabla 3: Concentraciones empleadas para el estudio voltamperométrico de la transferencia de dendrímeros.

Generación	Concentración / μM				
0.5	311,5	623	1246	1869	2492
1.5	155,75	311,5	623	934,5	1246
2.5	77,87	155,75	311,5	467,25	623
3.5	38,93	77,87	155,75	233,62	311,5

La Figura 45, muestra el efecto de la concentración de dendrímeros sobre la diferencia de potenciales de pico.

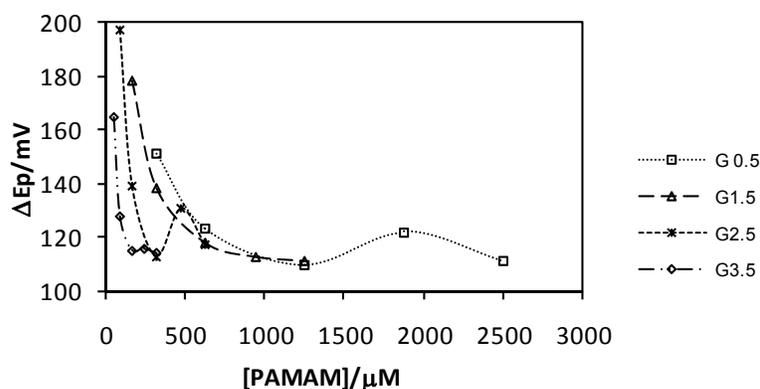


Figura 45: Dependencia de ΔE_p con la concentración de dendrímeros en la fase acuosa.

La variación de la concentración de dendrímeros genera un cambio en los ΔE_p . La forma de las curvas es muy parecida, pero sus características particulares se observan

en diferentes intervalos de concentración. Esto se debe a que el número de grupos funcionales aumenta con la generación de la macromolécula, por lo que una concentración determinada implica un cambio en la concentración de grupos funcionales (aniones) en las disoluciones de cada dendrímero. De esta manera, es recomendable realizar la comparación entre cada dendrímero de acuerdo a la concentración de grupos funcionales, que es la que corresponde a la concentración normal del polímero, tal como se ilustra en la Figura 46.

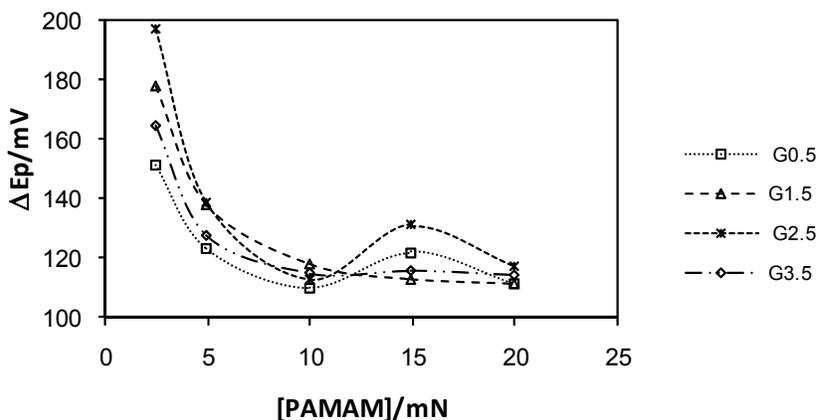


Figura 46: Variación de la diferencia de potenciales de pico en función de la concentración normal de dendrímeros.

La normalización de las concentraciones, en los rangos de concentraciones estudiadas, coinciden para todos los dendrímeros al graficar concentración normal en lugar de molar; así, la comparación entre los resultados resulta más adecuada. Como se puede observar, la ΔE_p disminuye en función del incremento en la concentración; este comportamiento es el mismo para cada dendrímero estudiado. Lo anterior puede atribuirse a que el aumento en la concentración de especies cargadas en la fase acuosa promueve que la caída de potencial se extienda menos; es decir, minimiza el efecto de la doble capa en la interfase.

En concentraciones de 15 mN se observa un aumento en el valor de ΔE_p , el cual vuelve a disminuir conforme aumenta la concentración (en el caso de G1.5 y G3.5, este fenómeno se observa mejor en la Figura 45). Se considera que a esta concentración puede existir una agregación de los dendrímeros en la interfase líquida, que oculta

grupos cargados y por tanto disminuye la tendencia de la conductividad con respecto a la concentración de dendrímeros en el sistema. La agregación de dendrímeros en solución a fuerzas iónicas bajas ha sido reportada previamente¹⁵³. De esta manera, el máximo en las curvas de la Figura 46 podría corresponder a un cambio en el mecanismo, que se supone, se debe a la transferencia de dendrímeros en forma de agregados.

Los estudios en el rango de velocidades entre 200 y 1000 mV s⁻¹ se utilizaron para el análisis cinético de la transferencia de dendrímeros a través de la interfase líquido-líquido.

4.4.2 Determinación de las constantes de transferencia de dendrímeros mediante Voltamperometría Cíclica

En la Figura 44 se puede observar que los valores de ΔE_p se encuentran entre 120 y 350 mV.

Para un proceso cinético irreversible, se puede relacionar los valores de E_p en función del logaritmo de la velocidad de polarización mediante la siguiente relación¹⁵⁴:

$$\left| \frac{dE_p}{d \log v} \right| = \frac{29,6}{\alpha n} mV \quad (21)$$

donde α es el coeficiente de transferencia ó factor de simetría y n es el número de electrones transferidos, por lo que a partir de la pendiente obtenida es posible determinar el coeficiente de transferencia asociado al proceso electroquímico del dmfc.

Dado que el análisis se basa en la suposición de que la transferencia del dendrímero es la etapa que limita la velocidad de reacción del dmfc, el coeficiente de transferencia puede ser considerado como la fracción energética del potencial aplicado que es empleada para provocar la transferencia del dendrímero.

Capítulo IV

Los gráficos de la variación de potencial de pico en función del logaritmo de la velocidad de polarización, en presencia de los diferentes dendrímeros en la fase acuosa se presentan en la Figura 47.

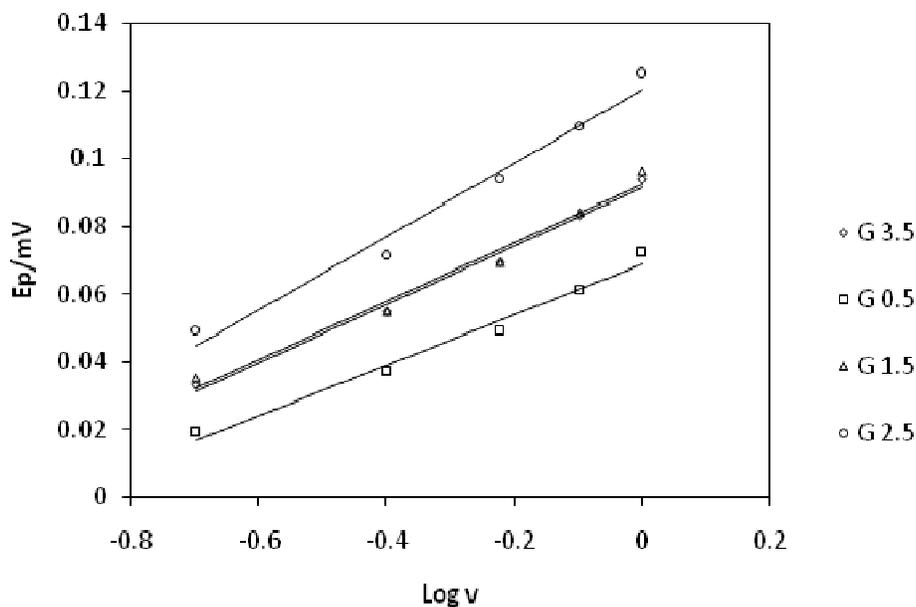


Figura 47: Dependencia del potencial de pico de oxidación del dmfc con la velocidad de barrido en el sistema de unión de tres fases, en presencia de diferentes dendrímeros disueltos en la fase acuosa.

En la Tabla 4 se resumen los valores obtenidos mediante este procedimiento, a diferentes concentraciones de dendrímeros.

Tabla 4: Valores del coeficiente de transferencia estimados para cada dendrímero en sus respectivas concentraciones.

[PAMAM]/mN	α			
	G 0.5	G 1.5	G 2.5	G 3.5
2,5	0,4	0,35	0,27	0,34
5,0	0,46	0,39	0,41	0,34
10,0	0,5	0,5	0,51	0,49
15,0	0,5	0,5	0,43	0,52
20,0	0,53	0,63	0,5	0,51

Como se puede observar, los valores encontrados de α se encuentran en un rango entre 0,3 y 0,7, por lo que se puede suponer que los valores de ΔE_p son independientes de α ¹⁵⁵. De esta manera, asumiendo que α es independiente de la generación y concentración de dendrímeros, y en función de una simplificación en los cálculos se tomó el valor de $\alpha = 0,5$.

El método de Nicholson permite estimar los valores de la constante de transferencia de carga (k^o) para sistemas cuasi-reversibles. Este método consiste en obtener el parámetro cinético Ψ para los valores de ΔE_p (obtenidos experimentalmente a diferentes velocidades de polarización) mediante una curva de trabajo creada a partir de los datos tabulados en la Ref. 155. Una vez obtenidos estos valores, se realiza un gráfico de Ψ vs. $v^{-1/2}$, de cuya pendiente se extrae k^o mediante la relación $\Psi = k^o [\pi D n v F / RT]^{-1/2}$. Sin embargo, esta metodología es útil cuando los valores de ΔE_p no exceden los 212 mV.

Por otro lado, a partir de la teoría de Nicholson y Shain para sistemas irreversibles¹⁵⁶, Klingler y Kochi¹⁵⁷ desarrollaron un método para determinar la constante de transferencia en sistemas cuyos valores de ΔE_p son mayores a los considerados por el método de Nicholson, por medio de la ecuación $k^o = 2,18 [D \alpha n v F / RT]^{1/2} \exp[-(\alpha^2 n F / RT)(\Delta E_p)]$.

Recientemente, Lavagnini y col., realizaron una combinación de ambos métodos y propusieron un solo tratamiento disponible para el rango completo de ΔE_p . Mediante un procedimiento de ajuste y arreglo algebraico de las ecuaciones correspondientes, así como con la ayuda de simulaciones, plantearon las siguientes ecuaciones que permiten prescindir de la curva de trabajo de Nicholson:

$$\Psi = (-0,6288 + 0,0021\Delta E_p) / (1 - 0,017\Delta E_p) \quad \text{Para } 140 \text{ mV} \leq \Delta E_p \leq 200 \text{ mV} \quad (22)$$

$$\Psi = 2,18(\alpha/\pi)^{1/2} \exp[-(\alpha^2 F / RT)n\Delta E_p] \quad \text{Para } \Delta E_p > 200 \text{ mV} \quad (23)$$

Por lo que en este trabajo, el método de Nicholson-Kochi, fue el que se empleó para la estimación de la constante de transferencia de dendrímeros. Con esta metodología, la pendiente obtenida en el gráfico de Ψ en función de $[\pi D n F / (RT)]^{-1/2} v^{-1/2}$ corresponde al valor de k^o .

El análisis planteado se basa en la suposición de que el proceso de transferencia de dendrímeros a través de la interfase agua-DCE es la etapa que controla la reacción electroquímica del dmfc; así, los valores de coeficiente de difusión (D) utilizados para los cálculos de k^o corresponden a los de estos polímeros.

El diámetro hidrodinámico para G3.5 se encuentra reportado por Pisani y col.¹⁵⁸. Por otra parte, Caminati, y col. presentaron los valores de diámetro hidrodinámico de dendrímeros Starburst de núcleo NH_3 , desde G0.5 hasta G9.5¹⁵⁹. Sin embargo, el número de grupos funcionales en esta clase de polímeros difiere de los empleados en este trabajo, ya que la multiplicidad del núcleo NH_3 es de 3, mientras que en el caso del núcleo etilendiamina, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, es de 4. Obviamente, esta divergencia deriva en una discrepancia de diámetros y, como consecuencia, de coeficientes de difusión.

Así, con base en la falta de datos sobre los coeficientes de difusión de tres de los dendrímeros empleados en este trabajo (G0.5, G1.5 y G2.5), se decidió hacer una estimación teórica de estos parámetros. El procedimiento para calcular los coeficientes se llevó a cabo por medio de la determinación de una ecuación que se ajustara a la relación entre el número de grupos funcionales y el coeficiente de difusión, a partir de los radios hidrodinámicos reportados por Caminati para polímeros con núcleo NH_3 ¹⁵⁹. El coeficiente de difusión fue calculado con estos radios mediante la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h} \quad (24)$$

Donde k es la constante de Boltzman, η es la viscosidad del medio y r_h es el radio hidrodinámico. Los otros símbolos tienen su significado usual.

La Figura 48 muestra los valores de D en función del número de grupos funcionales de cada dendrímero.

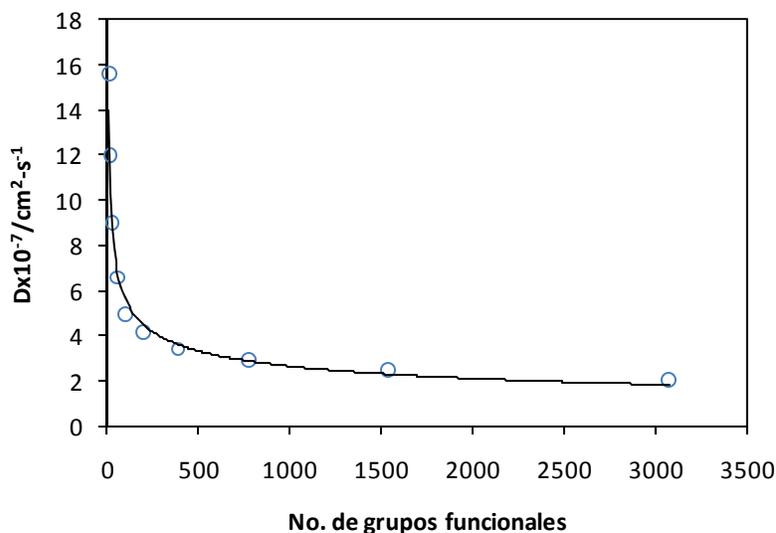


Figura 48: Relación entre el coeficiente de difusión y el número de grupos funcionales de dendrímeros PAMAM con núcleo NH_3 (círculos). La línea corresponde a la ecuación de ajuste.

La ecuación de ajuste obtenida fue $D = 24,89N^{-0,32}$, donde N es el número de grupos funcionales. Con esta ecuación, se estimó los coeficientes de difusión para los dendrímeros empleados en este estudio. El mismo tratamiento se puede llevar a cabo con la masa molecular en vez del número de grupos funcionales, ya que existe una relación lineal entre estas dos propiedades físicas.

En la Tabla 5 se resumen los valores estimados a partir de este cálculo.

Tabla 5: Valores de radio hidrodinámico y coeficiente de difusión calculados para dendrímeros PAMAM.

Generación	N	r_h/nm	$D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.5	8	1,70	$1,27 \times 10^{-06}$
1.5	16	2,12	$1,02 \times 10^{-06}$
2.5	32	2,64	$8,21 \times 10^{-07}$
3.5	64	3,30	$6,57 \times 10^{-07}$
4.5	128	4,12	$5,26 \times 10^{-07}$
5.5	256	5,15	$4,22 \times 10^{-07}$
6.5	512	6,43	$3,38 \times 10^{-07}$

La Figura 49 presenta una comparación entre los valores de coeficiente de difusión reportados en literatura y los estimados en este trabajo. Se observa una buena concordancia con los datos reportados. Por ejemplo, el coeficiente de difusión para G3.5 medido experimentalmente por Pisani y col.¹⁵⁸ es de $6,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mientras que el calculado en este trabajo fue de $6,57 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

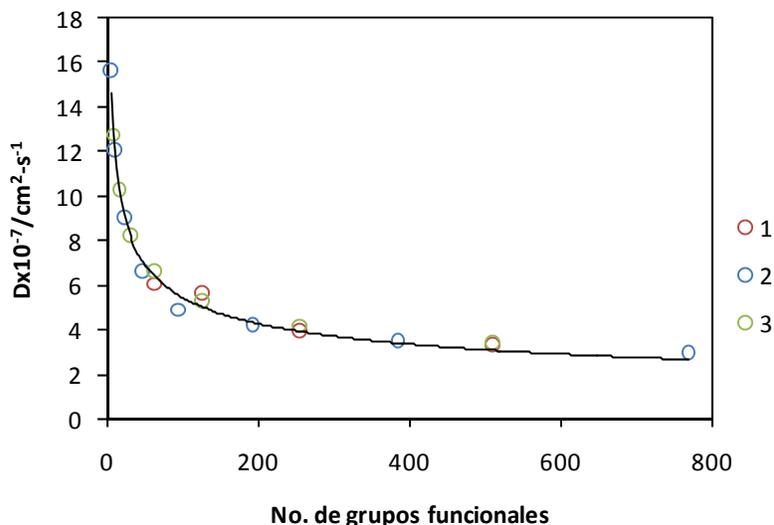


Figura 49: Comparación entre los valores reportados en literatura y los calculados en este trabajo. 1: Ref. 158, 2: Ref. 159, 3: Este trabajo.

Con los datos de los coeficientes de difusión, se realizaron los gráficos de Nicholson-Kochi. El valor de n en la ecuación (23) correspondería a la carga del ión que se transfiere, $|z|$. Debido a que los dendrímeros constituyen un tipo de poli(aniones), en este estudio se consideró la transferencia de los polímeros en términos de segmentos cargados, tal como lo hace Girault y col. en el estudio de los procesos de adsorción-transferencia de polielectrolitos¹⁶⁰. En virtud de que la periferia de las macromoléculas utilizadas en este trabajo está constituida por grupos cargados COO^- , el valor de $|z|$ será de 1.

Los gráficos de Ψ vs. $[\pi D n F / (RT)]^{-1/2} v^{-1/2}$ correspondientes al método de Nicholson-Kochi se presentan en la Figura 50.

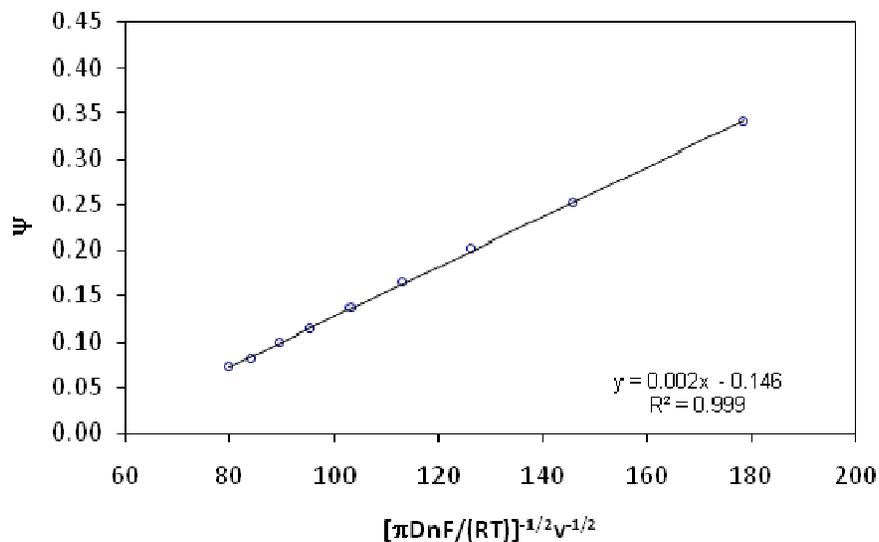


Figura 50: Gráfico de Nicholson-Kochi para la estimación de la constante de transferencia del proceso iónico-electrónico en el electrodo de interfase triple. En este ejemplo, dendrímero G0.5, 5 mN.

En la Figura 51 se muestran los resultados obtenidos para la constante de transferencia de dendrímeros, a las diferentes concentraciones estudiadas.

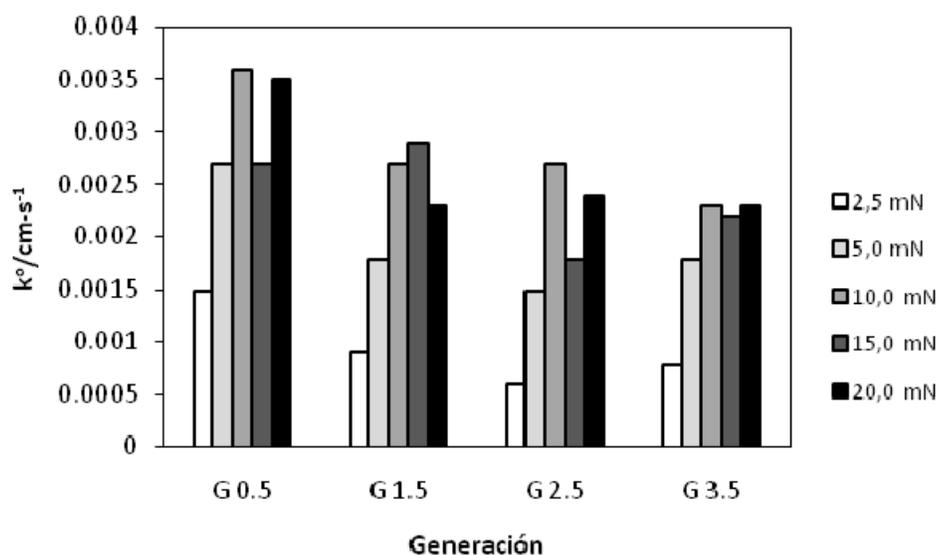


Figura 51: Valores de la constante de transferencia para los dendrímeros en la interfase agua-DCE, estimados mediante el método de Nicholson-Kochi.

Capítulo IV

Se observa que para todos los dendrímeros, la concentración tiene cierta influencia sobre los valores de k^o . La tendencia es de un aumento de k^o en función del incremento en la concentración de dendrímeros. Este comportamiento es parecido al observado en la variación de los valores de ΔE_p presentados en la Figura 46.

Para entender el efecto de la concentración, es útil analizar el efecto de la caída de potencial en la interfase electrodo/electrolito: la especie electroactiva tiene que alcanzar al menos el plano externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés), para poder intercambiar electrones con la superficie del electrodo. Por lo tanto, la diferencia de potencial que determina la reacción no es la que existe entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución ($\phi_M - \phi_s$), sino la que se desarrolla entre el electrodo y la región de mínima distancia requerida para la transferencia electrónica, en este caso, el OHP ($\phi_M - \phi_*$). Para una reacción de reducción, por ejemplo, la constante de transferencia está dada por la relación: $k_c = k_{o,t} \exp [-\alpha_c n F (\phi_M - \phi_*) / RT]$, donde $k_{o,t}$ es la constante de velocidad estándar¹⁵⁴.

Al aumentar la concentración, el espesor de la doble capa disminuye ($d_{dl} = 1 / [3 \times 10^7 |z| c^{1/2}]$, donde c es la concentración en el seno de la disolución) y como consecuencia, la diferencia de potencial $\phi_M - \phi_*$ disminuye también, de tal forma que el valor de k_c aumenta.

Análogamente en la interfase líquido-líquido, suponemos que cuando la concentración de dendrímeros aumenta, el espesor de la doble capa del lado de la fase acuosa disminuye, por lo tanto la distancia que el dendrímero tiene que viajar para cruzar la interfase es menor. Esto implicaría una disminución en la caída del potencial interfacial y por tanto, una menor resistencia a la transferencia, lo cual se ve reflejado en el aumento de la constante de velocidad.

Por otro lado, se aprecia una tendencia general a disminuir la constante de transferencia conforme aumenta la generación y, por ende, el tamaño del dendrímero. Este comportamiento se puede explicar en términos de movilidad. Los dendrímeros más grandes poseen más moléculas de solvatación, por lo que su transporte hacia la

interfase y a través de ella se vuelve más lento. Esta inferencia concuerda con los resultados de movilidad de dendrímeros COO^- en fase acuosa reportados por Ottaviani y col., donde concluyen que los valores de este parámetro disminuyen con la generación¹⁶¹.

4.4.3 Determinación de las constantes de transferencia de dendrímeros mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Aunado a los estudios de voltamperometría cíclica, se realizaron experimentos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), para comparar los resultados del análisis cinético.

Los experimentos de impedancia electroquímica se llevaron a cabo mediante la aplicación de una perturbación de potencial de 10 mV de amplitud, en un rango de frecuencia de 0,1 Hz a 1,0 MHz. Todos los espectros fueron obtenidos al potencial de media onda obtenido en cada experimento de voltametría cíclica. La concentración de dendrímeros fue de 2,5 mN. Los espectros en el plano complejo obtenidos se presentan en la Figura 52.

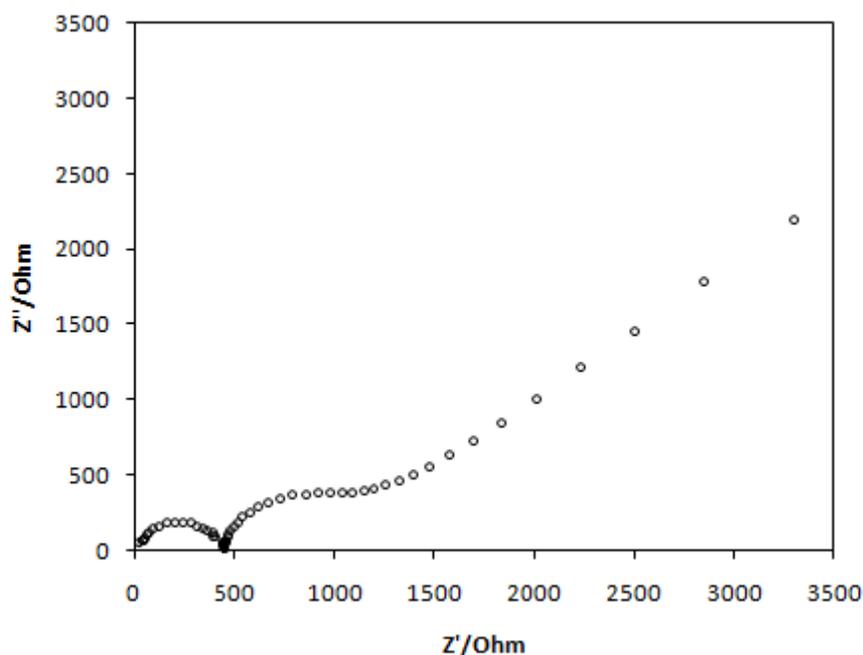


Figura 52: Diagramas de Nyquist correspondientes a la transferencia acoplada de iones y electrones en la interfase agua-DCE y Au-DCE, respectivamente, para diferentes generaciones de dendrímeros.

Del análisis de esta figura, puede verse la presencia de dos semicírculos. Dado el sistema, atribuimos un bucle en altas frecuencias a la transferencia de electrones del dmfc en la interfase Au-DCE, mientras que el otro es asignado a la transferencia del ión a través de la interfase agua-DCE. En la zona de bajas frecuencias se observa una relación lineal entre los valores de impedancia real (Z') e imaginaria (Z''), con una pendiente cercana a 1, que pueden atribuirse a un proceso de difusión. Bajo la suposición de que la transferencia del dendrímero a través de la interfase líquido-líquido es el proceso que controla la reacción global, es razonable pensar que esta difusión se origina del transporte de masa de los dendrímeros.

También se puede observar que cuando la generación del dendrímero aumenta (y por tanto su tamaño), los semicírculos se vuelven más grandes, resultando en valores más altos de resistencia a la transferencia de carga.

Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos de voltamperometría cíclica: El proceso es cinéticamente más lento conforme aumenta el tamaño del dendrímero.

Los valores de resistencia a la transferencia de carga fueron estimados mediante el programa EIS Spectrum Analyser, ajustando a los espectros experimentales el circuito equivalente que se muestra en la Figura 53.

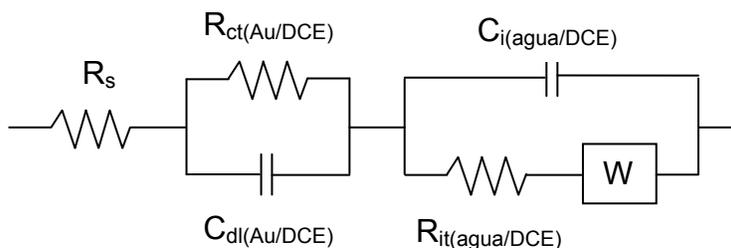


Figura 53: Esquema del circuito equivalente empleado para el ajuste de los datos de impedancia.

Para comprender mejor la relación de cada variable en el circuito equivalente con las características físicas del sistema, la Figura 54 presenta un esquema de la celda y los parámetros correspondientes.

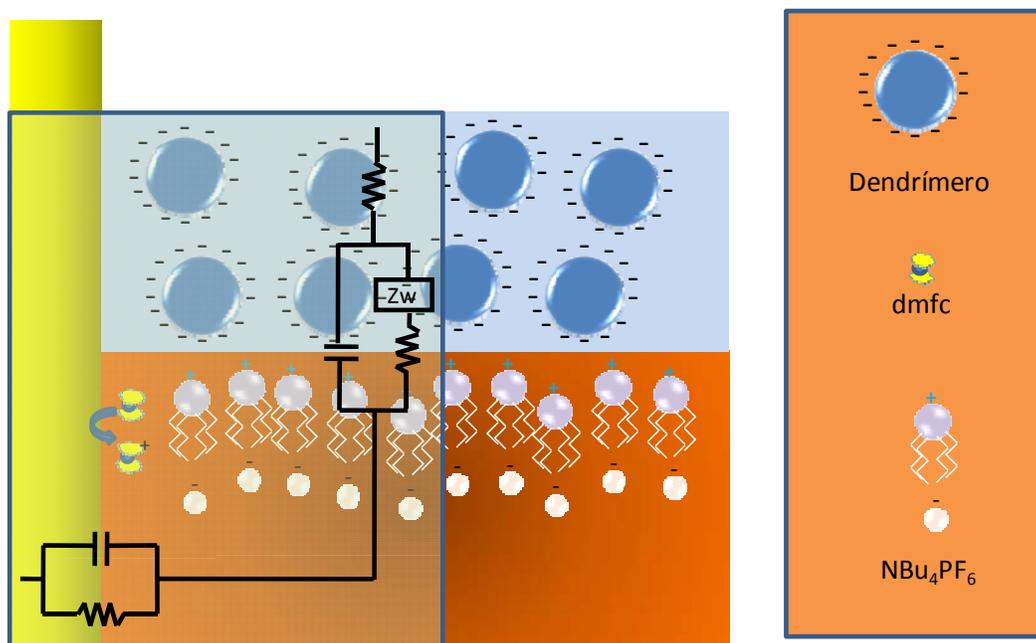


Figura 54: Esquema de la relación entre los componentes del circuito equivalente empleado y las partes que integran el sistema de interfase triple.

Los parámetros involucrados en el circuito se describen a continuación.

R_s : Resistencia de la disolución

$R_{ct(Au-DCE)}$: Resistencia a la transferencia electrónica en la interfase Au-DCE

$C_{dl(Au-DCE)}$: Capacitancia de la doble capa en la interfase Au-DCE

$R_{it(agua-DCE)}$: Resistencia a la transferencia iónica a través de la interfase líquido-líquido

$C_{i(agua-DCE)}$: Capacitancia de la interfase líquido-líquido

W : Impedancia de Warburg

El circuito equivalente se ajusta apropiadamente a los datos experimentales (ver Figura 55) y concuerda con el empleado por Mikhelson¹⁶² y por Gulaboski y col.¹⁶³.

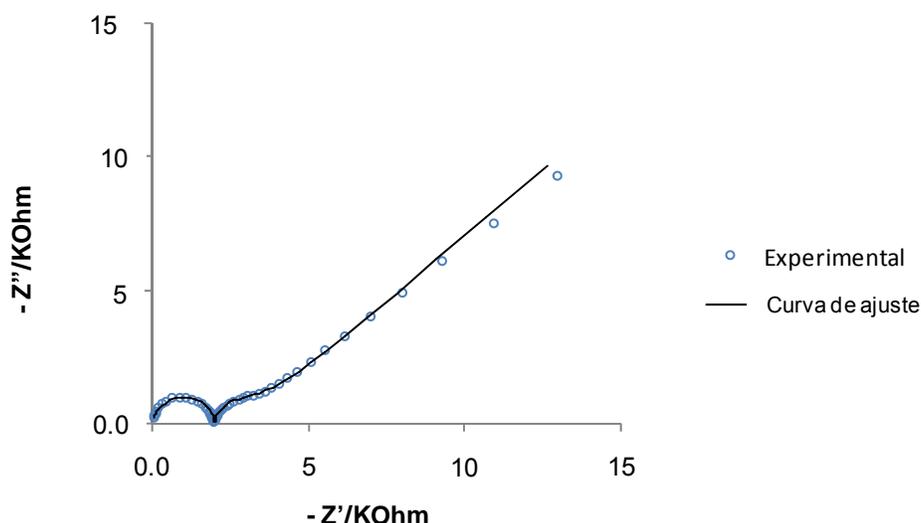


Figura 55: Comparación entre la curva de ajuste y los datos experimentales, para G 0.5 (2,5 mN).

En la Tabla 6 se puede observar cómo la resistencia a la transferencia de iones a través de la interfase líquido-líquido y de electrones en la interfase electrodo-fase orgánica varía con el tamaño de dendrímeros.

Tabla 6: Valores de resistencia a la transferencia de dendrímeros y de electrones, conforme aumenta la generación del polímero.

Generación	G 0.5	G 1.5	G 2.5	G 3.5
$R_{it(\text{agua-DCE})}/\text{KOhm}$	1.30	1.52	2.12	2.76
$R_{ct(\text{Au-DCE})}/\text{KOhm}$	0.61	0.72	1.03	1.56

Se observa que en todos los casos, la resistencia a la transferencia electrónica en la interfase Au-DCE es menor que la resistencia a la transferencia de carga en la interfase agua-DCE, es decir, se cumple que $R_{it} < R_{ct}$.

La constante de transferencia es inversamente proporcional a la resistencia a la transferencia de carga, por lo que la reacción que presente un valor mayor de resistencia será la que limite la velocidad de la reacción global. Así, con la desigualdad $R_{it} > R_{ct}$ obtenida experimentalmente, se comprueba que la transferencia de carga en la interfase líquido-líquido es la etapa que controla el proceso. En voltamperometría cíclica no es posible analizar la contribución de cada reacción de transferencia de

carga (iónica y electrónica), de manera que sólo es posible observar el proceso más lento. Por lo tanto, las constantes de transferencia calculadas con voltamperometría cíclica corresponden, basados en los experimentos de impedancia, al proceso de transferencia de dendrímeros en la interfase agua-DCE.

A partir de los valores de $R_{it(\text{agua-DCE})}$ es posible evaluar la constante de transferencia iónica mediante la ecuación (25)¹⁶⁴:

$$k^o = \frac{RT}{Rcn^2F^2} \quad (25)$$

Donde R es la resistencia a la transferencia de carga, c es la concentración de la especie en estudio y n es el número cargas que se transfieren en la interfase correspondiente.

La Figura 56 contiene las constantes cinéticas estimadas para la transferencia de las macromoléculas.

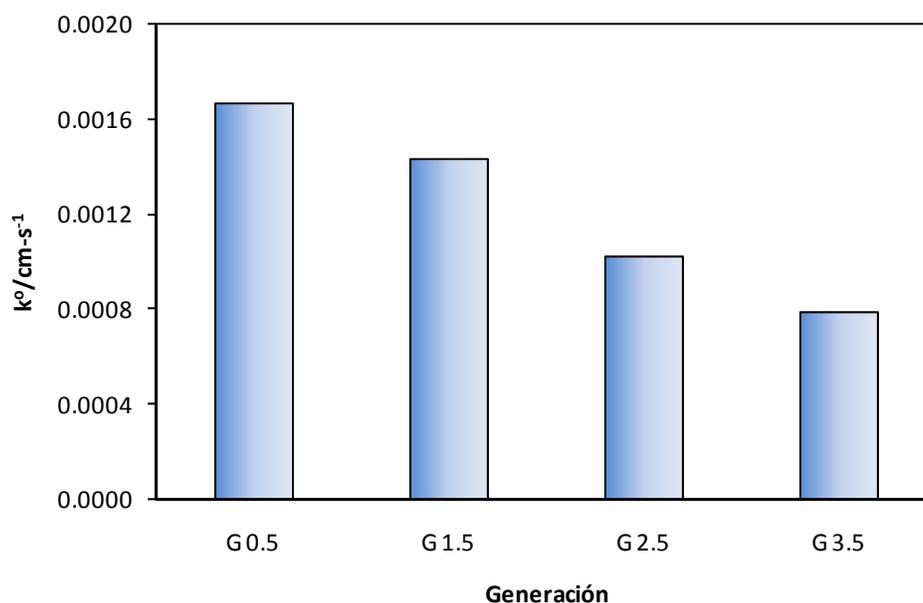


Figura 56: Variación de la constante de transferencia con la generación de dendrímeros en el sistema de unión de tres fases, obtenida mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, a una concentración de dendrímeros en la fase acuosa de 2,5 mM. Fase orgánica: dmfc 1 mM + NBu_4PF_6 0,1 M en DCE.

La comparación entre los valores de k° calculados por medio de Voltamperometría Cíclica e Impedancia Electroquímica se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7: Valores de la constante de transferencia evaluados mediante Voltamperometría cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, a una concentración de dendrímeros de 2,5 mM en la fase acuosa.

Método	$k^{\circ}/\text{cm s}^{-1}$			
	Generación			
	G 0.5	G 1.5	G 2.5	G 3.5
EIS	0.0016	0.0014	0.0010	0.0007
VC	0.0015	0.0009	0.0006	0.0008

Los resultados obtenidos con la técnica de impedancia electroquímica concuerdan con los calculados mediante voltamperometría cíclica.

Como se mencionó anteriormente, la tendencia en la constante de transferencia de los dendrímeros a disminuir con la generación de los dendrímeros puede deberse al hecho de que las moléculas más grandes portan una mayor cantidad de grupos que pueden interaccionar fuertemente con las moléculas de agua que los dendrímeros más pequeños; como es de esperarse, parte de la esfera de solvatación acompaña a los iones durante su transferencia a la fase orgánica¹⁶⁵, por lo que la velocidad del movimiento de éstos a través de la interfase disminuye.

En la Tabla 8 se resumen los valores de capacitancia obtenidas por EIS y que fueron asignadas a la interfase líquida.

Tabla 8: Valores de capacitancia obtenidos con dendrímeros en la fase acuosa del sistema de unión de tres fases.

Generación	$C_i/\mu\text{F}$
0.5	7.99
1.5	7.42
2.5	2.05
3.5	1.79

Considerando que la concentración de grupos carboxílicos es la misma en las disoluciones de cada generación de dendrímeros estudiadas, los diferentes valores de capacitancia obtenidos sugieren que la adsorción de las macromoléculas está teniendo lugar en la interfase agua-DCE.

Estos resultados explican el hecho de que la transferencia electrónica del dmfc se vea como un proceso de cinética lenta, puesto que el acoplamiento del proceso de transferencia de los dendrímeros no es simple, sino que se ve complicada por la adsorción de las macromoléculas en la interfase. Los resultados obtenidos concuerdan con lo obtenido por Nagatani¹¹⁶ y col., en el caso de dendrímeros aminados en la interfase agua-DCE y con lo reportado por Ulmeanu para el proceso de transferencia y adsorción de polielectrolitos en IDSEIs¹⁶⁰.

4.5 Termodinámica de transferencia de dendrímeros

Para poder evaluar los parámetros termodinámicos de la transferencia de dendrímeros en la interfase líquido-líquido, se llevaron a cabo experimentos de EIS y VC a diferentes temperaturas (18, 22, 24, 28, 32 y 36°C). La Figura 57 muestra el efecto de la temperatura sobre los espectros en el plano complejo obtenidos para la transferencia de dendrímeros en la interfase triple.

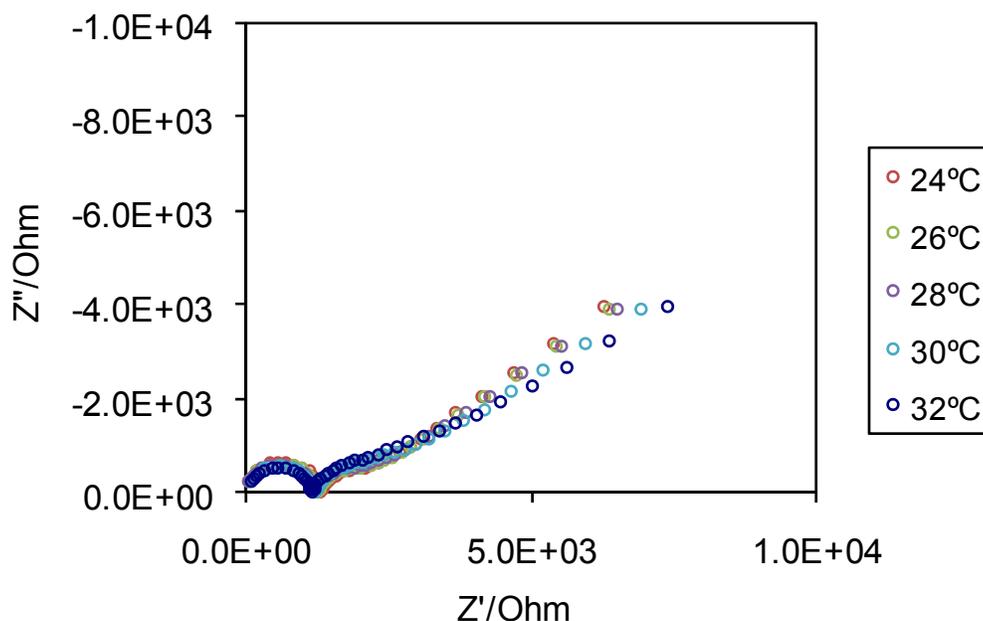


Figura 57: Efecto de la temperatura en los espectros de impedancia electroquímica.

En la Figura 58 se puede observar el efecto de la temperatura sobre el proceso de transferencia de dendrímeros, medido con la técnica de EIS. Los semicírculos se vuelven más pequeños y los valores de resistencia tienden a disminuir.

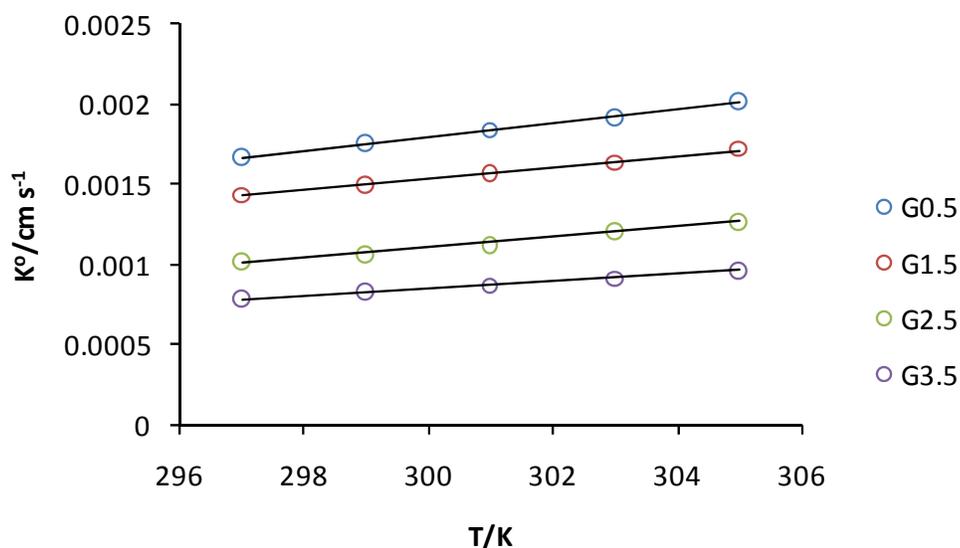


Figura 58: Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de transferencia.

Se observa que la constante de velocidad asociada a la transferencia de dendrímeros aumenta con la temperatura. Lo anterior se debe a que el incremento en la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, y trae como consecuencia el aumento en la constante de transferencia.

Por su parte, la energía libre de Gibbs de transferencia del ión x^- , desde la fase acuosa hacia la orgánica está dada por la ecuación (26):

$$\Delta G_{tr,x^-}^{ac \rightarrow org} = -z_i F \Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o \quad (26)$$

Donde $\Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o$ es el potencial de transferencia estándar del ión i , que está relacionado con el potencial estándar de electrodo mediante la relación¹⁶⁶:

$$E^o = E_{dmfc/dmfc^+}^o + \Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o \quad (27)$$

$E_{dmfc/dmfc^+}^o$ es el potencial estándar del par redox $dmfc/dmfc^+$. Este valor fue determinado mediante el procedimiento de Scholz y col.^{135,167}:

Para determinar el valor de $E_{dmfc/dmfc}^o$, se realizaron experimentos de VOC para los diferentes aniones (Cl^- , NO_3^- y I^-). Posteriormente, los valores de potencial formal (E_f) así obtenidos fueron graficados con respecto a los valores de $\Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o$ de estos aniones, reportados en la literatura^{123,124} (Figura 59).

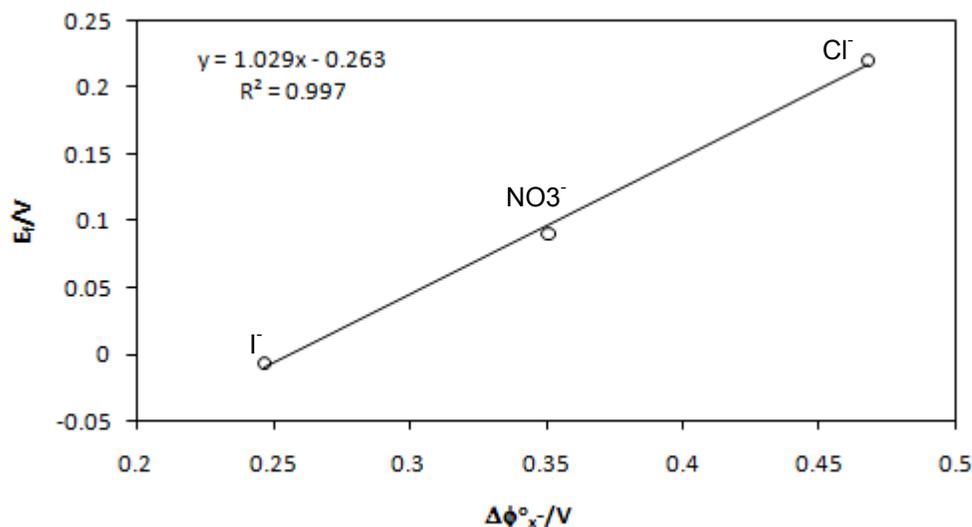


Figura 59: Correlación entre los potenciales formales (obtenidos en este trabajo) para la transferencia de aniones en el electrodo de interfase triple y sus potenciales estándar de transferencia reportados en literatura.

Para una transferencia iónica reversible en la interfase triple, el potencial formal viene dado por la siguiente forma de la ecuación de Nernst¹³⁵:

$$E_f = \Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o + E_{dmfc/dmfc}^o - \frac{RT}{F} \ln[x^-]_{ac} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[dmfc]^*}{2}\right) \quad (28)$$

donde $[x^-]_{ac}$ es la concentración del ión que se transfiere en la interfase líquido-líquido y $[dmfc]^*$ es la concentración del dmfc.

La ecuación (28) predice una pendiente de 1 para el gráfico E_f vs. $\Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o$. Como se puede ver en la Figura 59, la pendiente de la línea es 1,029, por lo que se ajusta a la ecuación.

La intersección de la línea con el eje de vertical corresponde al valor de E_f cuando el potencial estándar de transferencia es nulo, en otras palabras, se trata del potencial formal de la reacción electroquímica del dmfc cuando la transferencia iónica no representa un requerimiento energético. En estas condiciones, la ecuación (28) se reduce a:

$$E_f = E_{dmfc/dmfc^+}^o - \frac{RT}{F} \ln[x^-]_{ac} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[dmfc]^*}{2}\right) \quad (29)$$

Del gráfico en la Figura 59 se obtiene que la ordenada al origen es de -0,263 V, por lo que al despejar $E_{dmfc/dmfc^+}^o$ para este valor de E_f se obtiene:

$$E_{dmfc/dmfc^+}^o = -0,186 \text{ V}$$

Por otro lado, los valores de E^o para el sistema de tres fases, en presencia de los diferentes dendrímeros, fueron calculados con la ecuación para sistemas irreversibles¹⁶⁸:

$$E_{p,a} = E^o - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \left[\ln \frac{k^o}{D^{1/2}} - \ln \left\{ \frac{(1-\alpha)Fv}{RT} \right\}^{1/2} \right] + 0,78 \frac{RT}{\alpha F} \quad (30)$$

A partir de los valores de E^o estimados para cada dendrímero y de la ecuación (27), se procedió a calcular los valores de potencial estándar de transferencia de dendrímeros. Los resultados se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9: Valores estimados de potenciales de transferencia de dendrímeros en la interfase agua-DCE.

Generación	$\Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o / V$
0.5	0,16
1.5	0,18
2.5	0,17
3.5	0,19

Capítulo IV

Con los valores de $\Delta_{ac}^{org} \phi_{x^-}^o$, se obtuvo la energía de Gibbs de transferencia a partir de la ecuación (26), mientras que el coeficiente de reparto (P^o) está relacionado con la energía de Gibbs de la siguiente manera¹⁶⁹:

$$\Delta G_{x^-}^{o,w \rightarrow DCE} = -RT \ln P^o \quad (31)$$

Por otro lado, ΔG , ΔH y ΔS de transferencia iónica están relacionados por la ecuación (32)¹⁷⁰:

$$\Delta G_{x^-}^{o,w \rightarrow DCE} = \Delta H_{x^-}^{o,w \rightarrow DCE} - T \Delta S_{x^-}^{o,w \rightarrow DCE} \quad (32)$$

Combinando las ecuaciones (31) y (32), se obtiene:

$$\ln P^o = -\frac{\Delta H_{x^-}^{o,w \rightarrow DCE}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_{x^-}^{o,w \rightarrow DCE}}{R} \quad (33)$$

Al graficar la variación de $\ln P^o$ contra T^{-1} se obtiene la pendiente que se utiliza para estimar ΔH^o y la ordenada al origen que proporciona el valor de ΔS^o , relacionados a la transferencia iónica, tal como se muestra en la Figura 60.

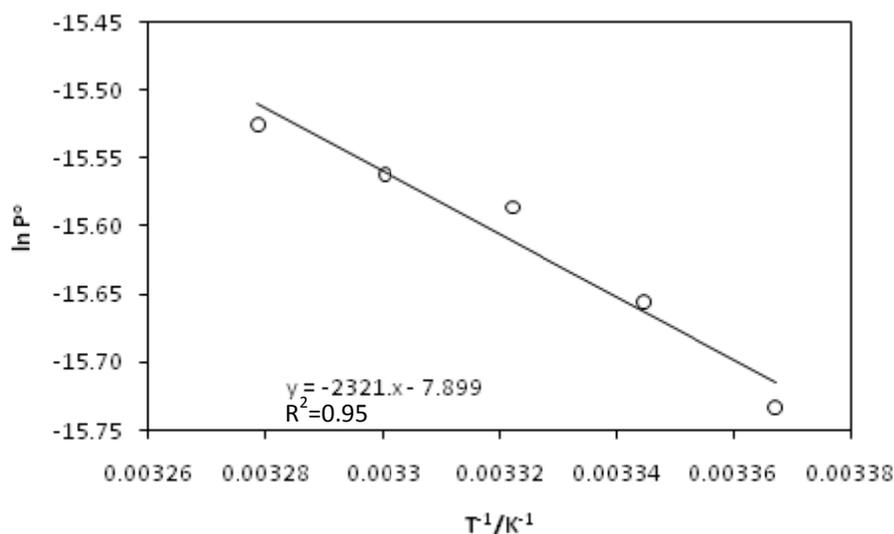


Figura 60: Relación entre $\ln P^o$ y $1/T$, para la obtención de los parámetros termodinámicos de transferencia iónica.

En la Tabla 10 se resumen los parámetros termodinámicos estimados para la serie de dendrímeros estudiados.

Tabla 10: Parámetros termodinámicos involucrados en la transferencia de dendrímeros en la interfase agua-DCE.

Generación	$\Delta G_{x^-}^{o,ac \rightarrow DCE}$ KJ mol ⁻¹ @ 24°C	$\Delta H_{x^-}^{o,ac \rightarrow DCE}$ KJ mol ⁻¹	$\Delta S_{x^-}^{o,ac \rightarrow DCE}$ KJ mol ⁻¹
0.5	16,01	-52,3769	-0,2307
1.5	17,38	-28,8396	-0,1558
2.5	17,16	-26,8050	-0,1481
3.5	18,61	-18,1223	-0,1240

En todos los casos, los valores de $\Delta G_{x^-}^{o,ac \rightarrow DCE}$ son positivos, como era de esperarse, lo que indica que estos polímeros son solvatados preferencialmente en el agua, debido al carácter polar de sus grupos funcionales.

Existe una tendencia de la energía de Gibbs de transferencia a aumentar conforme aumenta el tamaño del dendrímero; esto se debe a que las moléculas más grandes poseen mayor número de grupos funcionales, por lo que son un tanto más hidrofílicos que las moléculas de menor generación.

Por otro lado, los cambios entálpicos y entrópicos reflejan la energía requerida para que el proceso tome lugar y la alteración en la organización molecular involucrada en la reacción, respectivamente.

El proceso de transferencia de una especie entre dos fases, y más específicamente, entre dos líquidos inmiscibles, consta de varias etapas. Consideremos el traslado de un ión desde una fase acuosa hacia una orgánica. Las etapas para el proceso se resumen a continuación:

1. Rompimiento de las interacciones que mantienen unidas al ión con el agua, es decir, el ión se desprende de su esfera de hidratación. Este fenómeno implica una adición de energía al sistema (proceso entálpico, $\Delta H > 0$). La entropía aumenta ($\Delta S > 0$), ya que al

romper enlaces o interacciones, las moléculas poseen mayor grado de libertad para moverse.

2. Creación de una cavidad en el interior de la fase en la que se introducirá el ión. Esto implica un rompimiento de las interacciones entre las moléculas del disolvente, por lo que, al igual que la etapa 1, los valores de ΔH y ΔS son positivos.

3. Transferencia del ión y solvatación en la fase orgánica. La creación de interacciones con la nueva fase involucra un desprendimiento de energía y un aumento en el ordenamiento molecular, por lo que proceso es exotérmico y el cambio entrópico es negativo.

4. Formación de nuevas interacciones entre las moléculas del agua que se encuentran en el seno de la disolución y aquellas que solvataban el ión. Al igual que la etapa 3, la formación de estas nuevas interacciones en el interior del agua responden a una liberación de energía e incremento del ordenamiento molecular, por tanto, tanto el cambio entálpico como el entrópico son negativos.

De esta manera, la termodinámica del proceso global de transferencia del ión depende del balance energético en todas estas etapas, lo cual, a su vez, obedece al grado del carácter hidrofílico del ión.

Los valores de entalpía obtenidos indican que el proceso de transferencia de dendrímeros es exotérmico, mientras que la entropía disminuye. Este hecho parece indicar que el número de enlaces entre el dendrímero y el disolvente es mayor en la fase orgánica que en la fase acuosa, lo cual sería consecuencia de una mayor interacción entre las ramas del polímero (por su carácter relativamente hidrofóbico) y las moléculas del DCE. Esto explica también los valores negativos en los cambios de entropía, pues al formarse un mayor número de interacciones entre el dendrímero y las moléculas del disolvente orgánico, el grado de ordenamiento aumenta.

Sin embargo, a medida que el tamaño del dendrímero se incrementa, los valores de entalpía tienden a ser menos negativos, es decir, se libera menos energía. Esto

significa que el número de interacciones entre el dendrímero y el DCE disminuye, contrario a lo esperado, ya que el tamaño de las ramas aumenta con la generación.

Para entender este efecto, hay que tomar en cuenta que a medida que el tamaño de del dendrímero aumenta, el número de grupos terminales también aumenta, por lo que la superficie del polímero se vuelve cada vez más congestionada y disminuyen las posibilidades de que las moléculas del medio circundante se introduzcan en sus cavidades. Las diferencias en los cambios de entropía apoyan esta idea, ya que tienden a valores menos negativos, lo cual implica una disminución en la organización molecular, consecuencia también del menor número de interacciones ión-disolvente orgánico.

El proceso de transferencia de los dendrímeros puede ser representado por el ciclo termodinámico que se esquematiza en la Figura 61.

Las entalpías de cada proceso vienen dadas por las siguientes relaciones:

$$\Delta H_1 = -\Delta H_{hid\ COO^-} - C\Delta H_{hid\ R} \quad (34)$$

$$\Delta H_2 = y\Delta H_{ev\ DCE} \quad (35)$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{solv\ COO^-} + C\Delta H_{solv\ R} \quad (36)$$

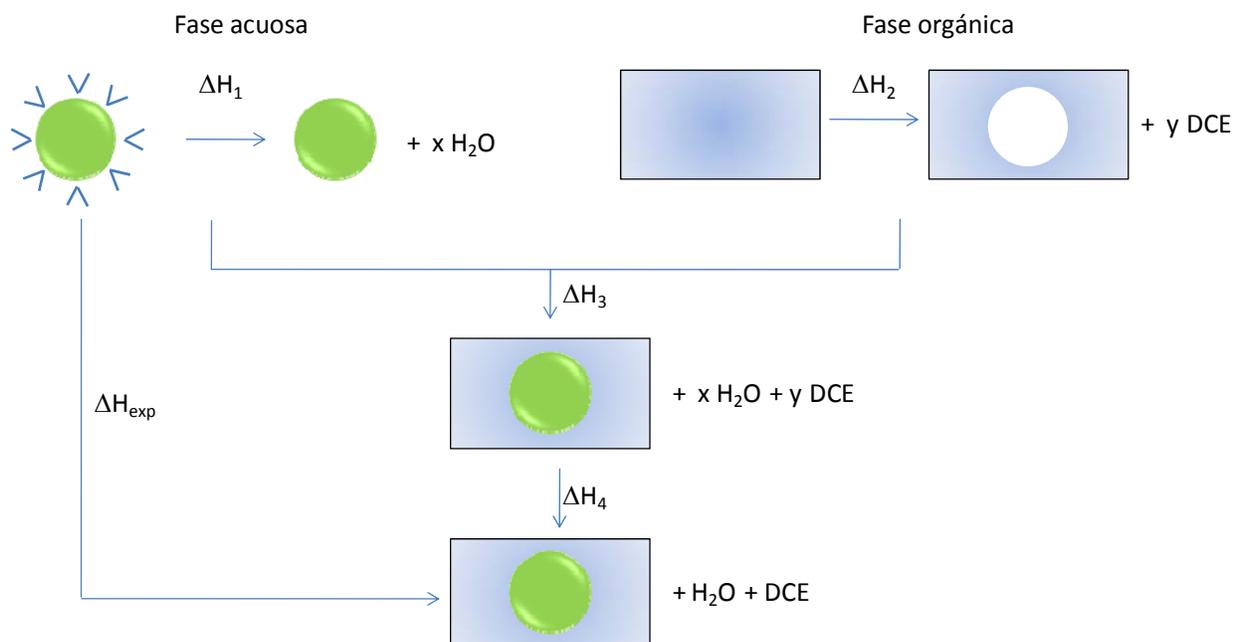


Figura 61: Ciclo termodinámico para la transferencia de dendrímeros en la interfase agua/DCE.

$$\Delta H_4 = -(n+mC)\Delta H_{ev H_2O} - y\Delta H_{ev DCE} \quad (37)$$

$$\Delta H_{exp} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (38)$$

Donde

$\Delta H_{hid COO^-}$: Entalpía de hidratación de grupos COO^- periféricos del dendrímero.

$\Delta H_{hid R}$: Entalpía de hidratación de las ramas del dendrímero.

$\Delta H_{ev DCE}$: Entalpía de evaporación del DCE.

$\Delta H_{solv COO^-}$: Entalpía de solvatación de grupos COO^- periféricos del dendrímero en DCE.

$\Delta H_{solv R}$: Entalpía de solvatación de las ramas del dendrímero en DCE.

$\Delta H_{ev H_2O}$: Entalpía de evaporación del agua.

ΔH_{exp} : Cambio en la entalpía determinada experimentalmente.

$$x = n + mC$$

x: número total de moléculas de agua que hidratan el dendrímero.

n : número de grupo COO^- en el dendrímero.

m : número de ramas que integran el dendrímero.

C : número de carbonos en las ramas del dendrímero.

y : número de moléculas de DCE que solvatan el dendrímero.

R : representa las ramas del dendrímero.

Suponiendo que la entalpía de solvatación de los grupos COO^- en la fase orgánica es muy pequeña, dado su carácter hidrofílico, comparada con la de las ramas, y que la entalpía de evaporación del DCE es baja comparada con la del agua, la ecuación (38) queda:

$$\Delta H_{exp} = -\Delta H_{hid\ COO^-} - C\Delta H_{hid\ R} + C\Delta H_{solv\ R} - (n+mC)\Delta H_{ev\ H_2O} \quad (39)$$

Que al ser reordenada obtenemos:

$$\Delta H_{exp} = -(\Delta H_{hid\ COO^-} + C\Delta H_{hid\ R} + (n+mC)\Delta H_{ev\ H_2O} - C\Delta H_{solv\ R}) \quad (40)$$

El mismo procedimiento puede realizarse para el caso de las funciones entrópicas o de cualquier otro parámetro termodinámico.

Considerando que el valor de entalpía de hidratación de moléculas tipo R-COOH y R-NH_2 es aproximadamente de $-60\ \text{KJ mol}^{-1}$, que la entalpía de evaporación del agua es de $40\ \text{KJ mol}^{-1}$ y que las entalpías de hidratación y de solvatación son negativas, una estimación gruesa indicaría que la suma de los términos dentro del paréntesis sería positiva. Así, el valor de entalpía experimental en la ecuación (40) sería negativo, lo cual concuerda con los valores obtenidos.

La contribución de los cambios entálpicos y entrópicos al valor de la energía de Gibbs puede ser analizada mediante las siguientes ecuaciones¹⁷¹:

$$\xi_H(\%) = \frac{|\Delta H_{x^-}^{O,ac \rightarrow DCE}|}{|\Delta H_{x^-}^{O,ac \rightarrow DCE}| + |T\Delta S_{x^-}^{O,ac \rightarrow DCE}|} \quad (41)$$

$$\xi_{TS}(\%) = \frac{|T\Delta S_{x^-}^{O,ac \rightarrow DCE}|}{|\Delta H_{x^-}^{O,ac \rightarrow DCE}| + |T\Delta S_{x^-}^{O,ac \rightarrow DCE}|} \quad (42)$$

En la siguiente tabla se presentan las contribuciones de los cambios entálpicos y entrópicos al proceso de transferencia de dendrímeros en el sistema de tres fases.

Tabla 11: Contribuciones por entalpía y entropía al cambio de energía libre del proceso de transferencia.

Generación	$\xi_H(\%)$	$\xi_{TS}(\%)$
0.5	43,24	56,75
1.5	38,30	61,69
2.5	37,77	62,22
3.5	32,89	67,10

De acuerdo con los datos de la Tabla 11, existe un predominio del carácter organizacional sobre el carácter energético. En otras palabras, la energía libre recibe una mayor contribución por parte de la entropía. Como se sabe, la segunda ley de la Termodinámica predice que todo sistema aislado tiende a aumentar su desorden. Como se explicó anteriormente, la transferencia del dendrímero implica la formación de más enlaces en la fase orgánica que en la acuosa, lo cual aumenta el orden molecular; por tanto, la tendencia hacia el desorden impide que la transferencia del dendrímero sea espontánea, promoviendo una energía libre de Gibbs de transferencia positiva. Así, se dice que la transferencia del polímero presenta un control entrópico.

Capítulo V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Capítulo V. Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones

Fue posible implementar la metodología para realizar estudios de transferencia de iones a través de la interfase entre dos líquidos inmiscibles.

La celda construida para estudios de transferencia iónica con una configuración de cuatro electrodos demostró funcionar adecuadamente. Aunque esta celda no fue empleada para obtener el análisis de la transferencia de dendrímeros debido a la corta ventana de potencial, podrá ser utilizada para ampliar estos estudios o bien para experimentar con otro tipo de iones.

Se estudió la cinética y la termodinámica de transferencia de dendrímeros PAMAM con grupos ionizables carboxilos de diferente generación.

Para ello, se empleó una configuración de interfase triple en la que una fase acuosa, una orgánica y una sólida se ponen en contacto. En la fase orgánica se disolvió una molécula sonda neutra (dmfc), que al ser oxidada promueve la transferencia de los dendrímeros carboxilados que se encuentran disueltos en la fase acuosa, para mantener la electroneutralidad en la fase orgánica. Aunque se adicionó electrolito soporte a la fase orgánica para mejorar la conductividad, se demostró que no interfiere en el experimento, ya que en ausencia de dendrímeros en la fase acuosa no es posible observar la señal electroquímica de la molécula sonda. Se pudo inferir que el producto de la reacción del dmfc, dmfc^+ , no se transfiere a la fase acuosa, así como tampoco el catión del electrolito soporte, por lo que se deduce que la oxidación del dmfc está acoplada a la transferencia de los dendrímeros, los cuales compensan la carga positiva generada en la fase orgánica debido a dicha reacción.

Se observó que la respuesta electroquímica del dmfc depende de la transferencia de los dendrímeros en la interfase líquido-líquido. De esta manera, fue posible analizar los procesos de transferencia iónica en la interfase agua-DCE de forma indirecta, a partir de los cambios en el proceso de transferencia electrónica que toma lugar en la interfase Au-DCE, para diferentes condiciones en la fase acuosa.

La transferencia de los dendrímeros no se da como un proceso electroquímicamente reversible, ya que este proceso se ve complicado por una posible adsorción en la interfase. Por tanto, el comportamiento del dmfc en la interfase agua-DCE mostró una limitación cinética.

Se evaluó la cinética de transferencia de los dendrímeros mediante dos técnicas electroquímicas diferentes, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados mostraron una buena concordancia de los valores de la constante de transferencia obtenidas por ambos métodos. Este parámetro, mostró una dependencia tanto en la concentración como en la generación de los dendrímeros. Conforme aumenta la generación del polímero y, por tanto su tamaño, la constante de transferencia disminuye, posiblemente por causa de una disminución en la movilidad de las macromoléculas en la fase acuosa y en la interfase. La constante de transferencia mostró un incremento con el aumento en la concentración, lo que puede ser resultado de una disminución en la caída de potencial en la capa compacta de la interfase líquido-líquido.

Se analizó el comportamiento termodinámico de la transferencia y se encontró que todos los parámetros dependen del tamaño del polímero. La energía de Gibbs de transferencia es positiva, lo cual indica que estas macromoléculas son solvatadas preferencialmente en el agua, debido al carácter polar de sus grupos funcionales. Este parámetro tiende a aumentar ligeramente con el incremento en el tamaño de las moléculas cascada, indicando que los dendrímeros más grandes son más hidrofílicos. Es posible que el interior de los dendrímeros juegue también un papel en la termodinámica de transferencia, ya que los valores negativos de la entalpía indican un mayor número de interacciones con la fase orgánica que con el agua, posiblemente por causa de las cavidades relativamente hidrofóbicas del dendrímero. Este hecho coincide con los valores también negativos de entropía, que indican un mayor orden en el estado final del proceso.

La contribución organizacional (de la entropía) a la energía de Gibbs es mayor que la aportación energética (entalpía), lo que explica la preferencia de los dendrímeros por la

fase acuosa, aunque en la fase orgánica puedan generarse mayores interacciones de solvatación.

5.2 Perspectivas

Dada la aplicación potencial de los dendrímeros en cuanto a la liberación controlada de fármacos, los estudios de transferencia de dendrímeros en la interfase entre líquidos inmiscibles podrían ser ampliados analizando su comportamiento en presencia de fármacos alojados en su interior o bien en la periferia; de tal manera que permitan utilizarlos para simular los procesos que toman lugar en las membranas biológicas, al acarrear principios activos para atacar ciertas enfermedades.

Por otro lado, este tipo de macromoléculas pueden ser útiles para la construcción de sistemas analíticos como sensores de ión selectivo. Este beneficio se puede lograr empleando los dendrímeros como facilitadores de la transferencia de iones de interés biológico entre líquidos inmiscibles, mediante mecanismos de transferencia asistida, por ejemplo, por complejación en la fase acuosa seguida por transferencia. En este trabajo se presenta el comportamiento de los dendrímeros PAMAM en los procesos de transferencia de fase; por lo que el paso siguiente sería estudiar los cambios en estos procesos al disolver iones en la fase acuosa que puedan ser hospedados en el interior de los dendrímeros, o mejor aún, analizar el comportamiento de la transferencia de iones o moléculas de interés en presencia de dendrímeros.

ANEXO: EQUIPO Y MATERIALES

Equipo

Los experimentos de Voltamperometría Cíclica (VC) fueron realizados con un Potenciostato/Galvanostato Epsilon™ marca BAS controlado por el software BAS Epsilon-EC versión 1.31.65NT instalado en una PC marca DELL con Windows 2000 y 128 MB RAM.

Para los experimentos de Impedancia Electroquímica, se utilizó un Potenciostato/Galvanostato BAS Zhanher, instalado en una PC marca HP con Windows 2000 y 128 RAM.

Materiales

Alambres de oro de 0,5 mm de diámetro 99,999% Premion™ marca Johnson-Matthey fueron utilizados para preparar electrodos de trabajo.

Un electrodo de disco de Au policristalino 99,9% de 5 mm de diámetro, marca Cypress Systems, fue utilizado para los estudios de VC de dmfc en medio orgánico.

Dendrímeros Starburst™ poli(amidoamina) (PAMAM) con 64 grupos periféricos carboxilo (-COOH), ó amino primarios (-NH₂), así como decametilferroceno, 1,2-dicloroetano y NBu₄PF₆ fueron adquiridos de Aldrich.

KI, KCl y KNO₃ fueron adquiridos de JT Baker.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (Eds), *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
2. M. Velázquez Manzanares, *Diseño y Construcción de un Dispositivo Para Estudiar los Sistemas de Interfases de Dos Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (IDSEI)*, Tesis de Maestría, UAM Iztapalapa, 1995, México D. F.
3. Z. Samec, E. Samcová, H. H. Girault, *Talanta* 63 (2004) 21.
4. A. Berduque, D. W. M. Arrigan, *Anal. Chem.* 78 (2006), 2717.
5. B. Saikia, N. N. Dutta, N. N. Dass, *J. Membr. Sci.* 225 (2003) 1.
6. M. L. Dietz, *Sep. Sci. Technol.* 41(2006) 2047.
7. V. J. Cunnane, D. J. Schiffrin, C. Beltran, G. Geblewicz, T. Solomon, *J. Electroanal. Chem.* 247 (1988) 203.
8. F. Sirovski, M. Gorokhova, S. Ruban, *J. Molec. Catal. A*, 197 (2003) 213.
9. J. Koryta, *Ions, Electrodes and Membranes*, John Wiley & Sons, Great Britain, 2nd Ed., 1992, p. 135-193.
10. H. Alemu, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 697.
11. Y. Baena, J. A. Pinzón, H. J. Barbosa, F. Martínez, *Acta Pharm.* 55 (2005) 195.
12. A. Mälkiä, L. Murtomäki, A. Urtti, K. Kontturi, *Eur. J. Pharm. Sci.* 23 (2004) 13.
13. R. Kaliszan, A. Nasal, M. J. Markuszewski, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 803.
14. M. H. Abraham, J. Andonian-Haftvan, J. P. Osei-Owusu, P. Sakellariou, J. S. Urieta, M. C. Lopez, R. Fuchs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1993) 299.
15. F. Scholz (Ed) en: *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Germany, 2002, p. 23-25.
16. K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Germany, 2002, p. 140-141.
17. P. Vanýsek, L. Basáez Ramírez, *J. Chil. Chem. Soc.* 53 (2008) 1455.
18. H. H. J. Girault en: A. J. Bard (Ed), *Electroanalytical Chemistry*, Cap. 1, Vol. 15, Marcel Dekker, New York, 1989, p. 1-141.
19. M. Cremer, *Z. Biol.* 47 (1906) 562.
20. C. Gavach, T. Młodnicka, J. Gustalla, *C. R. Acad. Sci. C* 266 (1968) 1196.
21. J. Koryta, P. Vanýsek, M. Březina, *J. Electroanal. Chem.* 75 (1977) 211.

22. J. Koryta, P. Vanýsek, M. Březina, *J. Electroanal. Chem.* 67 (1976) 263.
23. Z. Samec, T. Kakiuchi en: H. Gerischer y C. W. Tobias (Eds), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 4, VCH, Germany, 1995, p. 297-361.
24. P. Vanýsek, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2841.
25. Z. Samec, V. Mareček, J. Weber, D. Homolka, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) 105.
26. M. L'Her, V. Sladkov en: A. J. L. Pombeiro y C. Amatore (Eds), *Trends in Molecular Electrochemistry*, Cap. 15, Marcel Dekker, The Netherlands, 2004, p. 503-546.
27. F. Reymond, D. Fermín, H. J. Lee, H. H. Girault, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2647.
28. A. G. Volkov, D. W. Deamer, D. L. Tanelian, V. S. Markin, *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*, John Wiley & Sons, Boca Ratón, 1998, p. 133.
29. Z. Samec, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2147.
30. L. Tomaszewski, *Assisted Transfer of Heavy Metal Ions at Liquid/Liquid Interfaces: Elucidation of Transfer Mechanisms*, Tesis de Doctorado, Laboratoire d'Electrochimie Physique et Analytique (LEPA), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000, Suiza.
31. V. I. Parfenyuk, T. I. Chankina, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 326.
32. H. J. Lee, Tesis de Doctorado, Laboratoire d'Electrochimie Physique et Analytique (LEPA), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999, Suiza.
33. M. Suzuki, S. Kihara, K. Ogura, O. Shirai, M. Matsui, *Anal. Sci.* 7 (1991) 623.
34. H. H. J. Girault, D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1341.
35. Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1721.
36. Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2327.
37. T. Wandlowski, V. Mareček, K. Holub, Z. Samec, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8204.
38. Y. Marcus, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 91.
39. E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5801.
40. J. Schamberger, R. J. Clarke, *Biophys. J.* 82 (2002) 3081.
41. A. Watts, T. J. VanderNoot en: A. G. Volkov y D. W. Deamer (Eds), *Liquid-Liquid Interfaces, Theory and Methods*, CRC Press, New York, 1995, p. 77-78.

42. C. Gavach, P. Seta, B. d'Epenoux, J. Electroanal. Chem. 83 (1977) 225.
43. H. H. Girault, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 43.
44. H. H. Girault, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem. 195 (1985) 213.
45. H. H. Girault, Electrochim. Acta 32 (1987) 383.
46. F. Reymond, Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces to Determine Lipophilicity of Drugs and Ionisable Compounds, Tesis de Doctorado, Laboratoire d'Electrochimie Physique et Analytique (LEPA), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1998, Suiza.
47. H. Bingol, E. G. Akgemci, M. Ersoz, T. Atalay, Electroanal. 19 (2007) 1327.
48. J. Koryta, Electrochim. Acta 24 (1979) 293.
49. Y. Shao, M. D. Osborne, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem. 318 (1991) 101.
50. M. Y. Vagin, S. A. Trashin, S. Z. Ozkan, G. P. Karpachova, A. A. Karyakin, J. Electroanal. Chem. 584 (2005) 110.
51. H. J. Lee, C. M. Pereira, A. F. Silva, H. H. Girault, Anal. Chem. 72 (2000) 5562.
52. F. Kivlehan, Y. H. Lanyon, D. W. M. Arrigan, Langmuir 24 (2008) 9876.
53. H. J. Lee, H. H. Girault, Anal. Chem. 70 (1998), 4280.
54. Z. Yoshida, H. Freiser, J. Electroanal. Chem. 179 (1984) 31.
55. M. D. Osborne, H. H. Girault, J. Electroanal. Chem. 7 (1995) 425.
56. N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Iterative Synthesis in Organic Chemistry*, en: F. Vögtle (Ed.), Dendrimers, Springer, Alemania, 1998, p.1-18.
57. G. T. Hermanson, Bioconjugate Techniques, Academic Press, USA, 2008, p. 346.
58. C. Dufès, I. F. Uchegbu, A. G. Schätzlein, Adv. Drug Deliver. Rev. 57 (2005) 2177.
59. U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegaard, *Dendrimers in Medicine and Biotechnology, New Molecular Tools*, RSC Publishing, Reino Unido, 2006, p. 1.
60. J. Roovers, B. Comanita, *Dendrimers and Dendrimer-Polymer Hybrids*, en: J. Roovers (Ed.), Branched Polymers I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1999, p. 180-228.
61. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, Synthesis (1978) 155.
62. R. G. Denkewalter, J. Kolc, W. J. Lukasavage, US Patent 4,289,872 (1981).
63. D. A. Tomalia, L. R. Wilson, J. R. Conklin, US Patent 4,435,548 (1984).
64. D. A. Tomalia, J. R. Dewald, US Patent 4,507,466 (1985).

65. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polymer J.* 17 (1985) 117.
66. G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2003.
67. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vogtle, *Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2001, pp. 51.
68. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7638.
69. R. M. Crooks, B. I. Lemon III, L. Sun, L. K. Yeung, M. Zhao, *Dendrimer-Encapsulated Metals and Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications*, en: Fritz Vögtle (Ed.), *Dendrimers III: Design, Dimension, Function*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 2001, 81-135.
70. J. M. J. Fréchet, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99 (2002) 4782.
71. A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Hyperbranched Polymers*, en: J. Roovers (Ed.), *Branched Polymers II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1999, p. 1-34.
72. D. A. Tomalia, L. A. Reyna, S. Svenson, *Biochem. Soc. Trans.* 35 (2007) 61.
73. B. Klajnert, M. Bryszewska, *Acta Biochim. Pol.* 48 (2001) 199.
74. S. C. Zimmerman, L. J. Lawless, *Supramolecular Chemistry of Dendrimers*, en: F. Vögtle, Christoph A. Schalley (Eds.), *Dendrimers IV: Metal Coordination, Self Assembly, Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 2001, p. 95-120.
75. J. F. Kukowska-Latallo, K. A. Candido, Z. Cao, S. S. Nigavekar, I. J. Majoros, T. P. Thomas, L. P. Balogh, M. K. Khan, J. R. Baker Jr., *Cancer Res.* 65 (2005) 5317-5324.
76. P. E. Froehling, *Dyes Pigments* 48 (2001) 187.
77. D. Shcharbin, B. Klajnert, V. Mazhul, M. Bryszewska, *J. Fluoresc.* 15 (2005) 21.
78. S. J. Kwon, E. Kim, H. Yang, J. Kwak, *Analyst* 131 (2006) 402.
79. J. Losada, M. Zamora, P. G. Armada, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 1209.
80. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* 13 (1997) 2171.
81. Y. Cheng, Q. Wu, Y. Li, T. Xu, *J. Phys. Chem. B* 112(2008) 8884.

82. J. Ledesma-García, J. Manríquez, S. Gutiérrez-Granados, L. A. Godínez, *Electroanal.* 15 (2003) 659.
83. S. Tan, A. Su, W. T. Ford, *Eur. Phys. J.* 27 (2008) 205.
84. T. Pietsch, D. Appelhans, N. Gindy, B. Voit, A. Fahmi, *Colloid. Surface. A* 341 (2009) 93.
85. M. A. González-Fuentes, J. Manríquez, S. Gutiérrez-Granados, A. Alatorre-Ordaz, L. A. Godínez, *Chem. Commun.* (2005) 898.
86. A. Gutiérrez, S. Osegueda, S. Gutiérrez-Granados, A. Alatorre, M. G. García, L. A. Godínez, *Electroanal.* 20 (2008) 2294.
87. D. G. Colombo, M. Krumpelt, D. J. Myers, J. P. Kopasz, US Patent 2003/0,035,991 (2003).
88. J. H. Lee, H. S. Shin, H. W. Rhee, Y. T. Kim, M. K. Song, M. S. Kim, US Patent 7,597,981 B2 (2009).
89. I. Grabchev, S. Sali, J. Chovelon, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 547.
90. Y. Moon, Y. Kim, Y. Joo, *Eur. Patent* 1 936 432 A2 (2008).
91. M. Masanobu, Y. Motohiro, US Patent 7,371,468 (2008).
92. W. Joo, T. Choi, S. K. Lee, Y. Chung, M. Jung, J. M. Kim, *Org. Electron.* 7 (2006) 600.
93. J. C. Li, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3385.
94. S. Yokoyama, A. Otomo, T. Nakahama, Y. Okuno, S. Mashiko, *Top. Curr. Chem.* 228 (2003) 205.
95. G. R. Krishnan, J. Thomas, K. Sreekumar, *ARKIVOC* 10 (2009) 106.
96. D. Astruc, *Pure Appl. Chem.* 75 (2003) 461.
97. W. Ong, M. Gómez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* (2004) 1677.
98. D. Astruc, C. Ornelas, J. R. Aranzaes, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 18 (2008) 4.
99. J. A. López, J. Manríquez, S. Mendoza, L. A. Godínez, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2133.
100. E. Bustos, J. E. García, Y. Bandala, L. A. Godínez, E. Juaristi, *Talanta* 78 (2009) 1352.
101. Y. Fu, H. Tokuhisa, L. A. Baker, *Chem. Commun.* (2009) 4877.
102. B. Devarakonda, N. Li, M. M. de Villiers, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 6 (2005) E504.
103. H. Yang, S. T. Lopina, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 18 (2007) 2061.

- 104.A. Asthana, A. S. Chauhan, P. V. Diwan, N. K. Jain, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 6 (2005) E536.
- 105.E. Markatou, V. Gionis, G. D. Chryssikos, S. Hatziantoniou, A. Georgopoulos, C. Demetzos, *Int. J. Pharm.* 339 (2007) 231.
- 106.R. B. Kolhatkar, P. Swaan, H. Ghandehari, *Pharm. Res.* 25 (2008) 1723.
- 107.S. Sampathkumar, K. J. Yarema, *Dendrimers in Cancer Treatment and Diagnosis*, en: C. S. S. R. Kumar (Ed.), *Nanotechnologies for the Life Sciences Vol. 7: Nanomaterials for Cancer Diagnosis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, p. 1-43.
- 108.A. K. Patri, J. F. Kukowska-Latallo, J. R. Baker Jr., *Adv. Drug Deliver. Rev.* 57 (2005) 2203
- 109.R. K. Tekade, P. V. Kumar, N. K. Jain, *Chem. Rev.* 109 (2009) 49.
- 110.J. B. Wolinsky, M. W. Grinstaff, *Adv. Drug Deliver. Rev.* 60 (2008) 1037.
- 111.M. Guillot, S. Eisler, K. Weller, H. P. Merkle, J. Gallani, F. Diederich, *Org. Biomol. Chem.* 4 (2006) 766.
- 112.T. Dutta, N. K. Jain, N. A. J. McMillan, H. S. Parekh, *Nanomed. Nanotechnol.* (2009) doi: 10.1016/j.nano.2009.05.005, "in press".
- 113.R. Rupp, S. L. Rosenthal, L. R. Stanberry, *Int. J. Nanomed.* 2 (2007) 561.
- 114.Y. Liang, J. Narayanasamy, K. L. Rapp, R. F. Schinazi, C. K. Chu, *Antivir. Chem. Chemoth.* 17 (2006) 321.
- 115.A. Berduque, M. D. Scanlon, C. J. Collins, D. W. M. Arrigan, *Langmuir* 23 (2007) 7356.
- 116.H. Nagatani, T. Ueno, T. Sagara, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6428.
- 117.M. Calderon, Lorena M. A. Monzón, M. Martinelli, A. V. Juarez, M. C. Strumia, L. M. Yudi, *Langmuir* 24 (2008) 6343.
- 118.A. T. Florence, T. Sakthivel, I. Toth, *J. Control. Release* 65 (2000) 253.
- 119.M. Najlah, S. Freeman, D. Attwood, A. D'Emanuele, *Bioconjugate Chem.* 18 (2007) 937.
- 120.J. Giri, M. S. Diallo , W. A. Goddard III, N. F. Dalleska, X. Fang, Y. Tang, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 5123.
- 121.Z. Samec, V. Mareček, J. Koryta, M. W. Khalil, *J. Electroanal. Chem.* 83 (1977) 393.

122. Y. Shao, A. A. Stewart, H. H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2593.
123. J. P. Antoine, I. de Aguirre, F. Janssens, F. Thyron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2 (1980) 207.
124. J. Czapkiewicz, B. Czapkiewicz-Tutaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 76 (1980) 1663.
125. P. Vanýsek, *Liquid-liquid Electrochemistry*, in: J. D. Winefordner (Ed.), *Chemical Analysis*, John Wiley, New York, 1996, p. 338-364.
126. M. Velázquez Manzanares, *Rev. Soc. Quím. Méx.* 47 (2003) 66.
127. T. Wandlowski, V. Mareček, Z. Samec, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1173.
128. T. Osakai, T. Kakutani, Y. Nishiwaki, M. Senda, *Anal. Sci.* 3 (1987) 499.
129. K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5197.
130. C. Shi, F. C. Anson, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9850.
131. C. Shi, F. C. Anson, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3114.
132. T. D. Chung, F. C. Anson, *Anal. Chem.* 73 (2001) 337.
133. F. Quentel, V. Mirčeski, M. L'Her, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1940.
134. F. Marken, R. D. Webster, S. D. Bull, S. G. Davies, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 209.
135. F. Scholz, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 112.
136. F. Scholz, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 102 (2006) 43.
137. R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 277.
138. E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 483.
139. E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.* 600 (2007) 45.
140. Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, F. Scholz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66 (2001) 434.
141. C. Shengli, W. Bingliang, Z. Hong, *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* 3 (1998) 102.
142. J. R. López López, *Aplicación de Técnicas In Situ (Cronocoulombimetría y AFM) para el Estudio de los Procesos de Adsorción de Moléculas Orgánicas y Procesos de Electrodeposición*, Tesis de Maestría, CIDETEQ, 2004, Querétaro, México.
143. S. Trasatti, O. A. Petrii, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711.
144. Y. Li, H. Qi, J. Yang, C. Zhang, *Microchim. Acta* 164 (2009) 69.

145. V. J. Cunnane, G. Geblewicz, D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 3005.
146. E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 386.
147. V. Mirčeski, R. Gulaboski, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 351.
148. Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* 508 (2001) 129.
149. <http://www.sigmaaldrich.com>
150. J. H. Lee, J. Won, I. H. Oh, H. Y. Ha, E. A. Cho, Y. S. Kang, *Macromolec. Res.* 14 (2006) 101.
151. R. Wiwattanapatapee, B. Carreño-Gómez, N. Malik, R. Duncan, *Pharm. Res.* 17 (2000) 991.
152. J. Manríquez, E. Juaristi, O. Moñoz-Muñiz, L. A. Godínez, *Langmuir* 19 (2003) 7315.
153. W. S. Baker, B. I. Lemon, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8885.
154. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Gran Bretaña, 1994.
155. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351.
156. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
157. R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1731.
158. M. J. Pisani, N. J. Wheate, F. R. Keene, J. R. Aldrich-Wright, J. G. Collins, J. *Inorg. Biochem.* (2008), doi: 10.1016/j.jinorgbio.2008.11.014.
159. G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8515.
160. S. Ulmeanu, H. J. Lee, H. H. Girault, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 539.
161. M. F. Ottaviani, E. Cossu, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4387.
162. K. N. Mikhelson, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 51 (2006) 853.
163. R. Gulaboski, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. F. Silva, F. Quentel, M. L'Her, M. Lovrić, *Langmuir* 22 (2006) 3404.
164. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2^a Ed., Wiley-Interscience, U.S.A., 2005.
165. A. A. Kornyshev, A. A. Kuznetsov, M. Urbakh, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 6766.
166. V. Mirčeski, F. Quentel, M. L'Her, A. Pondaven, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1122.

167. Š. Komorsky-Lovrić, K. Riedl, R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, *Langmuir* 18 (2002) 8000.
168. J. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, Wiley-Interscience, USA, 2006.
169. Y. Baena, J. Pinzón, H. Barbosa, F. Martínez, *Braz. J. Pharm. Sci.* 40 (2004) 413.
170. C. M. Ávila, F. Martínez, *Chem. Pharm. Bull.* 51 (2003) 237.
171. G. L. Perlovich, S. V. Kurkov, A. N. Kinchin, A. Bauer-Brandl, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 411.



Electrochemically driven transfer of carboxyl-terminated PAMAM dendrimers at the water/dichloroethane interface

Miguel A. González-Fuentes, J. Manríquez, R. Antaño-López, Luis A. Godínez *

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, P.O. Box 064, Pedro Escobedo, 76703 Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 September 2009

Received in revised form 4 November 2009

Accepted 4 November 2009

Available online 10 November 2009

Keywords:

PAMAM dendrimers

Ion transfer

Phase transfer

ABSTRACT

The transfer of PAMAM dendrimers bearing carboxylic acid peripheral groups between two immiscible liquids was studied by means of the three phase junction system, using a gold wire vertically crossing the interface and decamethyl ferrocene as the redox probe in the organic phase. While the voltammetric behavior indicates kinetic limitations of the overall ion–electron transfer process, thermodynamic data shows that the phase transfer process is entropically controlled. Four dendrimer generations were analyzed and it was found that the kinetics as well as the thermodynamics of the phase transfer reaction are size dependent.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The transfer of ions across the Interface of Two Immiscible Electrolyte Solutions (ITIES) has been an important area of research because it provides information on processes that mimic those taking place in biologic membranes [1]. By means of an applied potential difference across the interface, specific charged molecules or ions can be driven from an aqueous phase to the organic one, or vice versa [2].

Dendrimers in this regard, constitute an important class of model molecules to study ion transfer between immiscible liquids since their application to drug delivery is being considered and since they resemble phenomena taking place with micelles in transport occurring through biologic membranes [3].

In this context, Berduque and co-workers have reported their findings on poly(amidoamine) and poly(propylenimine) dendrimer transfer (both bearing amino functional surface groups) across ITIES. In this way, they found that dendrimer transfer does not correspond to a simple ion transfer since it is characterized by an irreversible process that becomes more complex as the generation of the macromolecule increases [4].

On the other hand, Nagatani and co-workers reported a spectro-electrochemical study of the adsorption and transfer of an amine terminated G4 PAMAM dendrimer at the ITIES. They concluded that, while dendrimer transfer is influenced by the concentration of the polymer and the pH of the aqueous phase, the cascade mol-

ecules do adsorb at the organic side of the ITIES under neutral pH conditions [5].

Although the electrochemistry of ion transfer across the ITIES has been widely studied using a typical setup that employs a four electrode configuration, the three phase junction (TPJ) is a convenient alternative for this kind of studies. This configuration involves the simultaneous contact between an electronic conductor, an aqueous and an organic phase. In this way, the electrochemical reaction of a redox probe at the electrode/organic interface generates an excess of charge in the organic phase, which is compensated by opposite charge ions that transfer from the aqueous to the organic phase [6].

In this work, we present the preliminary results of a phase transfer study that focuses on carboxylic acid terminated PAMAM dendrimers at the TPJ system. To the best of our knowledge, this is the first work reporting an electrochemical investigation of the transfer of anionic dendrimers through an ITIES.

2. Experimental

The electrochemical system consisted in a three electrode cell that allows setting the two immiscible phases in contact. The area of the interface between the two liquids was 0.8 cm². While a Ag/AgCl reference electrode and a Pt coil counter electrode were placed in the non-electrolytic aqueous phase, a gold wire working electrode ($d = 0.5$ mm) was vertically positioned in such a way that a length of approximately 0.5 cm was immersed in each phase (see Fig. 1). The concept of a wire electrode was previously introduced by Bak et al. [7,8] and is an extension of both, the ring gold electrode system reported by Wadhawan and

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 6005; fax: +52 442 211 6007.
E-mail address: lgodinez@cideteq.mx (L.A. Godínez).

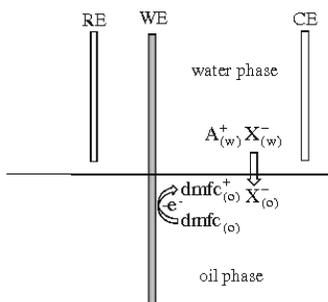


Fig. 1. Configuration of the three phase junction system for ion transfer studies.

Compton [9] and the cylindrical gold electrode published by Wain and Compton [10].

Unless otherwise noted, all the electrochemical experiments were performed at 298 K using a BAS-Epsilon Potentiostat/Galvanostat for Cyclic Voltammetry (CV) and a Bas-Zanher Potentiostat/Galvanostat for Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis.

CV experiments were carried out using ohmic drop compensation, which was calculated by the software at the open circuit potential before the experiments. For the kinetic measurements, the scan rate was varied from 0.1 to 1.0 V s⁻¹.

On the other hand, EIS experiments were carried out by applying a potential perturbation of 10 mV of amplitude in the frequency range from 0.1 Hz to 1.0 MHz. All the spectra were collected at the open circuit potential.

The organic phase, 1,2-dichloroethane (DCE), contained tetrabutylammonium-hexafluorophosphate (TBAHFP) 0.1 M as supporting electrolyte in order to decrease the resistance of the system, and bis(pentamethyl) cyclopentadienyl iron (decamethyl ferrocene, dmfc) as the reversible redox probe. TBAHFP, dmfc, PAMAM dendrimers and DCE were of the best commercially available purity (Sigma-Aldrich) and used as received.

The aqueous phase was prepared using deionised water ($\rho \approx 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Dendrimer concentrations were 311.5×10^{-6} , 155.75×10^{-6} , 77.87×10^{-6} and $38.93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ for G0.5, G1.5, G2.5 and G3.5, respectively. These concentrations were defined so that the total concentration (2.5 mM) of carboxylic acid groups in each dendrimer solution was the same.

3. Results and discussion

3.1. Kinetics of dendrimer transfer

The dotted line in Fig. 2a corresponds to the response of a CV experiment carried out in the absence of added ions to the aqueous phase. Here, the oxidation of dmfc does not occur in the potential window surveyed since no ions are transferred from water. This also indicates that the supporting electrolyte species in the organic phase do not transfer to the aqueous phase.

On the other hand, if dendrimer is dissolved in the aqueous phase, it is possible to detect the oxidation of dmfc in the forward scan and its subsequent reduction in the reverse one (Fig. 2a, continuous line). This shows that the dendrimer molecule is being transferred to DCE, compensating the positive charge generated by the oxidation of dmfc. The inset in Fig. 2a shows voltammograms recorded for the 2nd to 4th cycles. As can be observed, the response of consecutive cycles is similar, indicating that the system is stable.

Analysis of the CV response of Fig. 2a also shows kinetic limitations [11,12] since the peak potential difference (ΔE_p) is larger than 100 mV and increases with scan rate for all the dendrimer generations studied (data not shown). Since the behavior of dmfc in DCE is reversible in a conventional electrochemical cell, it is reasonable to think that the change to a non-reversible behavior in the three phase system is due to the slow transport of dendrimers at the water/DCE interface, an observation that agrees with the report by Berduque and co-workers for the transfer of amine terminated dendrimers [4].

The values of k^0 were therefore estimated by both, CV (at different scan rates) using the method proposed by Lavagnini [13], and by EIS. An example of the resulting EIS spectra and the equivalent circuit employed to represent the electrical properties of the system are shown in Fig. 2b and in the inset, respectively. The equivalent circuit employed fits well the experimental data and is in close agreement with that used by Gulaboski and coworkers [14]. The results of this study are shown in Table 1, where the tendency of the transfer rate constant to decrease with increasing dendrimer generation is observed. This can be due to the fact that larger dendrimers carry more water molecules solvating them, and since a part of the solvation shell accompanies the macromolecule during its transfer [15], it must slow down the dendrimer movement rate across the interface.

It is also important to note that dendrimer adsorption at the interface is highly probable, as has been suggested by Amatore and Abruña [16], by Wang and Hapiot [17], and by Nagatani and co-workers [5]. To have an idea if the same phenomena occurs in

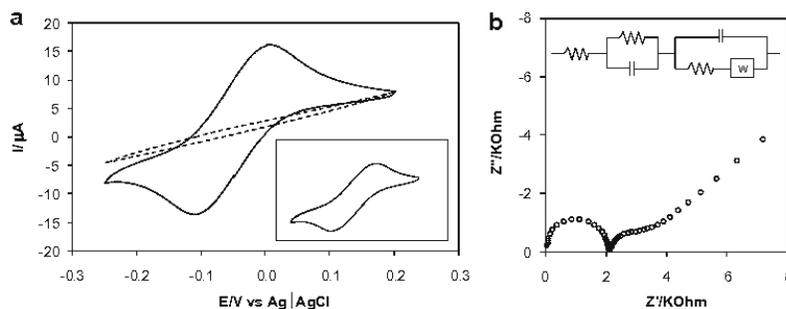


Fig. 2. (a) Cyclic voltammetry response for the three phase system in the absence (---) and the presence (—) of PAMAM G3.5 dendrimer in the aqueous phase. Scan rate: 100 mV s⁻¹. Inset: response of the system to consecutive cycling. (b) EIS spectra for PAMAM G2.5. Inset: equivalent circuit employed for data fitting.

Table 1
Estimated transfer constants for dendrimers at the water/DCE interface.

Method	$k^0/\text{cm s}^{-1}$ Generation			
	G0.5	G1.5	G2.5	G3.5
EIS	0.0016	0.0014	0.0010	0.0007
CV	0.0015	0.0009	0.0005	0.0008

Table 2
Estimated capacitance and thermodynamic parameters for dendrimer phase transfer.

Generation	$C_i/\mu\text{F}$	$\Delta G_x^{0,w-DCE}$		
		$\Delta G_x^{0,w-DCE}$ $\text{kJ mol}^{-1} \text{COO}^-$	$\Delta H_x^{0,w-DCE}$ $\text{kJ mol}^{-1} \text{COO}^-$	$\Delta S_x^{0,w-DCE}$ $\text{kJ mol}^{-1} \text{COO}^-$
0.5	7.99	16.01	-52.3769	-0.2307
1.5	7.42	17.38	-28.8396	-0.1558
2.5	2.05	17.16	-26.8050	-0.1481
3.5	1.79	18.61	-18.1223	-0.1240

this system, the capacitance of the liquid–liquid interface was measured by EIS for each dendrimer in the aqueous phase. Considering that the concentration of carboxylic groups is the same in each dendrimer solution studied, the different capacitance values obtained (see second column in Table 2) suggest that adsorption is actually taking place at the ITIES.

3.2. Thermodynamics of dendrimer transfer

The Gibbs free energy of dendrimer transfer ($\Delta G_x^{0,w-DCE}$) can be estimated from the following equation [18]:

$$\Delta G_x^{0,w-DCE} = -zF\Delta_w^{\text{DCE}}\phi_x^0 \quad (1)$$

where $\Delta_w^{\text{DCE}}\phi_x^0$ is the standard ion transfer potential, which is related to the standard potential of the electrode reaction (E^0) as follows [19]:

$$E^0 = E_{\text{dmfc}/\text{dmfc}^+}^0 + \Delta_w^{\text{DCE}}\phi_x^0 \quad (2)$$

$E_{\text{dmfc}/\text{dmfc}^+}^0$ is the standard potential of the redox probe (-0.186 V vs. Ag/AgCl , estimated with the procedure described by Komorsky-Lovrić and co-workers [20]).

Using the kinetic parameters of ion transport process, it is possible to evaluate E^0 from the following equation [21]:

$$E_{p,a} = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \left[\ln \frac{k^0}{D^{1/2}} - \ln \left(\frac{(1-\alpha)Fv}{RT} \right)^{1/2} \right] + 0.78 \frac{RT}{\alpha F} \quad (3)$$

where $E_{p,a}$ is the anodic peak potential of the corresponding voltammetric curve, v is the scan rate and α is the transfer coefficient. The value of α was estimated from the slope of a ΔE_p vs. $\ln v$ plot (not shown) and the resulting values were close to 0.5 in all cases. It is also important to note that although Eq. (3) considers a semi-infinite diffusion to a planar surface and therefore does not strictly hold to the non-uniform mass transport that takes place at the TPJ system (due to the presence of the second liquid), it can be used as a good preliminary model to analyze the data.

On the other hand, the enthalpic and entropic parameters were calculated from the Gibbs free energy of transfer at different temperatures (297, 299, 301, 303 and 305 K) and the obtained values are shown in Table 2.

The positive values of the Gibbs free energy for all the systems studied indicate that, as expected, dendrimers are preferentially solvated in water than in DCE and that their phase transfer is not spontaneous due to the polar nature of their constituent functional groups.

The estimated enthalpies and entropies on the other hand, indicate that the transfer process is exothermic and negentropic, an observation that is in agreement with the values reported for the transfer of some low charge-density anions like I^- and ClO_4^- , from water to 1,2 DCE [22]. From the relative contributions of enthalpy and entropy to the Gibbs free energy, it can be observed that the ionic phase transfer process is entropically driven.

4. Conclusions

From the phase transfer study of carboxyl-terminated PAMAM dendrimers from water to dichloroethane, it was possible to observe that the electrochemical behavior of the redox probe in the organic phase depends on the nature and size of the ionic molecule that moves from the aqueous to the organic phase. The rate constant values of dendrimer transfer attained by both Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy are in good agreement and show that the larger the dendrimer is, the slower is the transfer process from the aqueous to the organic phase.

The enthalpy and entropy parameters depend on dendrimer size and the overall transfer process is entropically driven.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge funding from the Mexican Council for Science and Technology (CONACyT, Grant SEP-CONACYT 83894 and 91086). M.A.G. is also grateful to CONACyT for a graduate fellowship.

References

- [1] M. Velázquez-Manzanares, D.J. Schiffrin, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4651.
- [2] F. Scholz, in: F. Scholz (Ed.), *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Germany, 2002, pp. 23–25.
- [3] R. Duncan, L. Izzo, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 57 (2005) 2215.
- [4] A. Berduque, M.D. Scanlon, C.J. Collins, D.W.M. Arrigan, *Langmuir* 23 (2007) 7356.
- [5] H. Nagatani, T. Ueno, T. Sagara, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6428.
- [6] F. Scholz, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 112.
- [7] E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 483.
- [8] E. Bak, M. Donten, Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.* 600 (2007) 45.
- [9] J.D. Wadhawan, R.G. Evans, C.E. Banks, S.J. Wilkins, R.R. France, N.J. Oldham, A.J. Fairbanks, B. Wood, D.J. Walton, U. Schröder, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9619.
- [10] A.J. Wain, M. Thompson, O.V. Klymenko, R.G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4018.
- [11] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, second ed., Wiley-VCH, NY, 2001.
- [12] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.* 59 (1955) 494.
- [13] I. Lavagnini, R. Antiochia, F. Magno, *Electroanalysis* 16 (2004) 505.
- [14] R. Gulaboski, V. Mirčeski, C.M. Pereira, M.N.D.S. Cordeiro, A.F. Silva, F. Quentel, M. L'Her, M. Lovrić, *Langmuir* 22 (2006) 3404.
- [15] A.A. Kornyshev, A.A. Kuznetsov, M. Urbakh, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 6766.
- [16] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J.L. Goldsmith, H.D. Abruña, *Chem. Phys. Chem.* 2 (2001) 130.
- [17] A. Wang, C. Ornelas, D. Astruc, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6652.
- [18] H.H. Girault, D.J. Schiffrin, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 15, Marcel Dekker, New York, 1989, pp. 1–141.
- [19] V. Mirčeski, F. Quentel, M. L'Her, A. Pondaven, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1122–1128.
- [20] Š. Komorsky-Lovrić, K. Riedl, R. Gulaboski, V. Mirčeski, F. Scholz, *Langmuir* 18 (2002) 8000.
- [21] J. Savěant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, Wiley-Interscience, USA, 2006.
- [22] M.H. Abraham, A.F. Danil de Namor, R.A. Schulz, *J. Sol. Chem.* 5 (1976) 529.