



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA



---

**“Diseño de electrodos de Au modificados con  
dendrimeros PAMAM y moléculas electroactivas  
de Ni-ciclám, para la oxidación de alcoholes  
alifáticos en medio alcalino”**

PRESENTADO POR:

**I.Q. Miguel Ángel González Fuentes**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

*Enero, 2005.*

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I. Q. Miguel Ángel González Fuentes**

DIRIGIDA POR:

**Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar**

## SINODALES

**Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar.**

Presidente

---

**Firma**

**Dr. Germán Orozco Gamboa.**

Secretario

---

**Firma**

**Dr. José de Jesús Pérez Bueno.**

Vocal

---

**Firma**

**Dr. Leonardo Bernal Haro.**

Vocal

---

**Firma**

## RESUMEN

---

En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos en la oxidación electrocatalítica de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular. El catalizador utilizado es un compuesto macrocíclico de níquel, el 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano de Ni(II), conocido como Ni-ciclám, electroformado sobre electrodos de oro previamente modificados con dendrímeros.

Se exponen las diferentes formas en que se obtuvieron los electrodos modificados y se analiza la influencia que ejerce la presencia de dendrímeros en la electroformación del macrociclo y en las corrientes generadas durante la electro-oxidación de metanol, etanol y 2-propanol, observándose una importante mejora cuando el Ni-ciclám es inmovilizado sobre monocapas autoensambladas de tioles unidas covalentemente con dendrímeros, principalmente en el caso de metanol.

Con esto se advierte que existe una participación complementaria entre el Ni-ciclám y los dendrímeros; el primero aporta la capacidad de realizar la electro-oxidación a potenciales accesibles y el segundo aumenta la cantidad de materia transformada mediante la preconcentración de las especies a oxidar, vía interacciones supramoleculares con ellas.

Este tipo de interfases constituye una buena alternativa en su uso dentro del campo de electroanálisis, para mejorar la detección de derivados de alcoholes ó en dispositivos de celdas de combustible a base de alcoholes.

## ABSTRACT

---

Results obtained on the electrocatalytic oxidation of low molecular weight aliphatic alcohols using a nickel macrocyclic complex, Ni(II)-cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) catalyst, electroformed on gold electrodes previously modified with PAMAM dendrimers are presented in this work.

Different paths of modifying gold electrodes with these molecules are explained, as well as the influence exerted by the presence of dendrimers on macrocycle electroformation and current yielded during methanol, ethanol and 2-propanol electro-oxidation are analysed. In this way, an important improvement is attained when Ni-cyclam is immobilized on top of dendrimers covalently attached to surface thiol self-assembled monolayers, this enhancement being more noticeable for methanol oxidation.

Therefore, it is possible to claim that there is a complementary performance between Ni-cyclam and dendrimers; the first, makes electro-oxidation possible at low potentials, while dendrimers preconcentrate, by means of supramolecular interactions, the organic species that are going to be oxidized, thus increasing the quantity of reacted material. This type of interfaces constitutes a good alternative for electroanalytic materials for the detection of alcohol derivatives, and also for alcohol based fuel cell devices.



**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**

---

*Con todo mi cariño, dedico este trabajo a mis padres,*

*Melania Fuentes Rodríguez y Ángel González Fuentes*

## *Agradecimientos*

*A Dios, por darme la dicha de la vida, por permitirme lograr lo que me he propuesto y por mostrarme que siempre puedo contar con él.*

*A mis papás, por todo el amor que me han entregado, por sus consejos, por los valores que me han inculcado y por apoyarme siempre en toda decisión que he tomado. Gracias por sembrar en mí el deseo de ser cada día una mejor persona. Son ustedes, el tesoro más grande que tengo.*

*A mi hermanita, Jacky, por todo el apoyo que me has brindado, por tus consejos y tu paciencia; gracias por escucharme cuando más lo he necesitado. Te quiero mucho.*

*A mis abuelitos, tíos y primos, por todo el cariño que me han obsequiado y los ánimos que siempre me han dado .*

*A mis queridos amigos: Diana, Edgar (puma), Janet, Jorge, Juan Manuel, Lorena, Lucy, Merith, Ulises y Alejandra, por su invaluable amistad y apoyo, que han sido de gran importancia para superar el vivir lejos de casa. Gracias por las experiencias compartidas durante todo este tiempo.*

*A Blanca, mil gracias por la confianza que has depositado en mí y que tú sabes es correspondida, por tener siempre las palabras indicadas para brindarme un consejo y alentarme a seguir adelante, por tus valiosos comentarios y sugerencias con respecto a este trabajo. Gracias por permitirme aprender un poquito de la gran calidad humana y fortaleza que te caracterizan.*

*A Alex Tamayo, por ser como un hermano para mí, por tus consejos y apoyo incondicionales, por tu confianza invaluable y por enseñarme lo fuerte que debe ser una persona cuando lucha contra la corriente; por ser una de las más grandes personas que conozco.*

*A Aurelio, Citlali, Daniel, Elena Q., Fabián, Gaby, Jocsán, Johan, José Luis, Salvador y Alejandro, por los buenos momentos compartidos dentro y fuera de CIDETEQ.*

*A Carlos (Cuico), donde quiera que estés, por el placer de haberte conocido y por tu sincera amistad. Tu partida nos dejó un gran dolor en el alma, pero vivirás para siempre en nuestro recuerdo.*

*A Citlali Ramos, César Zapien y Fausto Luis, por mantener nuestra amistad a pesar de la distancia, por sus valiosas palabras de aliento.*

*A mi asesor, el Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar, por transmitirme el interés y gusto por la ciencia, por tu paciencia, apoyo y consejos durante la realización de este trabajo, por ser un ejemplo a seguir.*

*A mis compañeros y amigos del grupo de dendrímeros: Erika, Janet, Juan y Juan Manuel, por sus valiosos comentarios y sugerencias relacionados con este proyecto; por el intercambio de ideas y experiencias tanto en el ámbito profesional como en el personal.*

*A mis profesores, por los conocimientos proporcionados en el área de la Electroquímica.*

*A mi comisión revisora, por los acertados e interesantes comentarios durante la realización de este escrito.*

*A Abigail, Isabel, Juan Carlos Chacón, Memo (informática), al personal de Análisis Químico y Microscopía Electrónica, por su disposición y apoyo técnico.*

## INTRODUCCIÓN

---

---

El trabajo que a continuación se presenta, describe la modificación de electrodos de oro mediante 4 procedimientos diferentes, utilizando moléculas orgánicas y un complejo macrocíclico de níquel, para su empleo como electrocatalizadores en la oxidación de alcoholes de 1, 2 y 3 carbonos, con el fin de observar el comportamiento electrocatalítico de cada sistema en la generación de corriente.

En el capítulo I se abordan los antecedentes, que corresponden a la literatura existente, resultado de trabajos de investigación realizados por diferentes grupos científicos en todo el mundo y que nos proporcionan las bases en las que nos apoyamos para lograr los objetivos planteados y tratar de explicar los resultados obtenidos. Se examinan aspectos como: las propiedades de los electrodos modificados y la obtención de monocapas autoensambladas; las características de los dendrímeros y sus aplicaciones; la oxidación electroquímica de alcoholes sobre diferentes superficies para su uso en celdas de combustible y la utilidad de los complejos metálicos en la electrocatálisis de estas reacciones.

Posteriormente, se establece la hipótesis de trabajo, así como los objetivos generales y específicos.

En el capítulo II, se explica en forma detallada la metodología utilizada para la modificación de los electrodos. Así, se realiza la inmovilización electroquímica del complejo macrocíclico de Ni-ciclam mediante distintos procedimientos: a) En disolución acuosa de Ni-ciclam sobre oro limpio; b) En mezcla acuosa de dendrímeros (carboxilados ó hidroxilados) y Ni-ciclam sobre oro limpio, que llamamos modificación simultánea; c) En mezcla de disolvente orgánico y disolución acuosa de Ni-ciclam sobre electrodo modificado previamente con dendrímeros (carboxilados ó hidroxilados), que denominamos modificación progresiva y d) En disolución acuosa de Ni-ciclam sobre electrodo de oro modificado covalentemente con monocapas autoensambladas de tioles carboxilados ó aminados y dendrímeros aminados ó carboxilados, correspondientemente.

Se presentan los recubrimientos obtenidos en cada caso y la posible conformación superficial.

En el capítulo III, se exponen las pruebas realizadas para la oxidación de metanol, etanol y 2-propanol, sobre los distintos electrodos preparados; se muestra el análisis de los resultados obtenidos y se sugieren los productos de reacción.

Por último, se presentan las conclusiones del trabajo y algunas recomendaciones que podrían ser consideradas en posibles estudios ulteriores.

# Capítulo I

---

## Antecedentes

# CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

## 1.1 Electroodos Modificados Químicamente

### 1.1.1 Introducción

La modificación química de electrodos se realiza con el objeto de proporcionar a la superficie las características químicas, electroquímicas, ópticas, etc., propias de la especie a inmovilizar. De esta manera, las superficies de los electrodos pueden ser funcionalizadas de tal forma que exhiban las cualidades requeridas para una aplicación específica. Por ejemplo, la modificación de electrodos con moléculas electroactivas es comúnmente utilizada para llevar a cabo reacciones electroquímicas, las cuales, presentan un comportamiento similar a aquellas en las que la molécula se encuentra en disolución<sup>1</sup>.

La modificación química de superficies, entonces, se refiere a la preparación de electrodos, que hace que la reacción electroquímica deseada sea más sencilla y rápida, e incluso capaz de promover reacciones que serían imposibles en ausencia de la especie modificadora<sup>2</sup>.

Así, los Electroodos Modificados Químicamente (EMQ) constituyen un dispositivo electroanalítico ó electrocatalítico que reúne las características propias de dos sistemas independientes:

- a) Un componente electroquímico común, controlado por el potencial.
- b) Un componente químico proporcionado por la reactividad de la molécula confinada en la superficie.

Hay varias funciones que pueden desempeñar los EMQ, entre éstas, se encuentran:

1. Enlazamiento selectivo y preconcentración de una especie determinada en la película modificadora.
2. Electrocatalisis de una especie electroactiva, que sobre un electrodo normal presentaría transferencia electrónica lenta.
3. Incorporación de biomoléculas, principalmente enzimas para bio-ensambles.
4. Permeabilidad selectiva y efecto de barreras membranales, para impedir el paso de especies interferentes.

## 5. Detección electroquímica de especies no electroactivas.

Además de estas propiedades, la especie modificadora puede proveer de sensibilidad, selectividad, y reproducibilidad, que serían muy pobres o nulas en un electrodo convencional<sup>2</sup>.

### 1.1.2 Funciones básicas de los EMQ

#### - Preconcentración

La preconcentración consiste en la acumulación preferencial de especies dentro de la capa modificadora y representa un campo de aplicación en análisis de trazas orgánicas e inorgánicas. Esto se traduce en un aumento en la sensibilidad del sistema.

#### - Electrocatálisis

La inmovilización de centros redox sobre la superficie de electrodos evita la contaminación de las soluciones a utilizar y posibilita el uso de electrocatalizadores de difícil obtención y alto costo, ya que en la mayoría de los casos, no es necesario inmovilizar más electrocatalizador después de haberse efectuado la reacción. El papel principal del electrocatalizador es mediar la transferencia electrónica entre el electrodo y el analito, que de otra manera presentaría reacciones electroquímicas muy lentas.

El resultado de la electrocatálisis es, entonces, la disminución del sobrepotencial de la reacción, y el aumento de la respuesta en corriente.

#### - Bioactividad

Se refiere a la inmovilización de moléculas biológicamente activas directamente sobre la superficie de los electrodos, que pueden ser utilizados como biosensores, para mediciones *in vivo*. Su importancia radica en la posibilidad de acoplar la especificidad de una bioreacción con la alta sensibilidad de la detección electroquímica.

#### - Permeabilidad selectiva

La falta de selectividad de los métodos electroquímicos para soluciones que contienen especies electroactivas indeseables puede ser superada mediante el uso de un recubrimiento especial del electrodo que permita el transporte selectivo de la especie deseada. A estos recubrimientos se les conoce como barreras de membrana. Éstas

mejoran la selectividad, estabilidad y confiabilidad con respecto a la exclusión de especies interferentes.

Esta función, por tanto, implica un proceso de separación realizado *in situ* sobre el electrodo, y depende de la naturaleza y espesor de la película.

#### - Detección de especies electroinactivas

La determinación de analitos iónicos se basa en el efecto que ejercen sobre el comportamiento electroquímico de polímeros conductores (polipirrol y polianilina) o películas con pares redox inmovilizados (hexacianoferrato II). Algunos polímeros, por ejemplo, sólo pueden ser oxidados en presencia de aniones pequeños que son capaces de penetrar la película para compensar la carga positiva de la forma oxidada. Para aumentar la sensibilidad de la determinación, se puede hacer uso de membranas selectivas<sup>2</sup>.

#### 1.1.3 Monocapas Autoensambladas: Una forma sencilla y útil de modificar electrodos

La modificación química de superficies metálicas y semiconductores ha sido ampliamente estudiada. Hay varias formas de obtener capas funcionales sobre sustratos sólidos. Una de ellas, y que se ha hecho muy popular es la modificación con polímeros. Sin embargo, el hecho de que la mayoría de los polímeros presentan estructuras heterogéneas y una distribución de pesos moleculares, hace difícil el poder controlar sus funciones a nivel molecular y discutir los mecanismos de transferencia electrónica. Por otro lado, se puede examinar de mejor manera la relación existente entre la estructura y la función de una superficie modificada, cuando para ello se emplea la deposición secuencial de monocapas de moléculas funcionales. El método de Langmuir-Blodgett (LB) ha sido uno de los más empleados y se ha utilizado para construir aislantes eléctricos, capas delgadas semiconductoras y en el desarrollo de dispositivos moleculares y biomoleculares. Desafortunadamente, las monocapas formadas por esta técnica se encuentran sólo físicamente adsorbidas a la superficie y por lo tanto son mecánicamente inestables<sup>3</sup>.

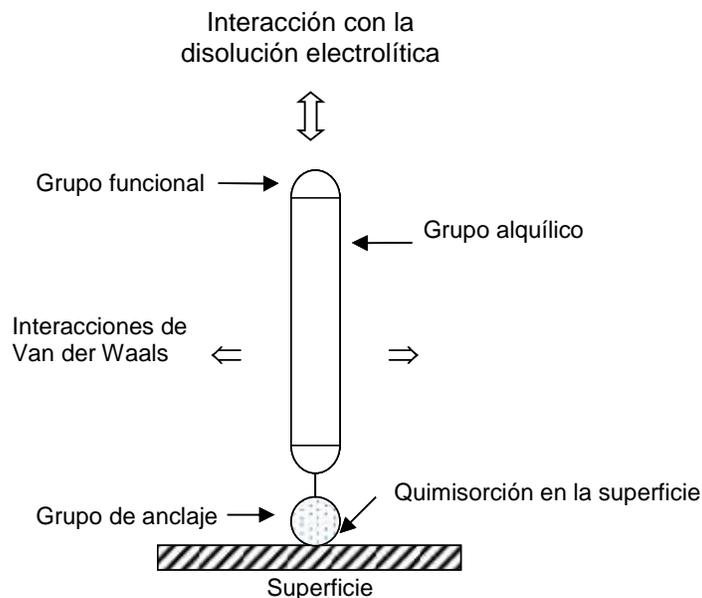
Otro método que presenta grandes posibilidades de control superficial es el de la formación de Monocapas Autoensambladas (MAE's), que consiste en la formación espontánea de ensambles moleculares mediante la inmersión de la superficie a modificar en la disolución orgánica de un surfactante activo<sup>4</sup>. Así, con este tipo de

modificación, se tiene la capacidad de controlar la arquitectura molecular en la interfase electrodo-disolución<sup>5</sup>. En las últimas décadas, se ha observado un especial interés en las MAE's, ya que constituyen películas bien definidas y han resultado ser extremadamente útiles en estudios de adsorción de proteínas, transferencia electrónica interfacial, inmovilización de biomoléculas, anclaje iónico y reacciones químicas acopladas<sup>6</sup>. Algunos ejemplos de MAE's son las formadas por polioxosilanos como SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbidos sobre superficies hidroxiladas de Si y Al respectivamente; alcanotioles sobre oro, plata y cobre; dialquil sulfuros y disulfuros sobre oro, alcoholes y aminas sobre platino y ácidos carboxílicos sobre óxido de aluminio y plata<sup>4</sup>.

Una especie de autoensamble está constituida por tres componentes:

- i) Grupo de anclaje, que promueve la quimisorción sobre el substrato en un proceso exotérmico. Dada la fuerte interacción que se da entre la molécula y la superficie, se obtiene la inmovilización del grupo de anclaje sobre un lugar específico del substrato a través de un enlace químico, que puede ser covalente en el caso de alquiltriclorosilanos sobre superficies hidroxiladas (Si-O), covalente pero ligeramente polar para los alcanotioles sobre oro (Au-S) o iónico como sucede en los ácidos carboxílicos sobre Ag/AgO (-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> Ag<sup>+</sup>). Las energías de estos enlaces están en el orden de decenas de kcal/mol.
- ii) Cadena alquílica o espaciador, cuyas interacciones de van der Waals entre cada una tienen valores de energía menores de 10 kcal/mol. De este modo, una vez que se ha llevado a cabo la quimisorción de las moléculas sobre la superficie, dichas interacciones se encargan de promover un ensamble bien ordenado y empacado.
- iii) Grupos funcionales terminales, que son los que interaccionan directamente con el ambiente que rodea al EMQ. Mediante una selección apropiada del grupo funcional terminal, se pueden explotar interacciones específicas entre la superficie y la disolución para inmovilizar moléculas en la interfase<sup>4,6</sup>.

En la figura 1 se muestra un esquema de las partes que constituyen una monocapa autoensamblada y las interacciones que ocurren sobre ellas.



**Fig. 1** Esquema de las partes que conforman una monocapa autoensamblada.

#### 1.1.4 Monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre superficies de Au

En las últimas dos décadas, numerosas investigaciones se han centrado en la formación de MAE's de alcanotioles sobre metales, como oro, plata y mercurio, ya que representan buenas perspectivas para diferentes aplicaciones<sup>7</sup>.

Se considera que estos compuestos forman monocapas autoensambladas como resultado de la formación de enlaces químicos de sus átomos de azufre con los átomos del substrato, y de las interacciones entre las cadenas alquílicas<sup>8</sup>.

Específicamente, las monocapas autoensambladas de tioles sobre oro han generado mucho interés debido a su facilidad de manejo y caracterización, y también porque poseen cierta estabilidad a temperatura ambiente<sup>9</sup>.

Este tipo de MAE's se forma espontáneamente al sumergir un substrato de oro en una disolución del alcanotiol, y consta de dos etapas:

- 1) La quimisorción del grupo de anclaje en la superficie mediante la formación del enlace covalente Au-S, cuya energía<sup>10</sup> es de 45 kcal/mol; es el proceso más rápido, dura unos cuantos segundos, y resulta en un recubrimiento del 80 al 90% (para tioles de cadena larga).
- 2) Ordenamiento de las cadenas alquílicas y reorientación de los grupos terminales<sup>7</sup>, es el paso más lento.

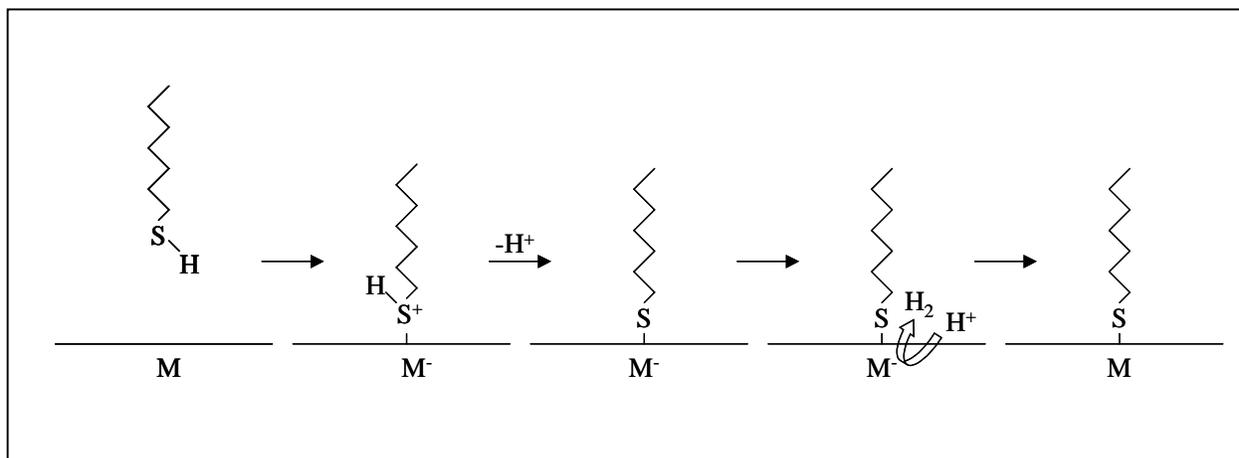
Así, el paso más importante, que es la formación del enlace covalente M-S, donde M es el metal, está dado por la siguiente reacción:



ó bien



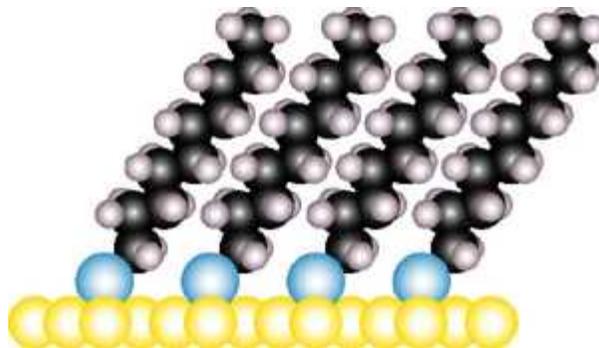
asumiendo que el hidrógeno molecular proviene del rompimiento del enlace S-H<sup>7</sup>.



**Fig. 2** Representación de la forma en que se lleva a cabo la quimisorción de tioles sobre la superficie metálica<sup>7</sup>.

De este modo, los compuestos organotiolados quimisorbidos sobre oro proporcionan una forma fácil y rápida de obtener películas monomoleculares homogéneas con propiedades superficiales bien definidas<sup>10</sup> y son sistemas que permiten estudios químicos y electroquímicos debido a su excelente estabilidad, estructuras altamente ordenadas y la facilidad con la que sus propiedades interfaciales pueden ser controladas<sup>6</sup>. Las películas así formadas, tienen una serie de influencias sobre las características de la nueva superficie obtenida, ya que aíslan parcialmente el substrato metálico del electrolito adyacente, e inhiben algunas reacciones electroquímicas indeseables como la formación de óxidos, la disolución del metal o la transferencia de carga con sistemas redox que se encuentren en el medio<sup>11</sup>.

La figura 3 presenta un esquema de la conformación de las monocapas autoensambladas de tioles sobre una superficie de oro.



**Fig. 3** Esquema de una MAE de decanotiol sobre Au.

El largo de la cadena alquílica y el tipo de grupos funcionales que estos presentan juegan un papel importante en el diseño de las MAE's. A medida que la cadena aumenta, el autoensamblado es más eficiente<sup>12</sup>, debido a un incremento en la intensidad de las interacciones de van der Waals<sup>13</sup>.

Se pueden obtener monocapas mixtas a partir de la inmersión del sustrato en una disolución que contenga más de un tipo de tioles, por ejemplo, Folkers y col. realizaron estudios con MAE's mixtas de tioles de diferente número de carbonos ( $10\text{CH}_2$  y  $21\text{CH}_2$ ) y grupos funcionales ( $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), con lo cual observaron que la estabilidad de las monocapas es menor cuando se utilizan dos tioles de tamaño de cadena diferente<sup>14</sup>.

La selección de los grupos funcionales de los tioles dará a la superficie las características deseadas, por ejemplo, se puede obtener una superficie modificada hidrofílica utilizando una molécula con grupos ionizables ( $-\text{COOH}$ ) ó hidrofóbica, mediante grupos terminales neutros ( $-\text{CH}_3$ )<sup>15</sup>.

Por su gran aplicación potencial en biosensores electroquímicos o electrocatalizadores heterogéneos, se han investigado las propiedades interfaciales, de cinética de transferencia electrónica y electrocatálisis de tioles funcionalizados con moléculas de ferroceno<sup>16,17,18</sup>.

S. Rifai y M. Morin han utilizado compuestos aromáticos poseedores de ditiolos como bencendimetanotiol con el propósito de mejorar la estabilidad y el ordenamiento de las películas vía la formación electroquímica de dos enlaces Au-S<sup>19</sup>.

Se han utilizado también ciclodextrinas<sup>20</sup>, y éteres corona<sup>21</sup>, con el propósito de emplearlos para la inclusión de moléculas orgánicas y cationes respectivamente.

Sin embargo, la importancia de las MAE's de alcanotioles sobre superficies de oro se extiende aún más con su utilidad para servir como templates en la postmodificación con algún otro tipo de molécula para aplicaciones específicas en biología o análisis químico; tal es el caso de los trabajos realizados por Willner y col. en la inmovilización de enzimas sobre una superficie tiolada para biosensar glucosa<sup>22</sup>.

Godínez y col.<sup>23</sup> han reportado que la modificación de oro con MAE's de ácidos mercaptocarboxílicos (alcanotioles con grupos -COOH) es un medio útil para incorporar moléculas con propiedades de reconocimiento molecular, optimizando el grado de empacamiento, grosor y orientación de las multicapas resultantes.

## 1.2 Dendrímeros

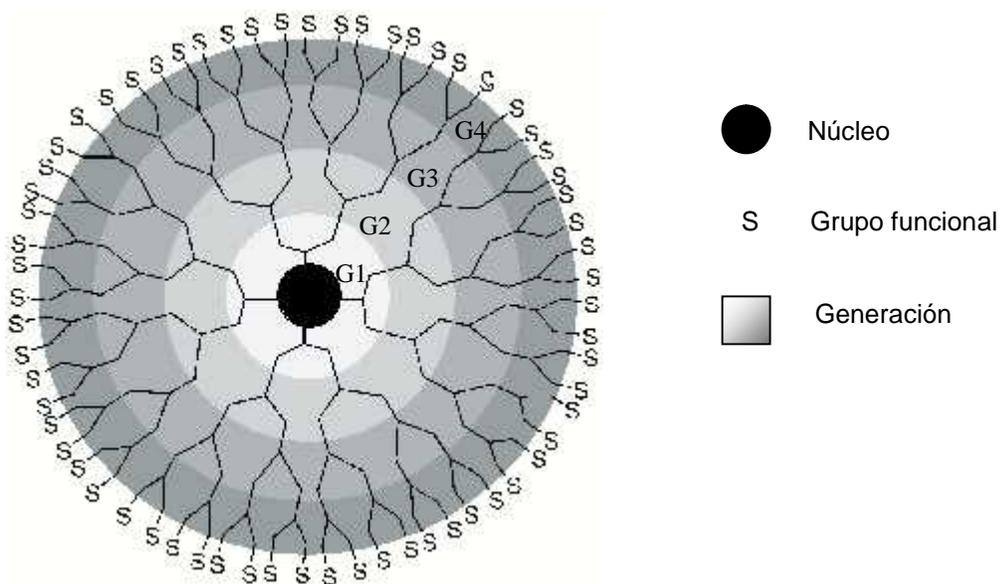
Los materiales poliméricos son utilizados generalmente para controlar procesos de transferencia de masa desde un líquido hacia una superficie, con el objeto de evitar fenómenos de pasivación, o bien, para permitir el paso selectivo de especies, en dispositivos de generación de energía o en sensores químicos<sup>24</sup>.

Los dendrímeros, son un tipo especial de polímeros o macromoléculas, que crecen desde un núcleo central y se expanden en tres dimensiones mediante ramificaciones repetitivas, dando como resultado estructuras globulares con superficies bien definidas<sup>25,26</sup>.

La palabra “dendrímero” proviene de los vocablos griegos *dendron*, que significa árbol y *meros*, que quiere decir parte principal, debido a la forma característica parecida a un árbol que estas moléculas presentan. Esta nomenclatura fue introducida en 1984 por Donald A. Tomalia, científico director del Centro de Nanotecnología en la Universidad de Michigan y colaboradores<sup>27</sup>. Al mismo tiempo y en forma independiente, Newkome<sup>32</sup> reportó la síntesis de macromoléculas similares, a las que en un principio denominó “arboroles”.

También se les conoce como polímeros cascada, arboroles, o polímeros hiperramificados.

La síntesis de estas macromoléculas altamente ramificadas consiste en una secuencia iterativa de reacciones, denominada “síntesis cascada”<sup>27</sup>. Se utiliza el término *generación* (G), para describir la magnitud de crecimiento de las moléculas como una medida del número de repeticiones necesarias para su síntesis<sup>25</sup> (ver fig. 4).



**Fig. 4** Partes que integran un dendrímero.

### 1.2.1 Rutas de síntesis de los dendrímeros

Existen dos métodos con los que se pueden sintetizar las moléculas dendríticas:

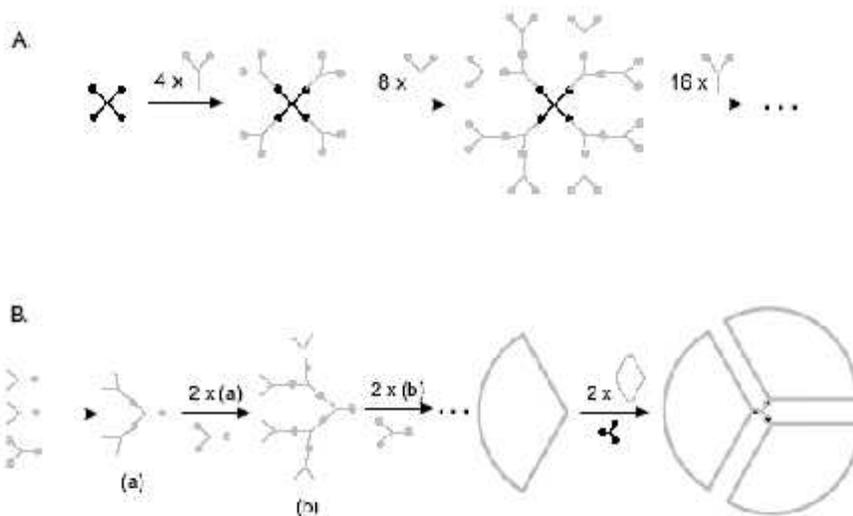
#### - Síntesis divergente

Resulta de la adición secuencial de monómeros, comenzando desde un centro polifuncional y extendiéndose en forma radial<sup>28</sup>, es decir, añadiendo una unidad a cada punto de ramificación, tal como lo muestra la figura 5A.

#### - Síntesis convergente

Comienza a partir de lo que será la parte exterior del dendrímero, mediante la unión de los grupos periféricos con sus respectivas ramificaciones, para formar lo que se conoce como *dendrón* y finalmente unir éstos obteniendo el dendrímero (fig. 5B)<sup>29</sup>.

Los dendrímeros son el único tipo de polímeros que se distingue de los demás por su forma globular, que es consecuencia de su arquitectura perfectamente ramificada y su naturaleza monodispersa (es decir, que prácticamente todas las moléculas son exactamente iguales, en términos de estructura, composición y peso molecular).

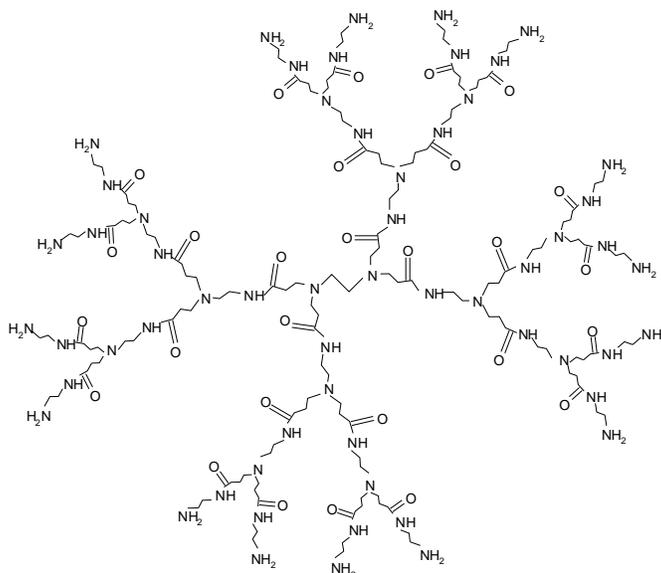


**Fig. 5** Métodos de síntesis de dendrímeros. A) Síntesis divergente, B) Síntesis convergente.

Mediante los métodos de síntesis antes mencionados y la selección adecuada de los bloques que habrán de constituirlos, se tiene la posibilidad de controlar sus propiedades, tales como tamaño, peso molecular, densidad, viscosidad, polaridad, solubilidad, flexibilidad y funcionalidad química en el interior y en la superficie del polímero<sup>30,31</sup>.

### 1.2.2 Propiedades de los dendrímeros del tipo poli(amidoamina) “PAMAM”

Este tipo de dendrímeros, se encuentran disponibles comercialmente y son preparados mediante una síntesis divergente, a partir de un núcleo etilendiamina, por una serie iterativa de dos reacciones de adición de Michael, seguida por una amidación<sup>24</sup>.



**Fig. 6** Estructura de un dendrímero PAMAM G2.

### a) Tamaño

El tamaño de un dendrímero aumenta con el número de generaciones y su conformación estructural también cambia. El diámetro de los dendrímeros va desde aproximadamente 2 nm para la generación 1 (G1) hasta 13 nm para G10, por lo que el diámetro crece en forma semi-lineal con cada generación<sup>24</sup>.

### b) Peso molecular

La masa molar se puede predecir con base en la siguiente expresión matemática<sup>32</sup>:

$$M = M_c + n_c \cdot \left[ M_m \left( \frac{n_m^G - 1}{n_m - 1} \right) + M_t \cdot n_m^G \right] \quad (3)$$

donde

- $M_c$  es la masa molar del grupo central (núcleo)
- $M_m$ , masa molar del monómero ramificado
- $M_t$ , masa molar de los grupos terminales
- $n_c$  es la multiplicidad del núcleo
- $n_m$  la multiplicidad del punto de ramificación
- $G$  es el número de generación

### b) Conformación estructural

Las primeras generaciones de los dendrímeros PAMAM, G1 y G2 tienen una estructura extendida y plana, pero a partir de los G4 (diámetro de 4,5 nm), sus 64 grupos funcionales se acomodan de manera que la macromolécula adopta una forma esférica<sup>24</sup>. A medida que el número de ramificaciones y por tanto el tamaño crece, la superficie del dendrímero se empaca más, pero existe un estado crítico en el cual ya no existe espacio para que la molécula siga creciendo y se dice que es la generación máxima del dendrímero, a este fenómeno se le conoce como “starburst effect”, lo que en castellano significa “efecto estallido de estrella”<sup>32</sup>.

### c) Grupos funcionales

El número de grupos periféricos aumenta en forma exponencial con cada generación, es decir, se tiene una mayor densidad superficial de grupos funcionales. Así, se tiene un número de grupos funcionales de 16 para G2, mientras que para G10 existen 4096 grupos periféricos<sup>33</sup>.

La función que relaciona el número de grupos funcionales ( $Z$ ) con la generación del dendrímero es la siguiente<sup>32</sup>:

$$Z = n_c \cdot n_m^G \quad (4)$$

En los dendrímeros de menor tamaño, la superficie está poco poblada por grupos periféricos, de manera que existen espacios suficientes entre éstos como para que moléculas relativamente pequeñas puedan penetrar hacia el interior, las cuales experimentarían una mayor dificultad para entrar en un dendrímero de mayor tamaño, ya que habría una mayor densidad de grupos funcionales y por tanto menos espacio entre ellos. Esta propiedad, entonces, se puede utilizar como un medio de control de transporte de masa a través de dendrímeros, obteniendo selectividad por tamaño a determinadas especies<sup>24</sup>.

El tipo de grupos funcionales internos y periféricos que hay en el dendrímero es de gran importancia porque de ellos va a depender la interacción que se tenga con el medio. Dentro de las funcionalidades que se pueden encontrar en un dendrímero PAMAM están los grupos carboxilo (-COOH), amino (-NH<sub>2</sub>) e hidroxilo (-OH). Adicionalmente, estos grupos pueden servir para agregar otro tipo de moléculas, tal es el caso de especies electroactivas como ferroceno (FeCP), entre otros.

Los grupos periféricos pueden llegar a protonarse (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) o deprotonarse (-COO<sup>-</sup>) dependiendo del pH del medio. Se han estimado los valores de pK<sub>a</sub> para estos grupos, siendo pK<sub>a</sub>(COOH) de 4,8 y pK<sub>a</sub>(NH<sub>2</sub>) de 9,7<sup>34</sup>. Así, en un medio a pH neutro por ejemplo, los grupos carboxilo del dendrímero se encuentran deprotonados y los grupos amino están protonados. Este carácter ionizable de grupos periféricos tiene la ventaja de lograr que exista alguna interacción de tipo supramolecular con otras especies, por ejemplo, atracciones electrostáticas con moléculas de carga opuesta. En este contexto, se ha reportado la agregación electrostática de dendrímeros PAMAM con grupos funcionales COO<sup>-</sup> ó NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, sobre MAE's de tioles con grupos de carga opuesta en superficies de oro<sup>35</sup>.

#### d) Propiedades receptoras

Como puede apreciarse en la figura 7, el interior de los dendrímeros de generación alta es relativamente hueco, y debido a su estructura tridimensional y a sus múltiples grupos funcionales internos y externos, estos dendrímeros son capaces de incorporar en su interior o en su superficie diferentes iones y moléculas.

##### - Endorecepción

Ocurre cuando las moléculas del analito penetran los intersticios existentes entre los grupos periféricos y se incorporan en las cavidades interiores. Puede tener aplicación en la preparación de materiales nanocompuestos integrados por una armazón dendrítica (anfitrión) y una partícula metálica o semiconductor (huésped).

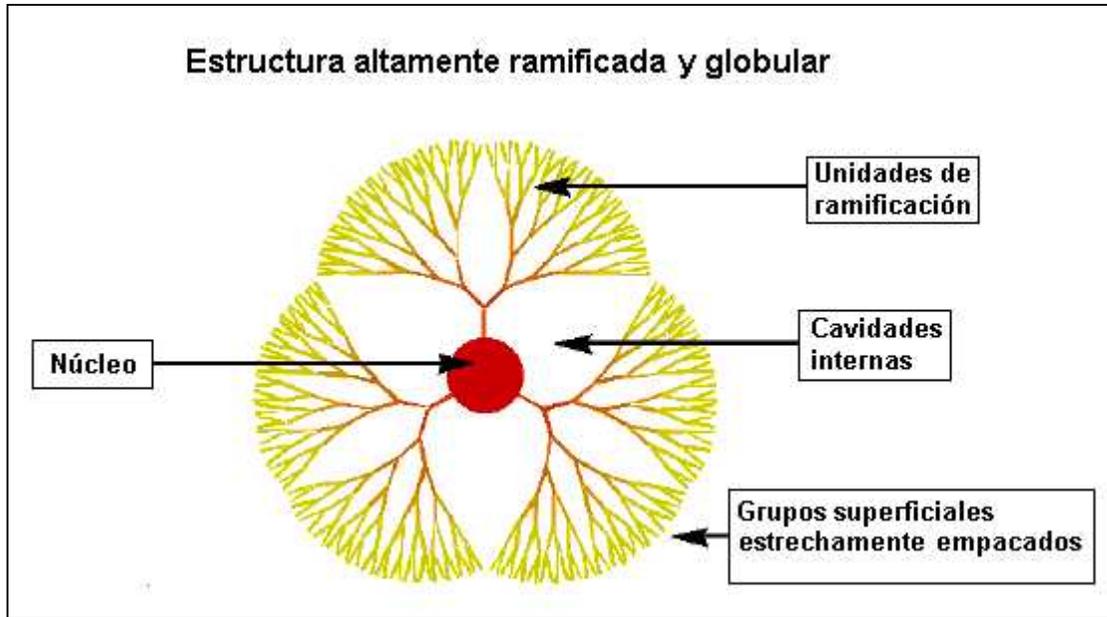
##### - Exorecepción

Existe cuando determinadas moléculas interactúan fuertemente con los grupos funcionales sobre la superficie del dendrímero. Las propiedades exoreceptoras sirven para anclar los dendrímeros a alguna superficie, para unirlos con otras especies (moléculas electroactivas, por ejemplo), o para acomplejar iones metálicos<sup>36</sup>.

Las propiedades básicas de los dendrímeros PAMAM con grupos superficiales amino según su generación se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de dendrímeros PAMAM-NH<sub>2</sub> dependiendo de la generación<sup>33</sup>.

Generación	Peso molecular	Diámetro (Å)	Grupos superficiales
0	517	15	4
1	1 430	22	8
2	3 256	29	16
3	6 909	36	32
4	14 215	45	64
5	28 826	54	128
6	58 048	64	256
7	116 493	81	512
8	233 383	97	1024
9	467 162	114	2048
10	934 720	135	4096



**Fig. 7** Propiedades básicas de los dendrímeros.

### 1.2.3 Aplicaciones

Actualmente los dendrímeros PAMAM son utilizados con diferentes objetivos:

#### - Diagnósticos *In vitro*

Se pueden formar mezclas de anticuerpos y dendrímeros para la detección rápida y con alta sensibilidad de marcadores indicativos de ataques al corazón<sup>33</sup>.

#### - Liberación controlada de drogas

Algunas drogas y agentes terapéuticos pueden ser introducidos en los espacios vacíos de estos dendrímeros o bien unidos a su superficie para controlar la velocidad en que son dosificados al organismo<sup>33</sup>.

#### - Estándares de tamaño

Son excelentes especies estándares para la calibración de instrumentos analíticos debido a su tamaño molecular uniforme<sup>33</sup>.

#### - Tintas y toners

Mejoran la resistencia de las tintas al agua y su adhesión a superficies tanto porosas como no porosas, tales como papel, vidrio, plástico o metal. En los toners, les proporcionan buenas características de mezclado y flujo, estabilidad y calidad de imagen<sup>33</sup>.

En nuestro grupo de investigación se han realizado trabajos con superficies modificadas con dendrímeros, los cuales poseen un gran potencial de aplicación:

#### - Sensores electroquímicos

Ya que poseen carácter hidrofóbico en su ambiente interno, los dendrímeros PAMAM pueden alojar especies en sus cavidades internas, y por tanto presentan grandes posibilidades de ser utilizados como sensores químicos<sup>37</sup>, tal es el caso de la detección electroquímica de compuestos orgánicos iodados, en el que la presencia del dendrímero agregado electrostáticamente a una superficie de oro tiolada juega un papel fundamental en el incremento de la sensibilidad del sistema<sup>38</sup>.

#### - Nanocompuestos para electrocatálisis

Los dendrímeros pueden alojar en su interior partículas metálicas, constituyendo así un medio para obtener clusters (agregados) metálicos bien organizados, debido a que poseen una composición y estructura completamente uniformes; además, las nanopartículas son encapsuladas en su interior por efectos estéricos, de modo que se inhibe la aglomeración de las mismas. De esta manera, se tiene una distribución bien definida y homogénea de nanopartículas metálicas dentro del dendrímero, lo cual proporcionará sitios específicos con posibles efectos electrocatalíticos. Así, se ha llevado a cabo la modificación de electrodos de Au con MAE's de alcanotioles y dendrímeros PAMAM-NH<sub>2</sub> (G4) con nanopartículas metálicas en su interior (Cu, Pd y Pt), estas nuevas interfases mostraron buenas características de estabilidad y electrocatálisis frente a la reacción de reducción de O<sub>2</sub><sup>39</sup>.

#### - Membranas de intercambio iónico

Otros estudios muestran que los dendrímeros pueden funcionar muy bien en la modificación de membranas como las de acetato de celulosa, para permitir el paso selectivo de iones, y se ha mostrado que tanto el tipo de grupos funcionales de las

macromoléculas PAMAM como el pH del medio ejercen una gran influencia en la permeabilidad y selectividad de la membrana así obtenida. Por ejemplo, cuando se utiliza un dendrímero PAMAM con grupos COOH, a medida que el pH se vuelve más básico, un mayor número de estos grupos se encuentra deprotonado, con lo cual se tiene una mayor densidad de carga negativa en la interfase, y esto trae como consecuencia una mayor facilidad al paso de cationes, debido a los efectos de atracción entre cargas opuestas<sup>40</sup>.

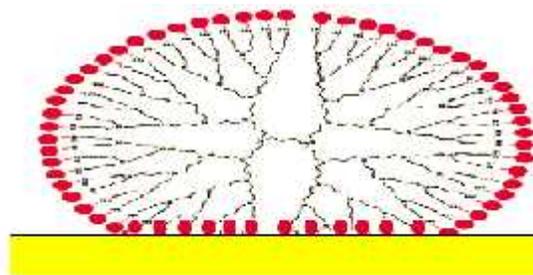
#### 1.2.4 Uso de los dendrímeros para la modificación de superficies de oro

Dependiendo del tipo de dendrímeros, éstos pueden ser confinados en determinadas superficies. Casado y col.<sup>41</sup> modificaron electrodos de Pt y carbón vítreo mediante el electrodeposición de dendrímeros basados en silicio con grupos funcionales ferroceno. Ottaviani y col.<sup>42</sup> estudiaron las interacciones que se dan cuando se adsorben dendrímeros PAMAM en diferentes superficies porosas, como sílica, alúmina activada y zeolitas.

Sin embargo, las superficies de oro constituyen los substratos en los que más se ha estudiado la adsorción de los polímeros hiperramificados. La incorporación de moléculas dendríticas ha sido realizada mediante diferentes métodos.

##### ➤ Monocapas sencillas

Es la más simple y consiste en la inmersión de la superficie de oro en una disolución de dendrímeros durante 15 a 20 horas. Resulta en un cambio de la estructura del dendrímero debido a la interacción de sus grupos funcionales con el substrato, tal como lo muestra la figura 8. La quimisorción de los grupos periféricos del dendrímero resulta de la interacción de pares de electrones libres con el substrato de oro<sup>43</sup>.



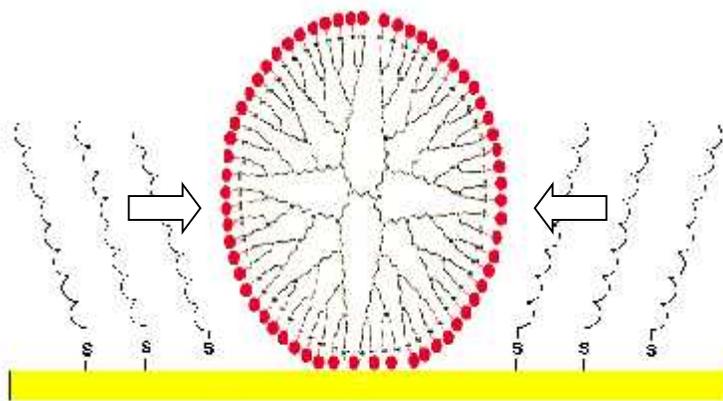
**Fig. 8** Esquema del cambio estructural que presenta un dendrímero adsorbido en una superficie de Au.

➤ Monocapas mixtas de n-alcanotioles y dendrímeros

Estas se pueden obtener de dos formas:

- ❖ Preparando una monocapa sencilla de dendrímero, como se explica en la parte anterior, y posteriormente sumergiendo el sustrato modificado en una disolución del alcanotiol apropiado de 15 a 20 horas.
- ❖ Sumergiendo la superficie de oro en una disolución que contenga una mezcla de tioles y dendrímeros también de 15 a 20 horas<sup>43</sup>.

La figura 9 ofrece un esquema de cómo se da la adsorción de ambas especies. Aquí, las cadenas alquílicas de los tioles comprimen verticalmente el dendrímero.



**Fig. 9** Efecto de la presencia de alcanotioles sobre la estructura de los dendrímeros adsorbidos en Au.

➤ Inmovilización electrostática sobre MAE's de tioles

Se realiza mediante la inmersión de la superficie modificada con MAE's de tioles (ver sección 1.1.4) en una disolución a pH 7 del dendrímero correspondiente, esto con la finalidad de tener todos los grupos funcionales cargados, tanto de dendrímeros como de tioles. Es importante señalar que, para que exista atracción electrostática entre ambas especies, es necesario que los grupos periféricos del dendrímero sean de carga opuesta a la de los tioles. Así, cuando se utilizan MAE's de tioles con grupos  $-COOH$ , se deberá emplear macromoléculas con grupos superficiales  $-NH_2$  y viceversa. De modo que en disolución acuosa a pH neutro, se podrá asegurar que los grupos carboxilo se encuentren deprotonados y los grupos amino protonados y se dé entonces la interacción atractiva de cargas opuestas<sup>35,38</sup>.

➤ Anclaje covalente sobre MAE's de tioles

El procedimiento es parecido al de la inmovilización electrostática, pero difiere en que se realiza con una disolución metanólica o etanólica de dendrímeros y la adición de una carbodiimida para activar los grupos carboxilo y promover el enlace covalente  $-\text{CO}-\text{NH}_2$ <sup>44,45</sup>, éste es el enlace peptídico característico de las amidas. Para hidrolizar el enlace peptídico se requiere de un medio muy ácido, como HCl 6N y una temperatura de 90°C por tiempos prolongados (24-72 horas), por ello es un enlace bastante estable<sup>46</sup>.

### 1.3 Oxidación electroquímica de alcoholes

#### 1.3.1 Utilidad en el desarrollo de nuevas fuentes de energía

En un intento de preservar el medio ambiente, el trabajo de diversos grupos de investigación en todo el mundo se ha enfocado a buscar nuevas tecnologías para la producción de energía eléctrica, principalmente en el área automotriz, ya que aún los autos más modernos impulsados por máquinas de combustión interna, aunque en un nivel menor que los vehículos de hace algunas décadas, causan emisiones contaminantes. La única posibilidad de no producir especies contaminantes o al menos de que sean casi nulas, es utilizar equipos basados en energía eléctrica<sup>47</sup>.

Otra desventaja derivada del uso de las fuentes de energía tradicionales es el calentamiento global. Además, se busca conservar las reservas de petróleo, ya que éste es un producto no renovable.

De aquí que se ha conferido una gran importancia al desarrollo de dispositivos generadores de energía eléctrica. A este tipo de artefactos se les conoce como celdas de combustible, y son sistemas electroquímicos capaces de convertir el cambio de energía libre de una reacción química en energía eléctrica, con la ventaja (sobre los equipos de combustión interna), que operan a temperaturas mucho más bajas, no tienen problemas de fricción debido a que no requieren de partes móviles y reducen en gran medida las emisiones contaminantes<sup>48</sup>.

La celda de combustible ideal operaría con hidrógeno puro ( $\text{H}_2$ ), sin embargo, éste tiene ciertas limitaciones en cuanto a su almacenamiento<sup>49</sup>, ya que se requieren condiciones complicadas, como cilindros de acero o compuestos de aluminio

presurizados, hidruros metálicos y almacenamiento criogénico. Por lo tanto, lo más recomendable es utilizar algún combustible líquido. Desde este punto de vista, los alcoholes de bajo peso molecular han sido ampliamente reconocidos como buenos candidatos para este objetivo, ya que son fáciles de manejar, almacenar y transportar utilizando la infraestructura existente para gasolina que sólo requeriría pequeñas modificaciones<sup>47,50</sup>. Dentro de estos alcoholes, el metanol ha sido mayormente estudiado y es uno de los que posee más expectativas, especialmente si se puede oxidar directamente hasta dióxido de carbono; además, en dicho proceso prácticamente no hay emisión de compuestos de tipo NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> o hidrocarburos<sup>49,51</sup>.

Los esfuerzos realizados en el desarrollo de las celdas de combustible de metanol se han dirigido básicamente a encontrar los materiales óptimos sobre los cuáles se pueda llevar a cabo la reacción de oxidación, ya que ésta requiere la aplicación de altos sobrepotenciales, y aún con ello, generalmente necesita grandes cantidades de electrocatalizador<sup>52</sup>. Los electrodos de platino han sido los mejores electrocatalizadores, y se han estudiado diferentes aleaciones de éste con otros metales, como Pt-Ru, Pt-Mo, Pt-Fe y Pt-Sn<sup>47</sup>, de los que el primero ha sido mayormente aceptado.

Sin embargo, existen hasta el momento ciertas limitaciones en el uso de estos sistemas. Durante la reacción en medios acuosos ácidos o básicos, se producen especies orgánicas intermediarias que envenenan los electrodos. Se ha determinado que estas especies existen en forma de (•CO)<sub>ads</sub> en soluciones ácidas y de tipo formil (•CHO)<sub>ads</sub> en soluciones alcalinas sobre electrodos de platino y sus aleaciones<sup>53</sup>. Estos productos causan pérdidas de polarización anódica que reducen severamente la eficiencia de la celda<sup>54</sup>.

Por otro lado, el oro es considerado como un electrocatalizador pobre para la oxidación de metanol, especialmente en medios ácidos; sin embargo, no produce intermediarios que lo puedan envenenar y su actividad electrocatalítica para la oxidación de muchos compuestos orgánicos es mejorada en medio alcalino<sup>55,56,57,58</sup>.

Es por esto, que el diseño de nuevos materiales de electrodo, que permitan la oxidación de alcoholes, principalmente de metanol, a potenciales accesibles y sin la existencia de productos indeseables, se ha convertido en un objetivo importante en el desarrollo de fuentes de energía basados en celdas de combustible.

### 1.3.2 Electrocatálisis basada en polímeros conductores

La dificultad que algunos compuestos orgánicos presentan para llevar a cabo reacciones electroquímicas, ha conducido al estudio de especies que podrían disminuir los sobrepotenciales necesarios para dichas reacciones, es decir, al desarrollo de electrocatalizadores. Un electrocatalizador redox puede ser añadido al disolvente o bien anclado en la superficie del electrodo para tener las ventajas propias de los electrodos modificados<sup>59</sup> (ver sec. 1.1.2). Casella y Gatta<sup>60</sup> por ejemplo, han reportado la electrocatálisis de la oxidación de carbohidratos en cromatografía de intercambio iónico utilizando un electrodo de oro modificado con cianuro de níquel. Por otro lado, Root y col. modificaron electrodos de carbón vítreo con metaloporfirinas para la detección de compuestos orgánicos halogenados<sup>59</sup>. Para la oxidación de metanol, El-Shafei<sup>61</sup> presenta estudios realizados con electrodos de carbón vítreo modificados con hidróxido de níquel, y Ciszewski<sup>62</sup> utilizó el mismo sustrato, pero modificado con películas conductoras de curcumin de Ni(II).

Los polímeros conductores, también conocidos como metales sintéticos, son polímeros orgánicos que bajo determinadas condiciones pueden tener una alta conductividad eléctrica, comparable con la de los conductores metálicos o los semiconductores<sup>63</sup>.

Algunos complejos metálicos tales como ftalocianinas, porfirinas, y tetraazamacrociclos han sido polimerizados sobre electrodos para la oxidación electrocatalítica de alcoholes. Estos materiales contienen centros metálicos de transición con electrones *d* desapareados u orbitales *d* vacíos disponibles para formar enlaces con el alcohol adsorbido y/o intermediarios redox. Este ión metálico puede experimentar cambios en su estado de oxidación en el transcurso de la reacción del alcohol<sup>64</sup>.

#### 1.3.2.1 Polimerización electroquímica

Una forma de inmovilizar en forma estable moléculas orgánicas conductoras sobre la superficie de electrodos es la electropolimerización, que consiste en la aplicación de una ventana de potencial adecuada en forma cíclica sobre el sustrato inmerso en la disolución de la especie modificadora, para la formación de polímeros conductores<sup>65</sup>. Dentro de las moléculas que han sido incorporadas en electrodos mediante este método se encuentran las porfirinas de níquel<sup>66</sup>, pirrol<sup>67</sup>, ftalocianinas de cobalto<sup>68</sup>, tetraaza macrociclos<sup>69,70</sup>, entre otros, con el propósito de utilizarlos como electrocatalizadores.

### 1.3.2.2 Complejos macrocíclicos de Níquel

Los complejos de iones metálicos son materiales cuyo potencial redox depende de las propiedades electrónicas y/o estructurales de los ligandos. Dentro de este tipo de compuestos, los ligandos macrocíclicos ofrecen templetos moleculares para iones coordinados<sup>71</sup> y son más estables y selectivos a iones que aquellos de cadena abierta. El ciclam, es un tetraazamacrociclo, debido a que en su estructura posee 4 nitrógenos unidos a átomos de carbono formando precisamente un ciclo, y es un excelente ligando en química de coordinación y bio-inorgánica<sup>72</sup>.

En los últimos años, se ha observado un creciente interés en la aplicación de los complejos de metales de transición en electrocatálisis. Los complejos de ciclam con Co(III) y Ni(II) han resultado ser electrocatalizadores efectivos en procesos como reducción de CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, oxidación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.<sup>73</sup>

Específicamente, los complejos tetraazamacrocíclicos de Ni, han demostrado ser buenos candidatos para la oxidación electrocatalítica de compuestos como hidracina, metanol, etanol y propanol<sup>69,73,74</sup>.

## **HIPÓTESIS**

Con base en los antecedentes presentados, podemos formular nuestra hipótesis de trabajo de la siguiente manera:

La modificación de electrodos de Au con películas de Ni-ciclám permitirá la electrocatálisis de la oxidación de alcoholes alifáticos, mientras que la presencia de dendrímeros PAMAM inmovilizados sobre la superficie posiblemente promoverá la preconcentración de dichos alcoholes, aumentando así la cantidad de corriente producida.

## OBJETIVO GENERAL

Modificar electrodos de Au con dendrímeros PAMAM generaciones 3.5 y 4, para posteriormente electroformar Ni-ciclám sobre la superficie y probar su efecto electrocatalítico en la oxidación de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar la electroformación de Ni-ciclám sobre las siguientes superficies:

a) Au limpio

b) Au modificado con dendrímeros PAMAM G3.5 (grupos periféricos -COOH) ó G4 (grupos funcionales -OH) por fisisorción.

c) Au limpio en presencia de una mezcla de dendrímeros PAMAM G3.5 (grupos -COOH) ó G4 (grupos -OH) y Ni-ciclám.

d) Au modificado con Monocapas Autoensambladas de alcanotioles,  $\text{SH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{Cl}$  ó  $\text{SH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  y dendrímeros PAMAM G3.5 (grupos -COOH) ó G4 (grupos -NH<sub>2</sub>) respectivamente, inmovilizados en forma covalente sobre ellas.

- Caracterizar las interfases obtenidas.

- Efectuar la oxidación electrocatalítica de metanol, etanol y 2-propanol sobre los diferentes electrodos preparados y observar la influencia de las distintas formas de diseño de los electrodos modificados en las corrientes electrocatalíticas obtenidas.

## CAPÍTULO II

---

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE Au MODIFICADOS

## CAPÍTULO II

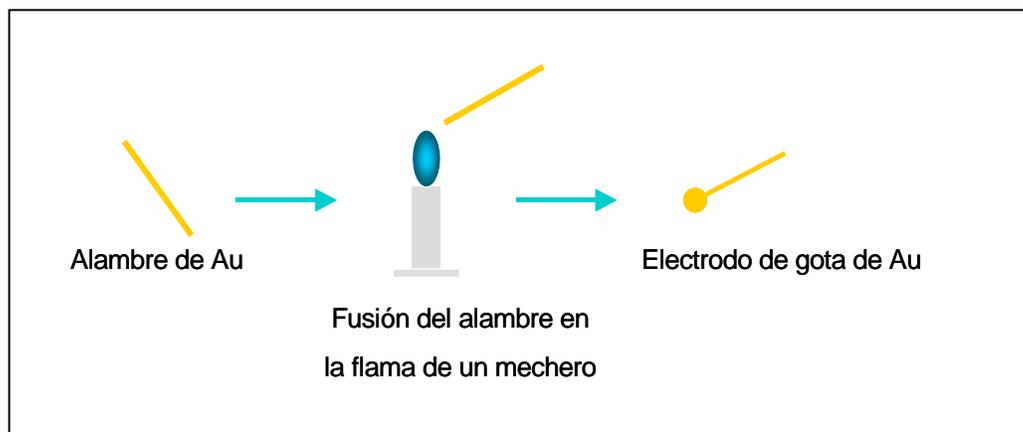
### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE Au MODIFICADOS

#### 2.1 Preparación de los electrodos de gota de oro

##### 2.1.1 Fabricación

Los electrodos de oro utilizados en este trabajo fueron construidos en forma de gota mediante el siguiente procedimiento:

Uno de los extremos de un alambre de oro se calienta al rojo en la flama de un mechero Bunsen durante algunos segundos para que el metal comience a fundir hasta que el extremo obtenga la forma de una pequeña esfera. El tiempo que el alambre se ha de mantener en la flama dependerá del tamaño de gota que se desee.



**Fig. 10** Forma en la que se preparan los electrodos de gota de Au.

Algo muy importante en este procedimiento, es que el electrodo caliente no debe ser sumergido inmediatamente en la disolución electrolítica dentro de la celda, ya que un cambio drástico de temperatura afectará su estructura cristalina, de modo que se debe mantener bajo una corriente de nitrógeno hasta que el color rojo haya desaparecido, o mejor aún, cuando haya alcanzado la temperatura ambiente.

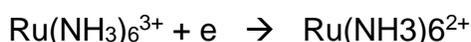
Posteriormente, el electrodo se sumerge en agua deionizada y se transfiere a la celda con una pequeña gota de agua cubriendo su superficie, para evitar que se contamine con el aire<sup>75</sup>.

Como deseamos que el electrodo de Au esté constituido sólo por la gota, se debe aislar el resto del alambre con cinta teflón y colocarlo en una punta para pipeta sellado perfectamente con parafilm con el objetivo de poder manipularlo y evitar que se contamine.

### 2.1.2 Cálculo del área geométrica

El área de los electrodos de gota se calcula mediante la voltametría cíclica (VC) con un par reversible<sup>76,77</sup> como el  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , en una disolución electrolítica con fuerza iónica de 0,1 y pH 7.

En el barrido en sentido catódico, la reacción de la especie reversible es:



En voltametría cíclica, la corriente de pico de un sistema reversible depende de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, relación que se encuentra expresada en la ecuación de Randles-Sevick<sup>78,79</sup>:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (5)$$

donde

$i_p$  = Corriente de pico (en nuestro caso, se tomó la corriente de pico catódica,  $i_{pc}$ , A )

$n$  = Número de electrones transferidos (1)

$A$  = Área geométrica del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

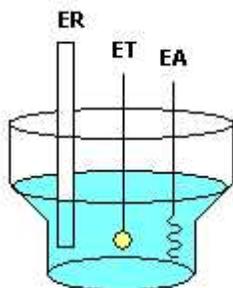
$D_0$  = Coeficiente de difusión ( $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  en buffer de fosfatos a pH 7, de acuerdo con Gosser<sup>80</sup>)

$v$  = Velocidad de barrido (V/s)

$C_0^*$  = Concentración de la especie electroactiva ( $5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ )

De esta forma, se realizaron barridos cíclicos de potencial desde 0 hasta -400 mV, a diferentes velocidades de barrido,  $v$ , (40, 60, 80 100 y 120 mV/s) en una celda de tres electrodos, teniendo un Electrodo de Calomel Saturado (SCE) como referencia, un alambre de platino como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo fue la gota de Au.

El electrolito consistió en una disolución de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  en buffer de fosfatos a pH 7 y fuerza iónica (I) de 0,1 previamente burbujeada con gas  $\text{N}_2$  durante aproximadamente 15 minutos, para evitar interferencias por reducción de  $\text{O}_2$ .



**Fig. 11** Celda electroquímica para los experimentos de VC.

Posteriormente se construyeron gráficas de  $v^{1/2}$  vs  $I_{pc}$ , para obtener una línea recta de la forma:

$$i_p = mv^{1/2} \quad (6)$$

donde  $m$  es la pendiente de la línea, y corresponde a:

$$m = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* \quad (7)$$

por lo que de la ecuación anterior se puede despejar el área:

$$A = \frac{m}{(2,69 \times 10^5) n^{3/2} D_0^{1/2} C_0^*} \quad (8)$$

El área geométrica de los electrodos de gota de oro fabricados resultó ser de  $0,02\text{cm}^2$  en promedio.

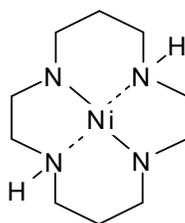
Rodríguez y col.<sup>81</sup> han reportado que los electrodos preparados de la manera aquí presentada tienen factores de rugosidad de 1,07; por lo tanto el área real se puede aproximar al área geométrica.

Después de las VC en  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , los electrodos fueron enjuagados cuidadosamente con abundante agua deionizada y quedaron listos para el siguiente paso.

## 2.2 Modificación de los electrodos

El objetivo de esta etapa fue tener electrodos de Au modificados con diferentes metodologías, para posteriormente, observar el efecto que tienen las diferentes formas de modificación en el comportamiento del electrodo y saber cuál proporciona mejores resultados.

Ya que el objetivo principal de este trabajo es la oxidación electrocatalítica de alcoholes de bajo peso molecular, y con base en los antecedentes señalados en el capítulo I (sec. 1.3.2.2), la molécula seleccionada para obtener dicha electrocatálisis fue un compuesto macrocíclico de Ni, el 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano de Ni(II), **6**, conocido como Ni-ciclam.



**Fig. 12** Estructura química del Ni-ciclam, **6**.

Además, buscamos aumentar la efectividad de los electrodos modificados con Ni-ciclam, teniendo dendrímeros sobre la misma superficie, lo cual podría incrementar la corriente obtenida en la oxidación de los alcoholes, dadas las propiedades características de estas macromoléculas (ver sec. 1.2).

Por esta razón, se realizó la modificación de los electrodos para obtener las siguientes superficies:

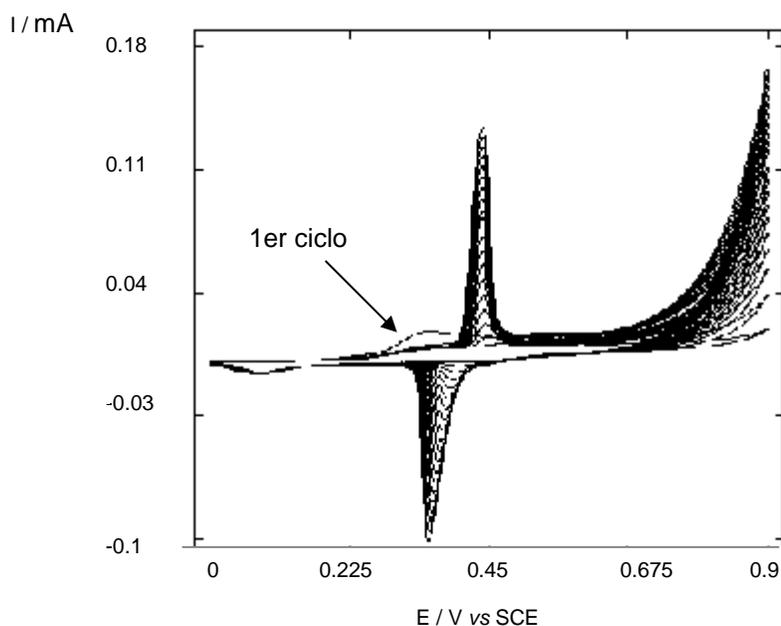
- Au/Ni-ciclam
- Au/Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclam (Modificación en forma progresiva)
- Au/Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclam (Modificación en forma simultánea)
- Au/MAE's de Tioles/ Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclam

Cada uno de estos procedimientos se describen en las secciones subsecuentes.

### 2.2.1 Interfase Au/Ni-ciclam. Electroformación del macrociclo

La modificación de electrodos vía electroformación de Ni-ciclam sobre la superficie ha sido bien estudiada<sup>69,73,74,82</sup>, y se realiza en medio alcalino con la aplicación de varios ciclos consecutivos de barrido de potencial.

El electrodo de Au se instaló en la celda electroquímica (que llamaremos celda de síntesis), que contenía una disolución de Ni-ciclam 0,5 mM en NaOH 0,1 M y se realizaron 20 barridos de VC de 0 a 900 mV vs SCE, a una velocidad de 100 mV/s. Un voltamperograma típico para este proceso se muestra en la fig. 13.



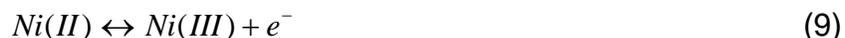
**Fig. 13** VC para la electroformación de Ni-ciclam sobre electrodo de Au.

En el barrido en sentido anódico durante el primer ciclo, se observa un pico irreversible aproximadamente hacia 345 mV, el cual está asociado con la adsorción del complejo sobre la superficie del electrodo<sup>83</sup>.

Cerca de los 900 mV se observa un pequeño incremento de la corriente, el cual asociamos a la oxidación de los iones hidroxilos que provienen de la disolución.

En cada ciclo sucesivo se pueden apreciar dos picos bien definidos, tanto en sentido anódico como catódico, cerca de 450 y 400 mV respectivamente, los cuales

corresponden a la oxidación/reducción del Ni presente en el metalocomplejo tal como se indica en la siguiente reacción:



El aumento en la corriente de pico de la señal del Ni-ciclám con cada ciclo indica que la molécula se va confinando sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, la separación de los picos redox experimenta un pequeño y gradual incremento, lo cual sugiere que la velocidad de transferencia de carga está directamente asociada con el espesor de la película formada.

Una característica interesante en la electroformación de la película del metalocomplejo y que comprueba que éste está siendo inmovilizado sobre la superficie, es que, durante el barrido en sentido anódico, el electrodo adquiere un color rojizo exactamente en el momento en que se observa la señal de oxidación del Ni-ciclám, y se mantiene así hasta que se completa el pico de reducción en el barrido inverso, que es cuando el electrodo recupera su color original.

Durante el proceso de oxidación, la película adquiere carga positiva, por lo que es necesaria la difusión de iones  $OH^{-}$  hacia ella para mantener la electroneutralidad en la interfase.

En la medida que el número de ciclos avanza, la corriente asociada a la oxidación de los grupos hidroxilos crece y comienza a desplazarse ligeramente hacia potenciales menos positivos, esto significa que la película de Ni-ciclám electrocataliza esta reacción<sup>69</sup>.

Es importante resaltar que el proceso de modificación que estamos discutiendo se da sólo en medios muy básicos, con valores de pH no menores a 12, ya que la formación de la película electroactiva está asociada con la adsorción de iones  $OH^{-}$  sobre la superficie del electrodo, tal como se explicará más adelante.

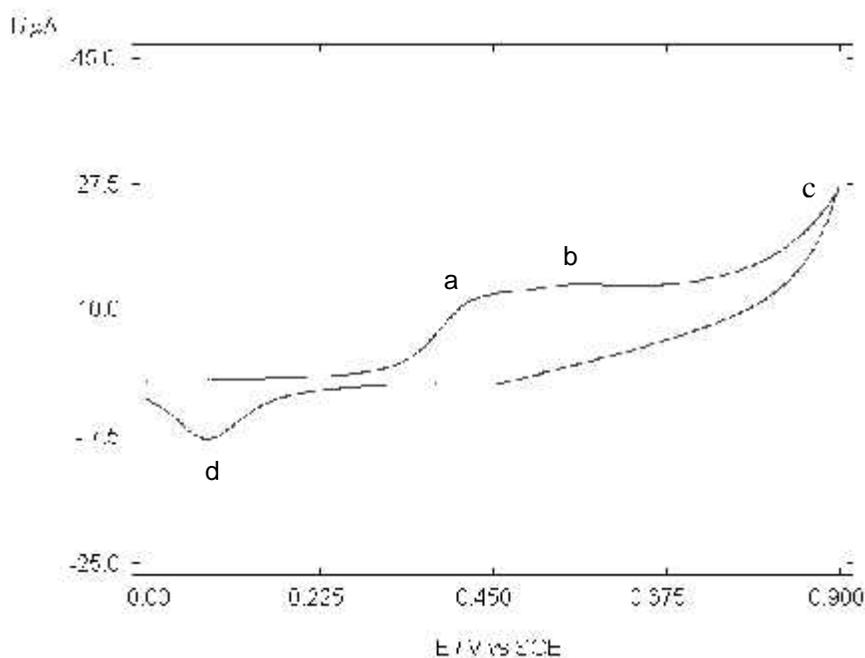
Bukowska y col.<sup>84</sup> han reportado que la modificación electroquímica de superficies de Au con tetraazamacrociclos de Ni(II) consiste en la formación de enlaces “oxo” de tipo

Au-O-Ni en el anclaje del complejo sobre el electrodo, y Ni-O-Ni que interconectan las capas subsecuentes del macrociclo.

Roslonek y Taraszewska<sup>69</sup> han descrito la secuencia de reacción que lleva a la modificación del electrodo con el siguiente mecanismo:

a) En disolución, los grupos OH<sup>-</sup> forman un complejo con el Ni-ciclám, de la forma [Ni(II)(OH)L]<sup>-1</sup>, que denominaremos **I**, donde L es el ligando tetraazamacrociclo.

b) Durante el primer ciclo, en el barrido en sentido anódico, el complejo **I** comienza a adsorberse sobre el electrodo (fig. 14, pico a). También se puede observar el proceso de formación de óxidos de Au a un potencial muy cercano (pico b).

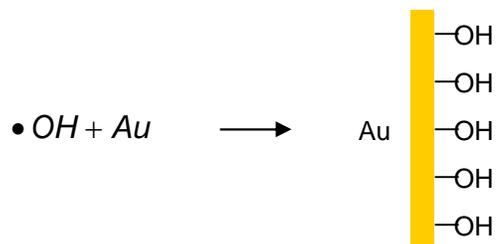


**Fig. 14** Primer ciclo en la electroformación de Ni-ciclám sobre Au.

c) Los iones hidroxilos en el medio se oxidan a potenciales altos ( $\approx 900$  mV, Fig. 14, pico c), produciendo radicales OH mediante la siguiente reacción:



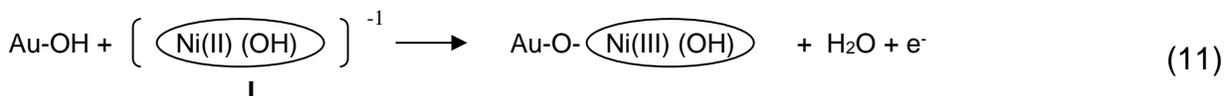
Estos radicales se adhieren a la superficie, proporcionando una funcionalización del electrodo, como se muestra en el siguiente esquema:



**Fig. 15** Funcionalización de la superficie de Au con grupos –OH.

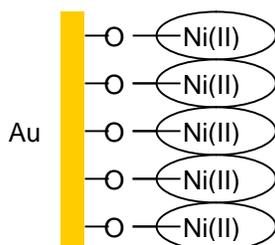
El pico d que aparece en el barrido inverso de la figura 14 corresponde a la reducción de los óxidos de Au<sup>60</sup>.

d) En el segundo barrido anódico, el Ni(II) presente en el complejo I se oxida a Ni(III) y se une a un grupo hidroxilo inmovilizado en la superficie, mediante la pérdida de una molécula de agua y es aquí donde se produce el enlace “oxo” de la forma Au-O-Ni:



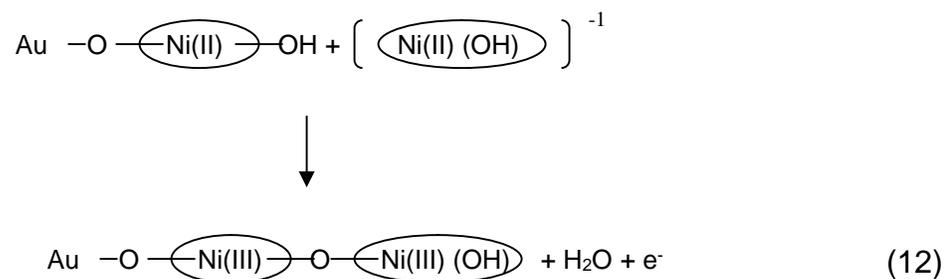
 = Ligando ciclam que rodea al metal

El barrido inverso reduce el Ni(III) a Ni(II) y los iones OH<sup>-</sup> del complejo I son expulsados de la película, quedando la superficie de la siguiente forma:

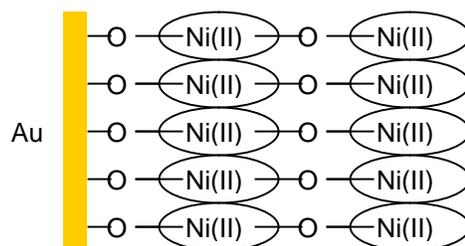


**Fig. 16** Inmovilización de Ni-ciclam sobre la superficie de Au mediante enlaces Au-O-Ni.

e) La oxidación del Ni(II) a Ni(III) en el tercer barrido hace que los grupos OH<sup>-</sup> necesarios lleguen hasta la nueva superficie desde la disolución y se enlacen al Ni(III) para mantener la electroneutralidad; al mismo tiempo, un nuevo complejo I llega hasta la película y al ser oxidado, forma un puente “oxo” con la película ya formada.



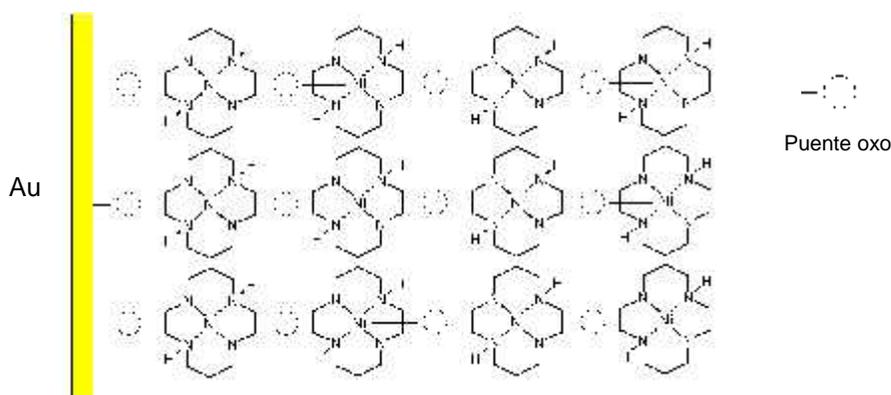
Nuevamente, en el proceso inverso, se reduce el Ni(III) a Ni(II) y los iones hidroxilos son desalojados de la película.



**Fig. 17** Crecimiento de la película de Ni-ciclam mediante enlaces Ni-O-Ni.

f) En los ciclos posteriores, el paso (e) se repite continuamente, generando el crecimiento de la película.

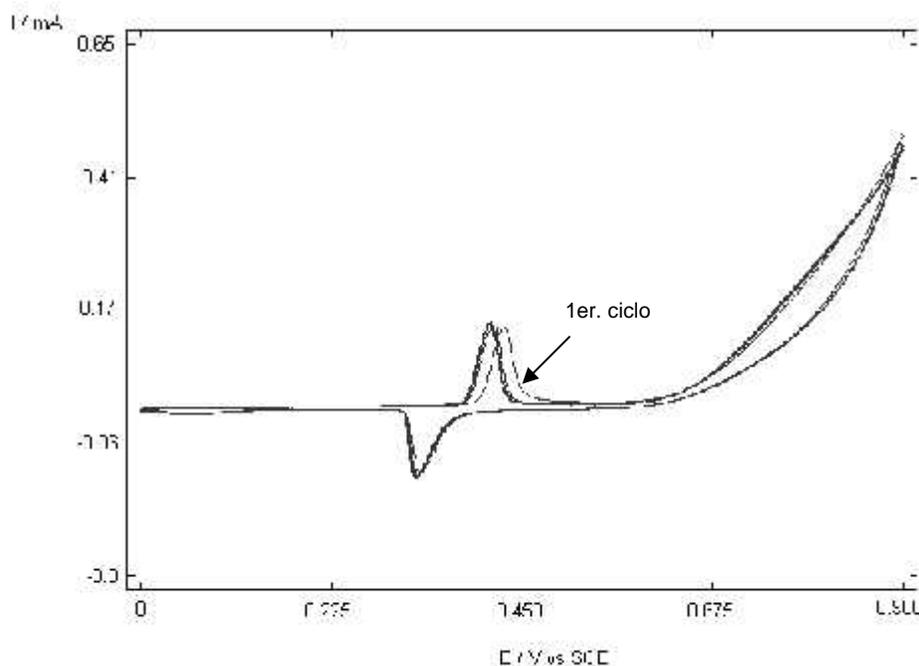
En la figura 18 presentamos un esquema de la posible estructura superficial del electrodo de Au modificado con Ni-ciclam, de acuerdo a lo propuesto por Manríquez y col.<sup>82</sup>.



**Fig. 18** Representación de la interfase Au/Ni-ciclam.

Después de la electroformación del Ni-ciclám sobre el electrodo de Au, se procedió a caracterizar la superficie obtenida, por lo que el electrodo se retiró de la celda de síntesis, se enjuagó con abundante agua deionizada en forma cuidadosa y se colocó en un tubo de ensayo con NaOH 0,1 M durante aproximadamente 15 minutos para disolver cualquier cantidad remanente de Ni-ciclám no incorporado en la película electroformada sobre la superficie del electrodo. Posteriormente el electrodo se sumergió en una celda electroquímica con NaOH 0,1 M (exento del macrociclo) y se realizaron 5 barridos de VC para comprobar que efectivamente el Ni-ciclám había quedado adsorbido sobre la superficie y que su señal se mantenía constante.

La forma en que se lleva a cabo la transferencia de carga dentro de la película de Ni-ciclám es llamada "electron hopping", y consiste en la transferencia de un electrón desde la molécula del macrociclo más cercana al electrodo (en el caso de la oxidación), pasando el Ni(II) a Ni(III); en ese momento, el Ni-ciclám adyacente transfiere su electrón al anterior y así sucesivamente hasta terminar la cadena del Ni-ciclám, y ya que la última unidad del complejo queda cargada positivamente ( $\text{Ni}^{3+}$ ), un grupo hidroxilo proveniente de la disolución se adsorbe sobre ella para mantener la electroneutralidad. En el barrido en sentido catódico, el proceso sucede a la inversa, con la expulsión de los iones hidroxilo en el último paso.

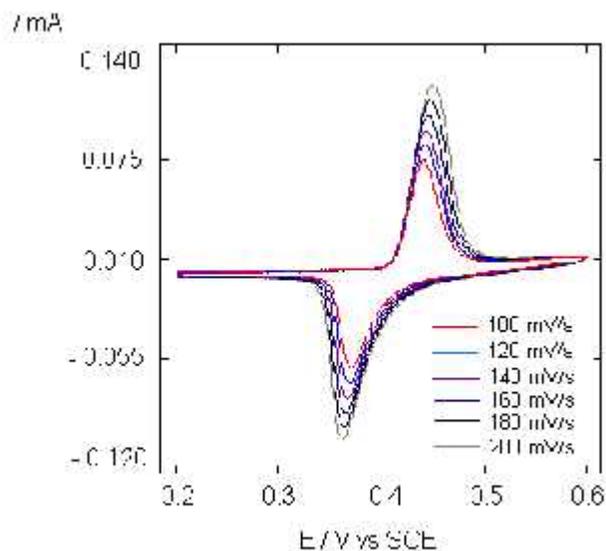


**Fig. 19** VC para electrodo de Au modificado con Ni-ciclám, en NaOH 0,1 M, 5 ciclos, 100 mV/s.

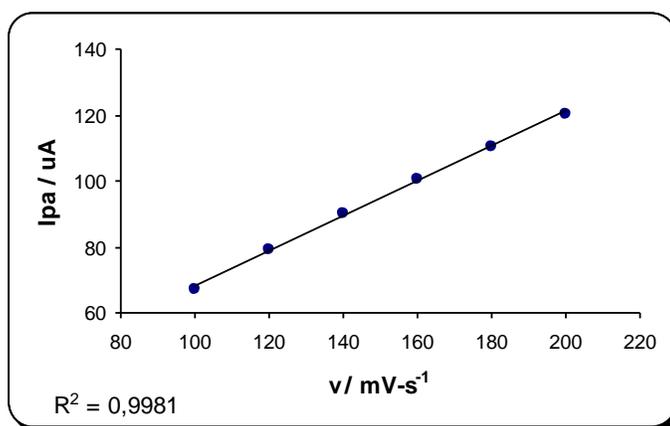
La figura 19 muestra que la señal de Ni-ciclám se mantiene después de haber realizado la electroformación y que además es constante, lo cual significa que la película obtenida es estable.

Como se puede apreciar en la figura, el potencial de oxidación de la película a partir del segundo barrido es constante, pero está desplazado ligeramente hacia la izquierda con respecto al primer ciclo. Este requerimiento de mayor energía para la oxidación en el primer barrido es consecuencia de que al principio de la voltamperometría los iones hidroxilo apenas comienzan a penetrar la película de Ni-ciclám, y éstos, como ya se mencionó anteriormente, son necesarios para oxidar dicha película.

Un gráfico de corriente de pico anódico de la película electroactiva contra velocidad de barrido, como la que se tiene en la figura 21, indica que la especie está confinada en la superficie del electrodo y es un sistema reversible, ya que la relación es lineal y corresponde a un proceso controlado por adsorción<sup>85,86</sup>.



**Fig. 20** VC a diferentes velocidades de barrido, electrodo de Au/Ni-ciclám en NaOH 0,1 M.



**Fig. 21** Variación de la corriente de pico de oxidación de Ni-ciclám con la velocidad de barrido.

La caracterización del electrodo modificado consistió en calcular la cantidad de recubrimiento ( $\Gamma$ ) de Ni-ciclám sobre el electrodo de Au, con la siguiente ecuación<sup>87</sup>:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (13)$$

donde

Q = Carga involucrada en la oxidación del Ni(II)

n = Número de electrones transferidos

F = Constante de Faraday (96 500 C/mol)

A = Área del electrodo (cm<sup>2</sup>)

La carga asociada al proceso de oxidación de la película se determinó a partir del área bajo el pico de oxidación de Ni(II) en una voltamperometría realizada en NaOH 0,1 M, que se muestra en la figura 22. Ya que el área bajo el pico ( $A_p$ ) corresponde al producto del potencial con la corriente, es decir,  $A_p = E \cdot I$ , y dado que  $Q = It$ , donde  $t$  es el tiempo en segundos, tenemos que:

$$Q = \frac{A_p t}{E} \quad (14)$$

y ya que la velocidad de barrido es  $v = E/t$ , entonces se obtiene la siguiente expresión:

$$Q = \frac{A_p}{v} \quad (15)$$

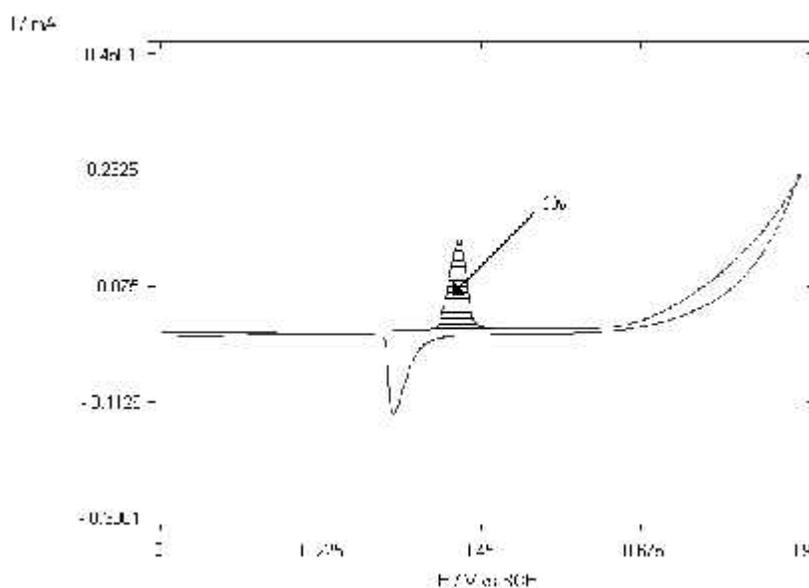
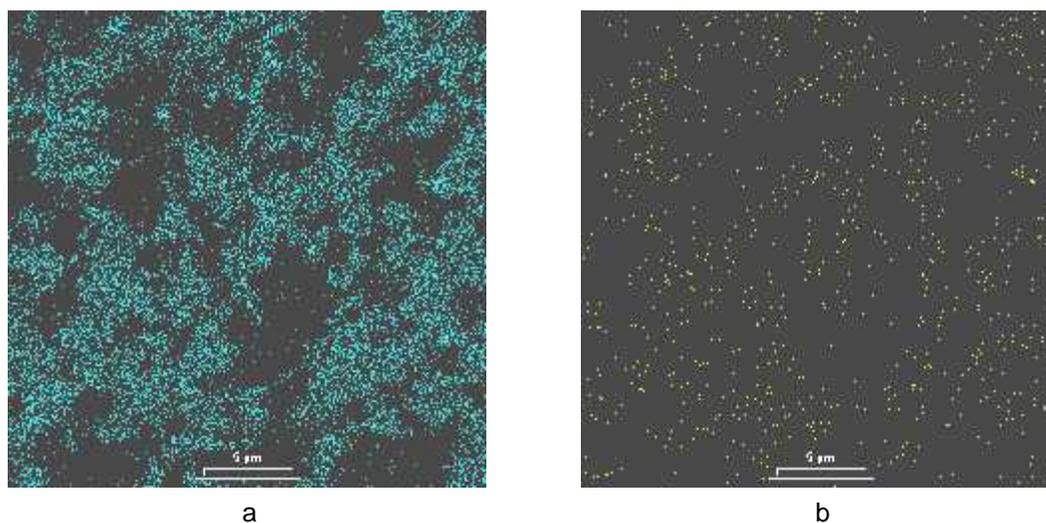


Fig. 22 VC para electrodo de Au/Ni-ciclám en NaOH 0,1 M, 100 mV/s.

La cantidad de recubrimiento calculada para 3 electrodos fue de  $8 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \pm 1$ .

Para observar la morfología de la superficie de Au modificada con Ni-ciclam se realizaron pruebas de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) en electrodos de Au depositado sobre cristal de cuarzo. Sin embargo, no se pudo observar alguna diferencia morfológica entre los electrodos de Au desnudo y aquellos que fueron modificados con Ni-ciclam. Esto sugería que quizá la película del metalocomplejo no había sido depositada sobre el electrodo, sin embargo, al realizar pruebas de voltametría cíclica utilizando esos mismos electrodos se podía observar la señal del Ni-ciclam. Además las corrientes de pico resultaron ser prácticamente iguales a las obtenidas antes de los experimentos de SEM.

Como una alternativa para obtener imágenes de estas superficies efectuamos un mapeo de los sitios de Au y Ni con el mismo equipo de SEM y pudimos observar la presencia del macrociclo.



**Fig. 23** Imágenes de mapeo SEM con 2000 aumentos, de electrodos de Au modificado con Ni-ciclam, los puntos indican: a) Sitios de Au, b) Sitios de Ni.

Con estos resultados suponemos que la cantidad de Ni-ciclam electroformado sobre los electrodos no es la suficiente como para formar aglomerados que nos den idea de algún patrón de crecimiento y por eso sólo vemos islas que indican la presencia de níquel.

### 2.2.2 Interfase Au/Dendrimeros PAMAM/Ni-ciclám (Modificación progresiva)

Los dendrimeros utilizados en esta parte fueron PAMAM-COOH (G3.5), **3** y PAMAM-OH (G4), **5** (en el anexo E se muestran las estructuras de estas moléculas). La elección de este tipo de dendrimeros obedece a que la electroformación de Ni-ciclám requiere la presencia de grupos -OH adsorbidos sobre la superficie, y por tanto pensamos que los grupos funcionales de estos dendrimeros pueden promover de mejor manera la formación de la película electrocatalítica.

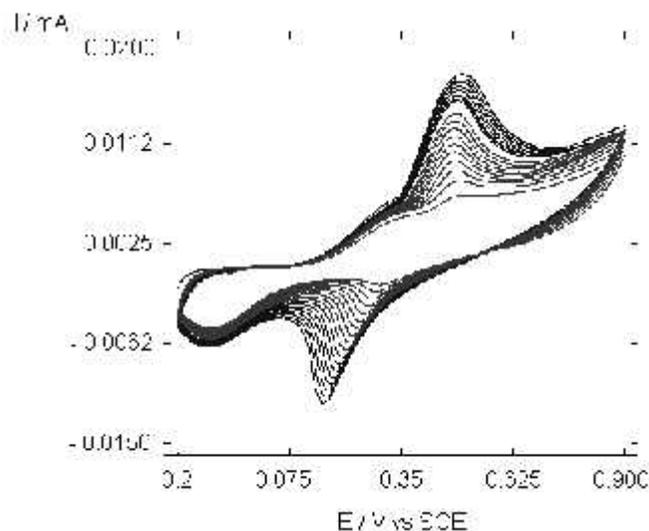
La modificación consistió en la deposición de una gota de disolución metanólica 0,1 mM de un dendrímero u otro en la superficie de un electrodo de disco de Au ( $\phi = 1$  mm). Se dejó evaporar el disolvente durante aproximadamente 15 minutos y se procedió a realizar la electroformación de Ni-ciclám sobre la superficie premodificada.

Para tal efecto, se preparó una disolución de Ni-ciclám 0,5 mM en una mezcla de NaOH 0,1 M y CH<sub>3</sub>CN en relación 1:4 para tener un pH de 12 y tener así la cantidad necesaria de iones OH<sup>-</sup> para llevar a cabo la deposición del macrociclo.

A diferencia del caso anterior (sec. 2.2.1), se utilizó una disolución de acetonitrilo con el propósito de mantener los dendrimeros inmovilizados sobre el electrodo durante la electroformación de Ni-ciclám, ya que éstos, son prácticamente insolubles en ese disolvente.

De esta manera se llevaron a cabo 20 ciclos de voltamperometría en un intervalo de potencial entre -200 y 900 mV vs SCE, a 100 mV/s.

Para tener un blanco, se llevó a cabo también la modificación de los electrodos de Au sin dendrimeros en el medio semi-orgánico con Ni-ciclám.



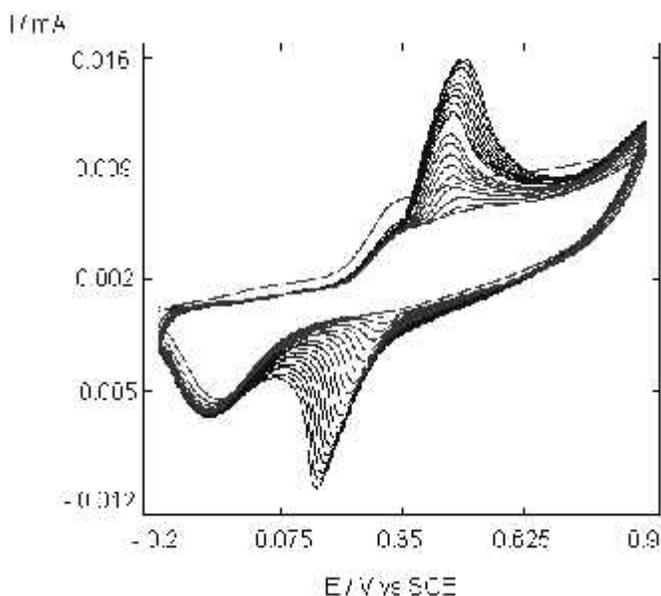
**Fig. 24** Electroformación de Ni-ciclám en NaOH/CH<sub>3</sub>CN 1:4 sobre electrodo de Au. 20 ciclos, 100 mV/s.

Durante el proceso de modificación (fig. 24), se observó que los picos de corriente son mucho menores y menos afilados que aquellos obtenidos cuando el procedimiento se lleva a cabo en medio acuoso, además de que el  $\Delta E_p$  se incrementa considerablemente. Esto es debido a que el medio orgánico ofrece una mayor resistencia a la transferencia de carga.

La cantidad de recubrimiento calculada sin embargo fue de  $3,3 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>, que es mucho mayor que el obtenido en medio acuoso ( $8 \times 10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>). Esto se puede explicar teniendo en cuenta que el electrolito se preparó disolviendo primero el Ni-ciclám en NaOH para después hacer la mezcla con el medio orgánico. Resulta evidente entonces, que al tener el electrodo dentro de esta disolución, la parte acuosa (que es la que contiene al complejo) tiende a concentrarse en su superficie, debido a efectos de repulsión (hidrofóbicos) que el CH<sub>3</sub>CN ejerce sobre ella.

El hecho de que las corrientes de pico sean menores que aquellas observadas en medio acuoso, podría sugerir que el recubrimiento también debería ser menor, pero debemos recordar que la cantidad de recubrimiento está asociada a la carga transferida durante el proceso y corresponde al área bajo el pico; de modo que las corrientes son menores, pero la amplitud de la señal es mayor, es decir, el pico es más ancho y está relacionado con una mayor cantidad de carga involucrada.

La electroformación de Ni-ciclám sobre Au premodificado con dendrímeros se muestra a continuación.



**Fig. 25** Electroformación de Ni-ciclám en NaOH/CH<sub>3</sub>CN 1:4 sobre electrodo de Au premodificado con dendrímeros PAMAM con grupos -OH ó -COOH. 20 ciclos, 100 mV/s.

A diferencia de la modificación de electrodos de Au desnudo, los voltamperogramas en los electrodos premodificados no muestran la señal de oxidación de Ni(II) en los dos primeros ciclos, y es lógico pensar en un fenómeno de bloqueo por parte de los dendrímeros confinados en la superficie, hasta que el Ni-ciclam logra penetrar en los espacios y llega al electrodo; es entonces cuando comienza a crecer la película.

Tabla 2. Recubrimientos de Ni-ciclam en la modificación en medio semi-orgánico después de 20 ciclos.

Interfase	$\chi_{\text{Ni-ciclam}} / \text{mol-cm}^{-2}$
Au-6	$3,3 \times 10^{-8}$
Au-3-6	$1,9 \times 10^{-8}$
Au-5-6	$2,0 \times 10^{-8}$

La comparación de los recubrimientos estimados para los diferentes electrodos, comprueba nuestra hipótesis de un efecto parcial de bloqueo ejercido por los dendrímeros en la electroformación del Ni-ciclam, ya que existe mayor recubrimiento en Au desnudo.

### 2.2.3 Interfase Au/Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclam (Modificación simultánea)

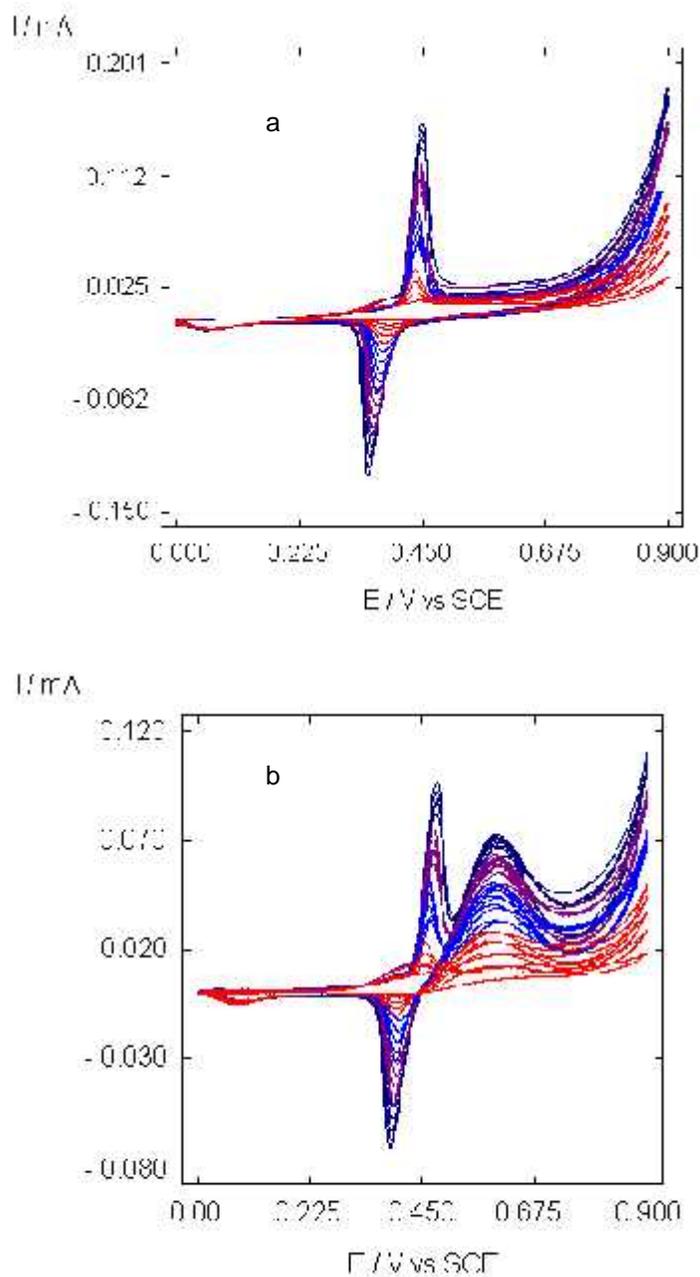
En esta parte se realizó la modificación de los electrodos al mismo tiempo con dendrímeros y Ni-ciclam, en una mezcla de dendrímeros PAMAM-COOH, **3** ó PAMAM-OH, **5**  $20 \mu\text{M}$  y Ni-ciclam  $0,5 \text{ mM}$  en NaOH  $0,1 \text{ M}$ .

Para obtener “capas mixtas” de ambos modificadores, se efectuaron 4 repeticiones de VC (que llamaremos etapas) con 5 ciclos cada una y un tiempo de reposo de 5 minutos entre ellas, para tener un total de 20 ciclos.

Se dejó reposar la disolución después de cada etapa para permitir que el dendrímero se concentrara en la superficie del electrodo y obtener así una mezcla superficial de capas de Ni-ciclam y dendrímero.

La forma de los voltamperogramas obtenidos indican que cuando existe un lapso de tiempo entre los ciclos, se da una acumulación del macrocomplejo en la interfase, ya que se puede observar un incremento en las corrientes de oxidación y reducción de **6**.

En la figura 26b, los picos de oxidación que aparecen aproximadamente a 0,6 V corresponden a la oxidación del metanol en el que se encuentran diluidos los dendrímeros en sus soluciones originales; más adelante se abordará la reacción de oxidación de MeOH en los electrodos modificados con el complejo de níquel.



**Fig. 26** VC en 4 etapas de 5 ciclos cada uno, en electrodo de gota de Au, 100 mV/s. a) Disolución de Ni-ciclám 0,5 mM en NaOH 0,1 M; b) Disolución de Ni-ciclám 0,5 mM + PAMAM 20 μM (con grupos periféricos -OH ó -COOH), en NaOH 0,1 M.

Tabla 3. Recubrimientos de Ni-ciclám en la modificación en forma simultánea.

Interfase	$\chi_{\text{Ni-ciclám}} / \text{mol-cm}^{-2}$
Au-6	$2,3 \times 10^{-8}$
Au-3-6	$3,3 \times 10^{-8}$
Au-5-6	$2,5 \times 10^{-8}$

Es interesante ver que la cantidad de **6** confinada sobre los electrodos, cuando **3** se encuentra presente, es ligeramente mayor y no en las soluciones exentas de dendrímico como era de esperarse por lo obtenido en la sección anterior. En un intento de elucidar la razón de estos resultados, podemos mencionar dos aspectos que podrían estar presentándose aquí. Primero,  $\Gamma$  no es mayor en ausencia de dendrímicos porque cuando éstos se encuentran presentes, están principalmente en la disolución y no adsorbidos en cantidad suficiente sobre la superficie como para ejercer el bloqueo del que hablamos, cuando éstos se encuentran previamente inmovilizados sobre la superficie del electrodo (sec. 2.2.2). Segundo, pensamos que el hecho de que  $\Gamma$  sea mayor cuando se tiene el dendrímico **3** que cuando está presente el dendrímico **5**, puede ser una consecuencia de que exista algún tipo de interacción importante entre el metalocomplejo y los grupos carboxilo que compiten con los grupos  $\text{OH}^-$ , ya que en los primeros hay dos oxígenos que podrían ser utilizados en la formación de los enlaces oxo, dando como resultado la unión de dos moléculas de Ni-ciclám con un grupo funcional del dendrímico en algunos casos, mientras que los iones hidroxilo sólo disponen de un oxígeno para el enlace; esto, por supuesto, será cierto siempre y cuando se esté llevando a cabo en realidad una unión dendrímico/Ni-ciclám. Desafortunadamente, no podemos efectuar la verificación de esta hipótesis porque queda fuera del alcance de este trabajo y podría ser motivo de posteriores estudios.

## 2.2.4 Interfase Au/ MAE's de Tioles/ Dendrimeros PAMAM/Ni-ciclam

La modificación de los electrodos de Au en esta parte, se llevó a cabo en tres fases:

### 1. Formación de Monocapas Autoensambladas de alcanotioles.

Los electrodos fueron enjuagados en MeOH y sumergidos en una disolución metanólica 1 mM de tiol aminado, SH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl, **1** ó carboxilado SH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, **2**, durante 12 horas aproximadamente.

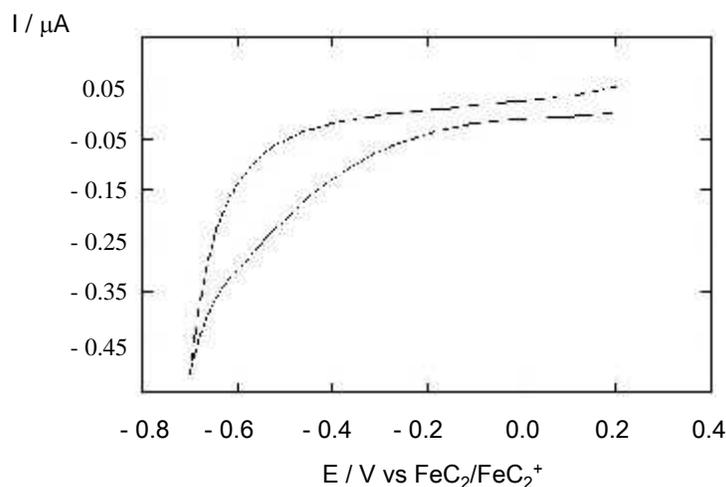
Posteriormente se enjuagaron cuidadosamente con MeOH y dimetil-sulfóxido (DMSO), para después ser trasladados a una celda con el objetivo de calcular la cantidad de recubrimiento de tioles.

El enlace Au-S de las MAE's puede ser detectado por vía electroquímica mediante la siguiente reacción<sup>88,89</sup>:

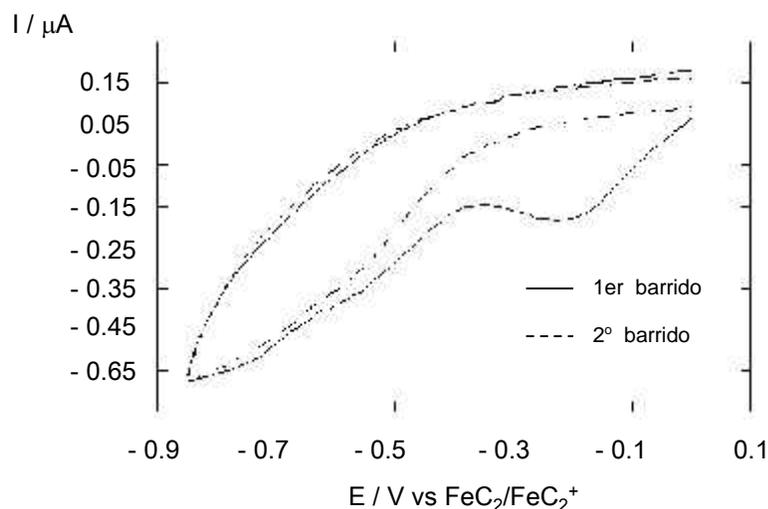


de modo que la carga asociada al pico de reducción en este proceso nos proporciona información sobre la cantidad de tioles adsorbidos sobre la superficie<sup>90,91</sup>, utilizando el método de cálculo de la sección 2.2.1.

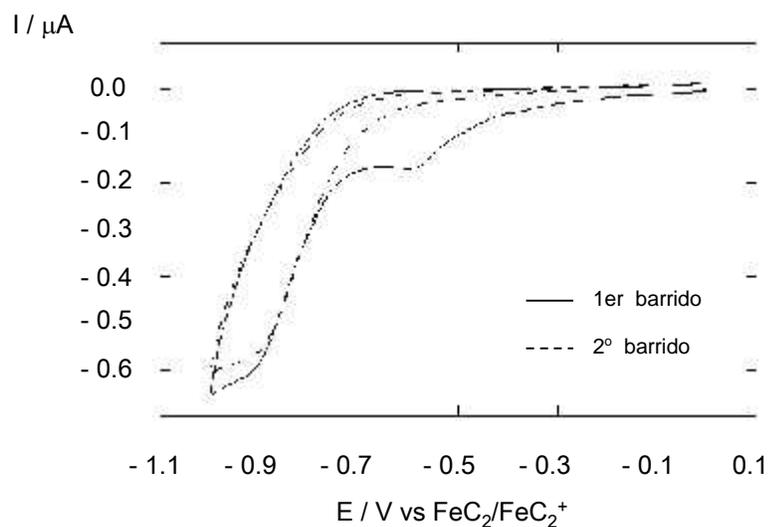
Para este fin, se realizaron VCs utilizando una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutyl-amonio (TBAPF<sub>6</sub>) 0,1 M en DMSO como electrolito soporte. Se empleó un alambre de plata como electrodo de pseudo-referencia y uno de Au como auxiliar.



**Fig. 27** VC para electrodo de Au desnudo en TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M en DMSO, 100 mV/s.



**Fig. 28** Voltamperograma de desorción de **1** en TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M en DMSO, 100 mV/s.



**Fig. 29** Voltamperograma de desorción de **2** en TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M en DMSO, 100 mV/s.

Como se puede observar mediante la comparación de las figuras 27, 28 y 29, los picos de reducción del enlace Au-S en las figuras 28 y 29 desaparecen en el segundo barrido, esto significa que las monocapas fueron removidas completamente durante el primer ciclo.

Los recubrimientos estimados a partir del área bajo el pico de desorción fueron de  $2,427 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> para **1** y  $4,192 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> para **2**, lo cual representa el 30% y

52% respectivamente del recubrimiento máximo esperado para una monocapa perfectamente empacada<sup>92</sup>.

## 2. Incorporación covalente de dendrímeros PAMAM a las MAE's.

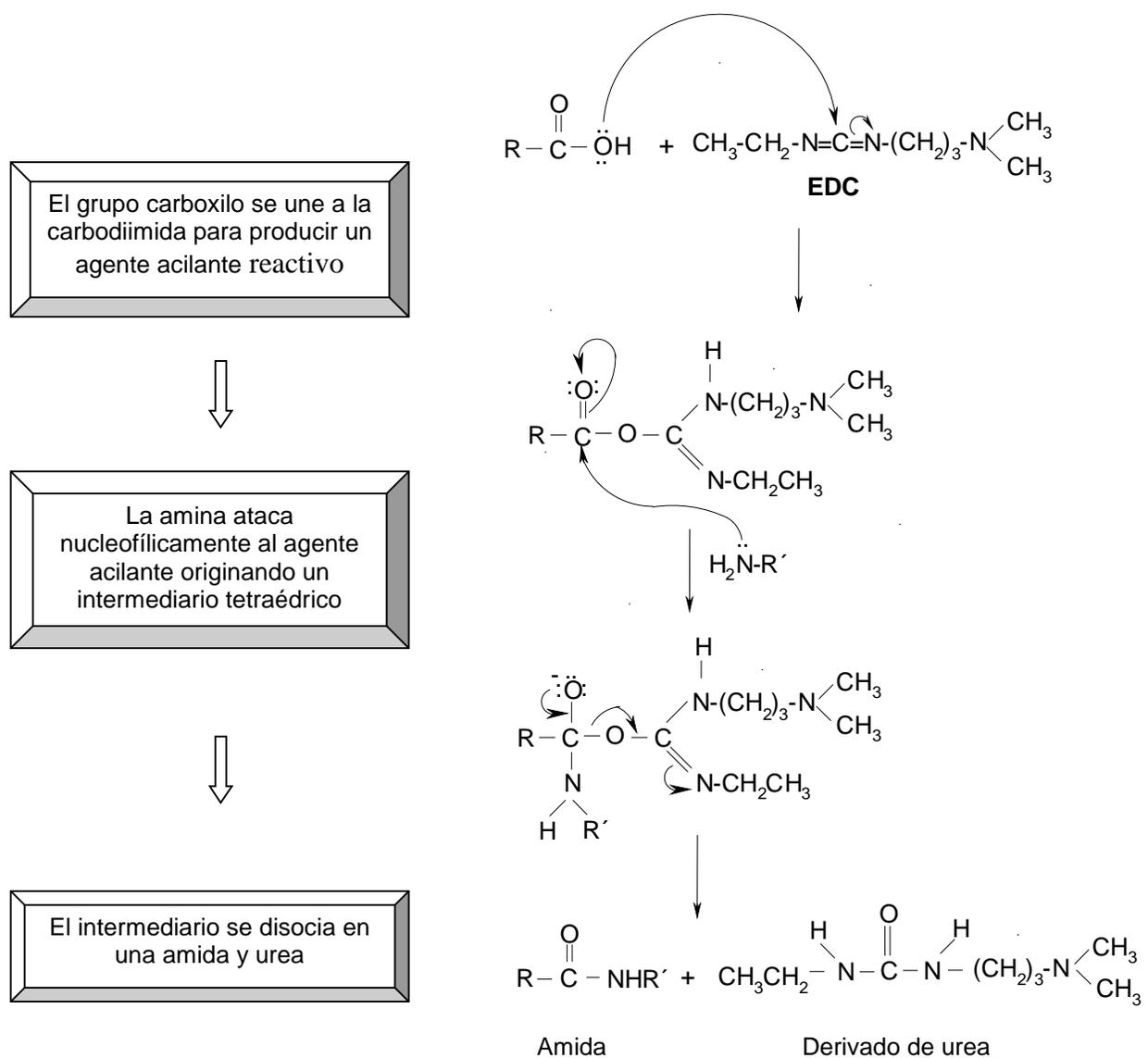
El anclaje covalente de dendrímeros sobre monocapas autoensambladas de tioles se lleva a cabo mediante la inmersión de los electrodos previamente modificados con MAE'S en una disolución de las macromoléculas en presencia de clorhidrato de 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida (**EDC**)<sup>6,37,44</sup>, que ataca los grupos carboxilo para formar el enlace peptídico entre tioles y dendrímeros. La unión de estos compuestos es similar a la preparación de enlaces peptídicos en las proteínas, ya que éstas se obtienen al enlazar el grupo carboxilo de un aminoácido con el grupo amino de otro<sup>46</sup>, por ello, para nuestros electrodos modificados, si se tiene una MAE de tiol carboxilado, se usará un dendrímero aminado y viceversa.

Los electrodos modificados con **1** fueron expuestos a una disolución etanólica 20  $\mu\text{M}$  de **3** + 0,25 mM de **EDC** y aquellos que contenían **2** fueron puestos dentro de una disolución 0,25 mM de **EDC**, durante 4 horas, con el objetivo de permitir que los grupos carboxilo fueran atacados, para después colocarlos en la disolución 20  $\mu\text{M}$  de **4** (ver estructura molecular en el anexo E). El tiempo de inmersión en las soluciones de dendrímeros fue de 12 horas.

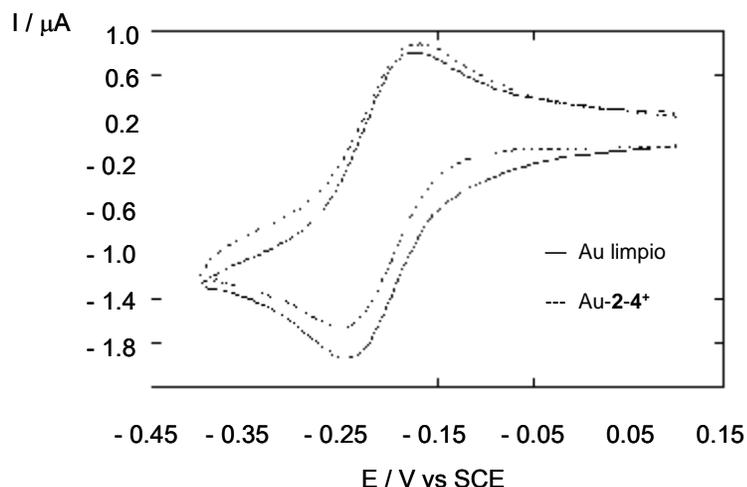
En la figura 30 se muestran las etapas de reacción en la formación de enlaces covalentes entre los grupos carboxilo y amino<sup>93</sup>.

Para observar el efecto que ejerce la presencia del dendrímero en la interfase, se estudió la respuesta voltamperométrica del par reversible  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  en electrodo de oro desnudo y modificado.

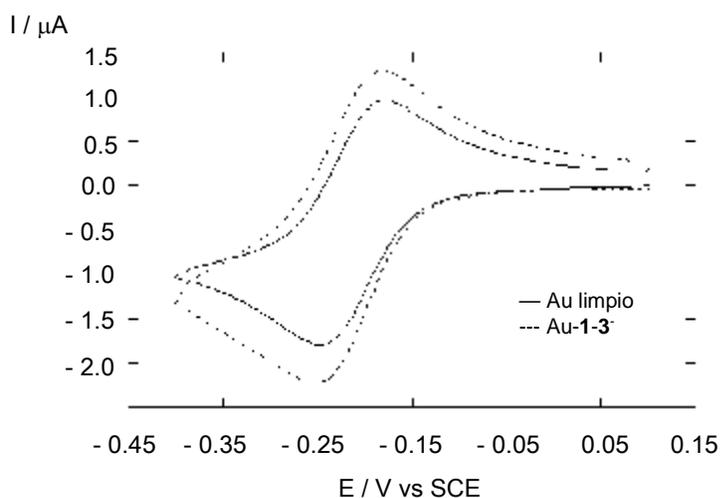
Las voltamperometrías fueron realizadas en la celda electroquímica con  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  0,5 mM en buffer de fosfatos con fuerza iónica de 0,1 y pH 7, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.



**Fig. 30** Mecanismo de formación del enlace amido entre grupos carboxilo y grupos amino.



**Fig. 31** Respuesta voltamperométrica del par  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , en Au desnudo y Au modificado con tiol carboxilado y dendrímero aminado.



**Fig. 32** Respuesta voltamperométrica del par  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , en Au desnudo y Au modificado con tiol aminado y dendrímero carboxilado.

Los electrodos modificados con **4** presentaron corrientes menores que los de Au sin modificar (fig. 31), en tanto que los modificados con **3** mostraron corrientes mayores (fig 32). Este comportamiento se debe a que en un medio neutro, los grupos amino de **4** se encuentran protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ), ejerciendo interacciones de repulsión sobre los iones  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  por poseer la misma carga, en tanto que los grupos carboxilo de **3** se deprotonan ( $-\text{COO}^-$ ) y atraen los iones del par reversible por poseer cargas contrarias; esto produce una mayor concentración de esta especie sobre la superficie del electrodo y como consecuencia incrementa la corriente catódica.

A partir de las cargas involucradas durante el barrido catódico, estimamos que los dendrímeros carboxilados preconcentran  $0,59 \times 10^{-11}$  moles de la especie electroactiva, mientras que los dendrímeros aminados repelen  $0,72 \times 10^{-11}$  moles.

La interacción por cargas entre especies, como los fenómenos que observamos en estos electrodos modificados, es estudiada en una rama de la ciencia que se conoce como Química Supramolecular, que se enfoca al análisis de los enlaces no covalentes.

### 3. Electroformación de Ni-ciclam sobre la superficie modificada.

Este último paso se realizó de la misma manera que en la sección 2.2.1, sobre los electrodos modificados con MAE's y dendrímeros.

La forma de los voltamperogramas es idéntica a la mostrada para la electroformación de Ni-ciclam sobre Au desnudo (sec. 2.2.1).

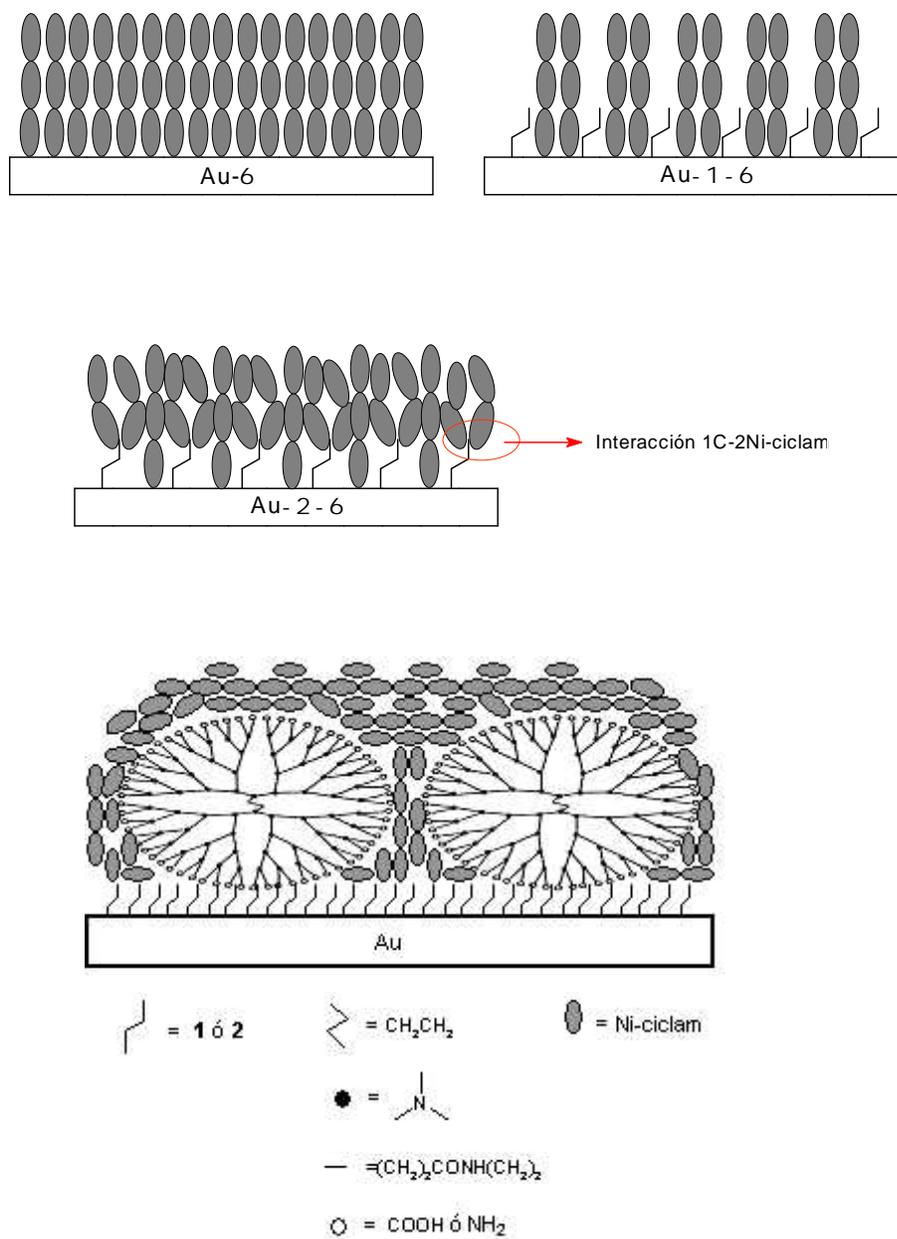
Los recubrimientos de Ni-ciclam en los diferentes electrodos se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4. Recubrimientos de Ni-ciclam en la modificación sobre MAE's y dendrímeros.

Interfase	$\chi_{\text{Ni-ciclam}} / \text{mol-cm}^{-2}$
Au-6	$8,0 \times 10^{-9}$
Au-1-6	$6,7 \times 10^{-9}$
Au-2-6	$6,4 \times 10^{-9}$
Au-1-3-6	$6,8 \times 10^{-9}$
Au-2-4-6	$6,0 \times 10^{-9}$

Los recubrimientos calculados para Au desnudo son mayores que aquellos obtenidos para los electrodos modificados, lo cual se puede explicar asumiendo que algunos sitios superficiales se encuentran recubiertos con tioles y dendrímeros, lo que impide la electroformación del Ni-ciclam en esas zonas.

Sin embargo, los recubrimientos en los electrodos modificados sólo con tioles son muy parecidos a los de aquellos modificados también con dendrímeros. Esta similitud parece deberse a que la cantidad de tioles adsorbidos sobre la superficie es baja (30% para **1** y 52% para **2**), lo cual sugiere que la cantidad de material dendrítico enlazado covalentemente a los tioles no es lo suficientemente alta como para experimentar un bloqueo mayor en la inmovilización del macrociclo sobre la superficie.



**Fig. 33** Posible conformación superficial de los distintos electrodos preparados.

## CAPÍTULO III

---

# APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

## CAPÍTULO III

### APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

Para observar la influencia que ejerce la modificación de los electrodos de Au bajo estudio sobre sus propiedades de electrocatálisis, se realizaron pruebas de electrooxidación de una familia de alcoholes alifáticos, éstos fueron: 2-propanol, etanol y metanol.

Para tal efecto, se realizaron voltamperometrías cíclicas en NaOH 0,1 M para adiciones sucesivas de cada alcohol en los diferentes electrodos y se construyeron curvas de corriente electrocatalítica contra concentración; éstas fueron de 0,1 a 0,8 M. La velocidad de barrido fue de 100 mV/s, a 298 K.

#### 3.1 Electro-oxidación de 2-propanol

Un buen electrocatalizador para la oxidación completa de un alcohol es aquel que proporcione sitios para la disociación de enlaces C-C y C-H, y sitios para la formación de enlaces C-O a bajos potenciales, con la consecuente oxidación hasta CO<sub>2</sub>. Así, se requiere para esto la presencia de moléculas oxigenadas, que pueden provenir del electrolito acuoso o de la formación de óxidos superficiales.

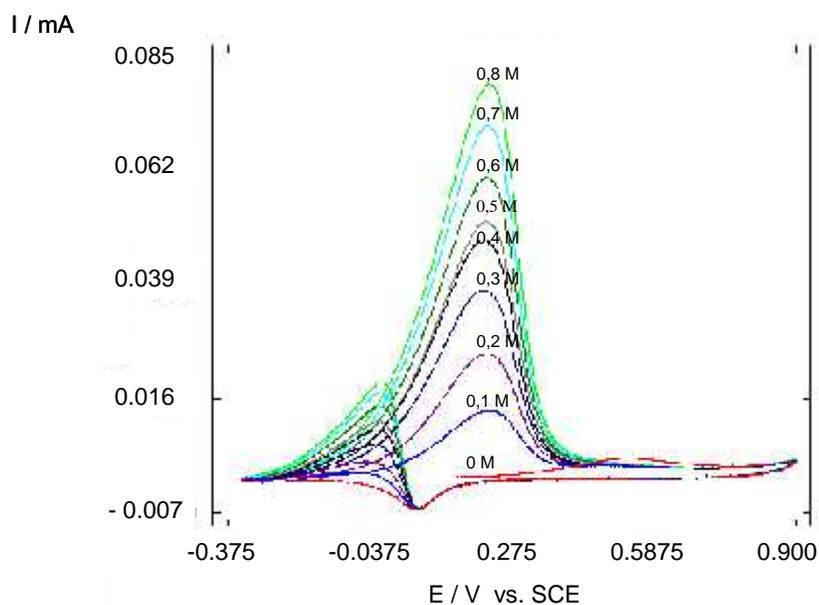
En el caso de los electrodos de platino, los óxidos como Pt-OH, Pt-(OH)<sub>2</sub> y PtO pueden ser clasificados como especies activas, mientras que los óxidos de platino en estados de oxidación más altos, como Pt(OH)<sub>3</sub> y PtO<sub>2</sub> contaminan la reacción<sup>94</sup>. Por tal motivo, se ha incrementado el estudio de platino y sus aleaciones, con rutenio por ejemplo, en la oxidación de diferentes alcoholes.

El 2-propanol es un alcohol secundario, de modo que al ser oxidado se obtiene una cetona, y no un ácido o un aldehído como el caso de los alcoholes primarios.

Los macrociclos de metales de transición como cobalto, hierro y níquel presentan una buena alternativa para la oxidación de alcoholes, y en el presente trabajo, tratamos de combinar sus propiedades electrocatalíticas con el uso de moléculas dendríticas explotando las propiedades supramoleculares de estas últimas para promover reacciones de oxidación en mayor grado.

### 3.1.1 Au desnudo

La figura 34 muestra el comportamiento de los electrodos de Au desnudo frente a la electro-oxidación de 2-propanol.



**Fig. 34** Electro-oxidación de 2-propanol (2-PrOH) en NaOH 0,1 M sobre electrodo de Au desnudo.

En ausencia del alcohol, sólo aparece un pico de oxidación alrededor de 0,5 V, que corresponde a la formación de óxidos superficiales y su correspondiente reducción cerca de 0,1 V<sup>55</sup>.

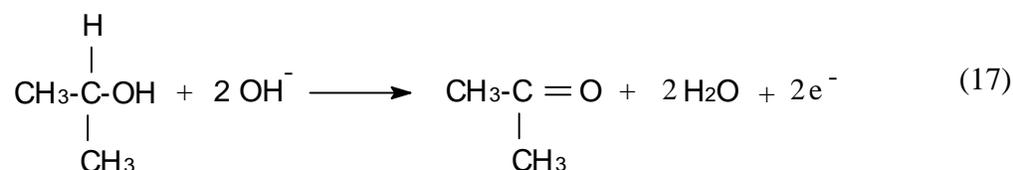
Cuando se agrega el alcohol, aparece entonces un pico aproximadamente a 0,15 V durante el barrido anódico, el cual aumenta con la concentración del alcohol, lo que indica que se está llevando a cabo la oxidación del mismo. Durante el barrido inverso se observa nuevamente un pico en la región de corrientes positivas, de menor intensidad que el primero. Esta segunda señal también es característica de la oxidación de alcoholes alifáticos, y corresponde a la oxidación de nuevas moléculas del alcohol que se han adsorbido sobre la superficie<sup>50,62</sup>. La existencia de este fenómeno se explica porque en el barrido de ida se promueve la adsorción y oxidación al mismo tiempo del alcohol a un potencial determinado, al terminarse la cantidad de alcohol adsorbida sobre la superficie y continuar el barrido, ya no hay más moléculas que oxidar, hasta que en el barrido inverso, se alcanza nuevamente un potencial al cual nuevas moléculas son adsorbidas y oxidadas. Es evidente que a la superficie le cuesta más trabajo adsorber estas nuevas moléculas durante el barrido catódico, ya que el

pico se encuentra desplazado hacia valores más negativos con respecto a la primera señal.

La necesidad de un potencial específico para que se lleve a cabo el proceso descrito podría sugerir que se requiere una orientación determinada del alcohol para que pueda ser adsorbido en la superficie y después oxidado.

Es bastante claro por lo tanto, que la adsorción del alcohol sobre la superficie del electrodo es un paso fundamental en este proceso.

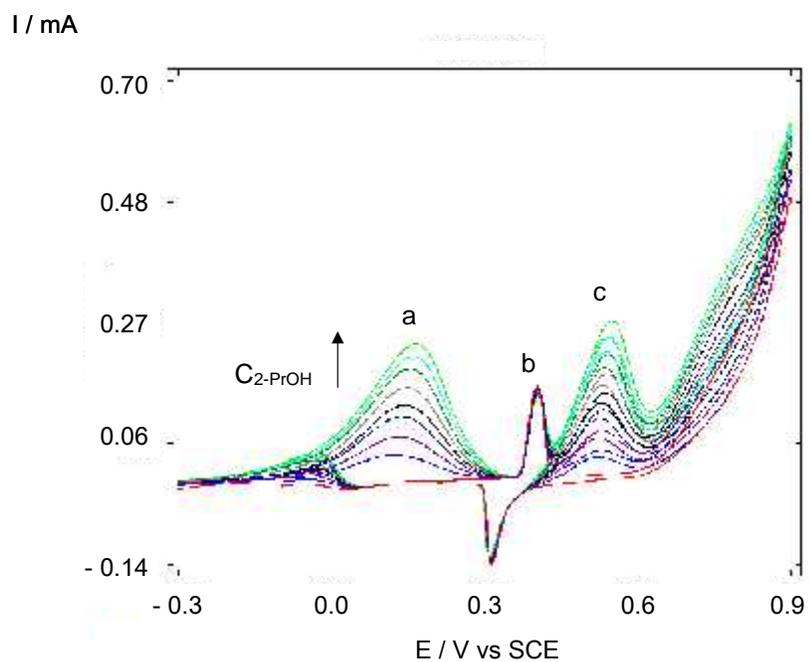
Ya que el 2-propanol es un alcohol secundario, su oxidación debe producir una cetona<sup>95</sup>, es decir, propanona, de acuerdo a la siguiente reacción:



### 3.1.2 Au modificado con Ni-ciclam (Interfase Au-6)

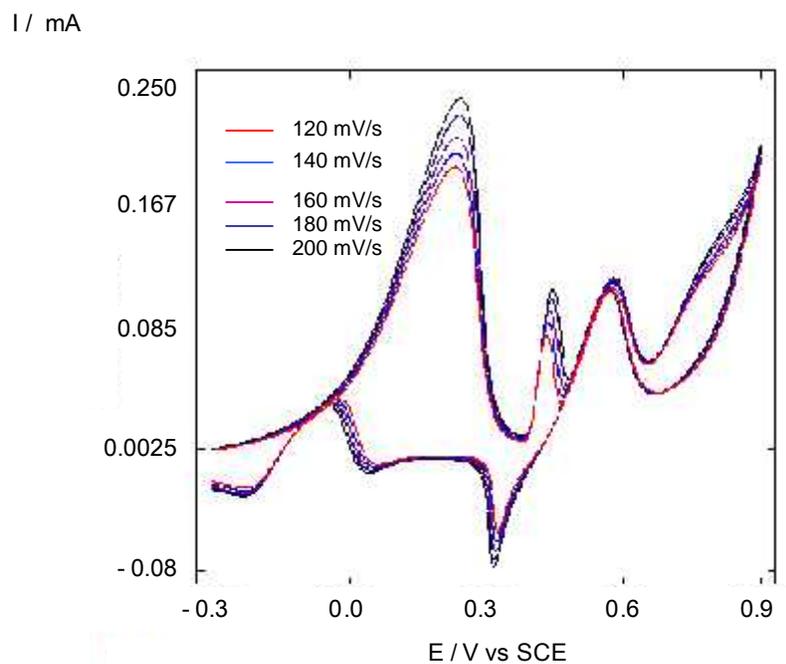
Como era de esperarse, al efectuar la oxidación del 2-propanol sobre el electrodo de Au modificado con Ni-ciclam, se encontraron diferencias con respecto al mismo proceso sobre Au desnudo, tal como lo muestra la figura 35.

Al igual que el electrodo de Au, en el electrodo modificado aparece la señal de oxidación del alcohol a 0,15 V (pico a). Además, ahora dicha señal es seguida por el pico de oxidación de Ni(II) a Ni(III) de la película de Ni-ciclam (pico b) y posteriormente surge una nueva corriente anódica cercana a 0,55 V (pico c), con su respectivo pico de oxidación en el barrido inverso.



**Fig. 35** Electro-oxidación de 2-propanol en la interfase Au-6. Concentraciones de 2-propanol (2-PrOH): 0,1 M - 0,8 M.

La figura 36 muestra el comportamiento del sistema en la oxidación de 2-propanol a diferentes velocidades de barrido.



**Fig. 36** VC para la oxidación de 2-propanol 0,8 M en electrodo de Au-6 a diferentes velocidades de barrido.

A medida que la velocidad de barrido aumenta, se incrementa la corriente de pico asociada a la oxidación del alcohol, mientras que la señal observada a 0,55 V se mantiene prácticamente constante. En otras palabras, la carga correspondiente a este último pico se transfiere en forma lenta, lo cual significa que es más difícil la reacción.

A continuación abordaremos los elementos que nos permiten sugerir un proceso asociado a esta última señal de oxidación.

La oxidación de alcoholes y aldehídos se lleva a cabo mediante la abstracción de los hidrógenos unidos al grupo C=O en estas moléculas. En el caso de las cetonas, éstas no poseen hidrógenos en el grupo carbonílico, es por esto que su oxidación es bastante difícil, y para ello se requiere un oxidante muy fuerte, de modo que éste actúa en forma destructiva, rompiendo los enlaces C-C si la molécula contiene un grupo  $\alpha$ -alquilo<sup>95,96,97</sup>.

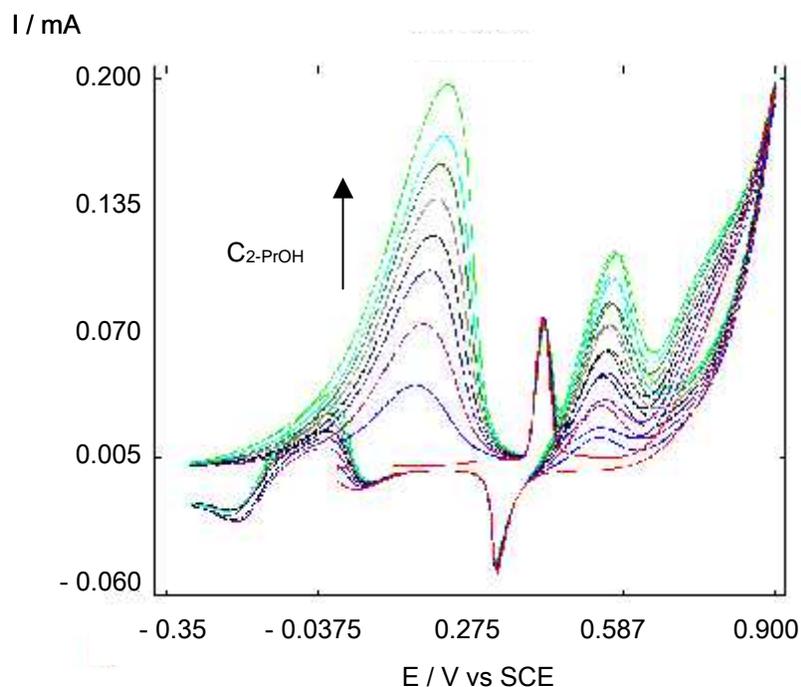
Con base en esto, el Ni-ciclám, considerado un buen electrocatalizador para la oxidación electroquímica de algunos compuestos orgánicos, podría realizar la tarea de oxidar la propanona y pensamos que la señal que aparece a 0,55 V corresponde a este proceso.

Esto concuerda con los resultados obtenidos, ya que la dificultad de oxidar la propanona está en relación con nuestra suposición de que dicha reacción es un proceso lento.

Las magnitudes de los picos redox del Ni-ciclám, tanto en corriente como en potencial se mantienen constantes, esto sugiere que la película, a pesar de intervenir en el proceso de oxidación, se mantiene íntegra, de modo que es bastante estable.

### 3.1.3 Au modificado con dendrímeros PAMAM y Ni-ciclám

En la figura 37 se muestra la respuesta de oxidación de 2-propanol sobre electrodos modificados con dendrímeros PAMAM-OH y Ni-ciclám.



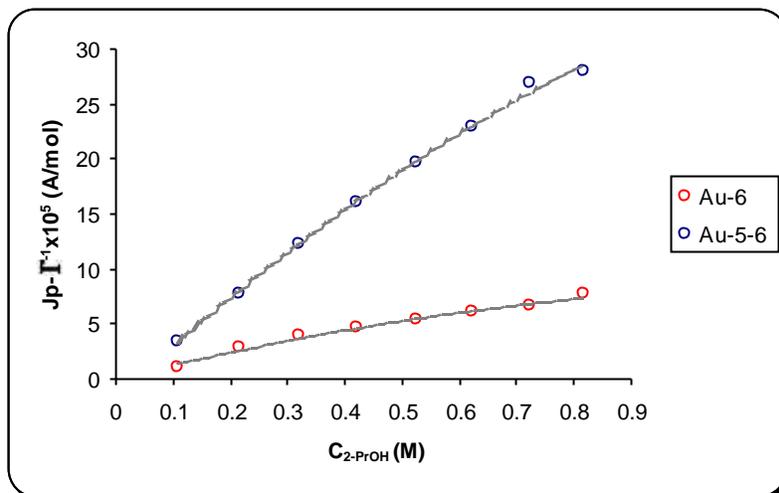
**Fig. 37** Oxidación electrocatalítica de 2-propanol (0,1 a 0,8 M) en Au-5-6.

La respuesta en términos de potencial para todos los electrodos preparados de distinta manera y sin electroformar Ni-ciclám, son similares a la observada para Au desnudo, mientras que cuando se tiene la presencia de Ni-ciclám, el comportamiento es parecido al de Au modificado sólo con Ni-ciclám.

A partir de estos resultados, se calcularon las corrientes obtenidas en el tercer pico de oxidación que aparece en los voltamperogramas, el cual corresponde a la oxidación de los productos de la reacción del 2-propanol. Es importante aclarar que se tomará en cuenta esta señal para poder observar las diferencias entre los electrodos que sólo contienen Ni-ciclám con aquellos que fueron modificados además con tioles, dendrímeros, o la combinación de ambos, con el objeto de establecer si el proceso de oxidación es mejorado con la presencia de estas especies, ya que de ser así, se probaría nuestra hipótesis de que ejercen un efecto complementario con la película del macrociclo.

Las corrientes se normalizaron con respecto al recubrimiento de Ni-ciclám para luego construir gráficas contra concentración del alcohol.

a) Electrodo modificado en medio semi-orgánico (Modificación progresiva)



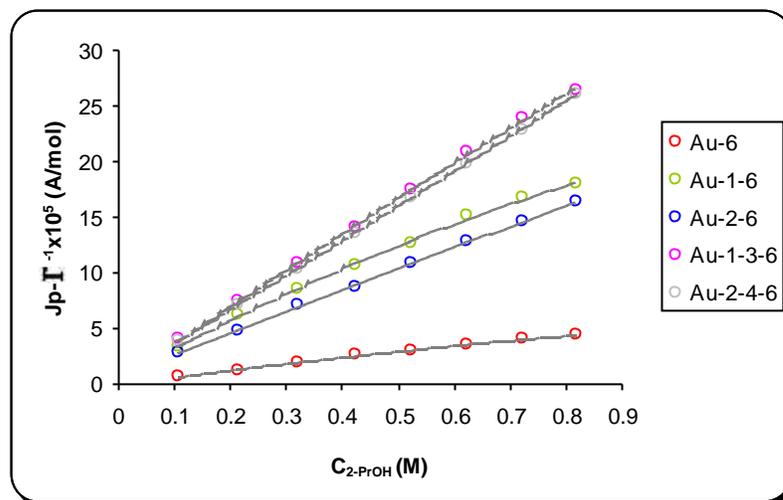
**Fig. 38** Curvas de calibración para la oxidación de 2-propanol sobre Au/Ni-ciclám (Au-6) y Au/Dendrímtero PAMAM(OH)/Ni-ciclám (Au-5-6).

Las curvas ajustan bastante bien a una línea recta, ya que el valor del factor de correlación es 0,9754 para Au-6 y 0,9915 para Au-5-6, lo cual indica que no existe pasivación de la superficie.

En la figura 38 se puede observar que la presencia del dendrímtero ejerce un efecto de preconcentración del alcohol sobre la superficie, ya que se obtienen mayores corrientes que aquellos electrodos que sólo están modificados con Ni-ciclám (el valor de la pendiente de la línea recta para el primer caso es de 35,6 A-mol<sup>-1</sup>/M, aproximadamente cuatro veces mayor que en el electrodo Au-6, cuya pendiente es 8,44 A-mol<sup>-1</sup>/M).

b) Electrodo modificado con MAE's de tioles, dendrímteros y Ni-ciclám

Para este tipo de modificación, nuevamente los electrodos modificados con dendrímteros son los que ofrecen mayor respuesta hacia la oxidación de los productos de la primera reacción, es decir, la oxidación de propanona, siendo los electrodos modificados sólo con Ni-ciclám los que proporcionan menores corrientes.



**Fig. 39** Curvas de calibración para la oxidación de 2-propanol sobre Au/Ni-ciclam (Au-6), Au/Tiol/Ni-ciclam (Au-1-6 y Au-2-6) y Au/Tiol/Dendrímtero/Ni-ciclam (Au-1-3-6 y Au-2-4-6).

Los electrodos modificados sólo con tioles y Ni-ciclam, ejercen también un efecto de preconcentración del alcohol, dando como resultado un incremento en la corriente, en comparación con los electrodos modificados sólo con Ni-ciclam. Este fenómeno de preconcentración puede ser consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno entre los tioles y el alcohol, debido a que cada uno de ellos contiene hidrógenos unidos a un elemento muy electronegativo, nitrógeno u oxígeno en los primeros y oxígeno en los segundos. La presencia de estos elementos le confiere por tanto un carácter dipolar a las moléculas tioladas: cuando se trata de tioles aminados, los hidrógenos quedan parcialmente positivos y esto hace que atraigan a los oxígenos de los alcoholes; en los tioles carboxilados, los oxígenos atraen a los hidrógenos del alcohol. Sin embargo, su efecto no es tan marcado como el de los dendrímeros, ya que éstos poseen un gran número de grupos funcionales que atraen una mayor cantidad de moléculas de alcohol.

Así, los resultados presentados muestran que los dendrímeros efectivamente ejercen una influencia positiva, en la oxidación electrocatalítica de los productos de la primera reacción.

### 3.2 Electro-oxidación de etanol

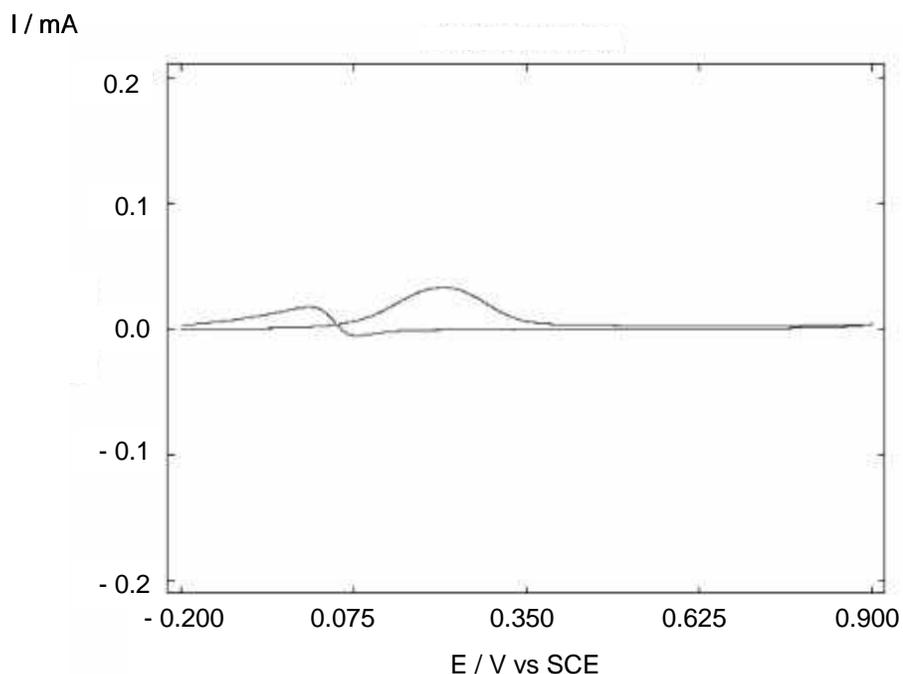
En la oxidación electroquímica de etanol sobre electrodos de platino se ha identificado  $\text{CO}_2$ , acetaldehído y ácido acético como productos de reacción. De esta manera, en medio alcalino, existe un mecanismo en dos pasos debido a la producción de intermediarios reactivos que provienen de la deshidrogenación del alcohol y a la generación de especies parcialmente oxidadas, independientemente del tipo de alcohol<sup>98</sup>.

Las superficies de Au son consideradas como electrocatalizadores pobres en la oxidación de alcoholes en medios ácidos, sin embargo, en medios básicos su desempeño mejora considerablemente, pues está demostrado que estas reacciones ocurren cuando la superficie de Au está parcialmente recubierta por óxidos de Au. Además, en estos electrodos no sucede la formación de especies tales como CO que envenenen la superficie.

Se ha comprobado que la oxidación de etanol sobre Au procede mediante la transferencia de 4 electrones, dando ácido acético como producto principal y, después de varias horas de electrólisis, algunas trazas de carbonatos<sup>57</sup>.

### 3.2.1 Au desnudo

En la figura 40 se presenta el voltamperograma de oxidación de etanol en electrodo de Au sin modificar.



**Fig. 40** VC para la electro-oxidación de etanol 0,1 M en Au desnudo.

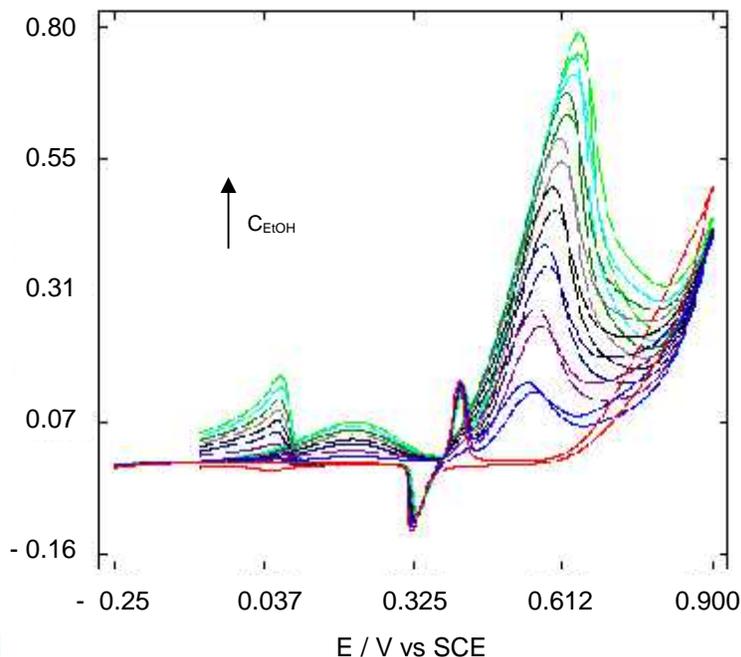
La forma de los voltamperogramas para la reacción de este alcohol es similar a la del 2-propanol con el pico de oxidación a  $\sim 0,2$  V, pero en este caso, la señal posee una forma menos afilada. Esto indica que la oxidación de etanol en la superficie de Au es más difícil que para el propanol, lo cual podría deberse a un efecto en el tamaño de la molécula; esto quedará pendiente a discusión para el siguiente subcapítulo (sec. 3.3).

### 3.2.2 Au modificado con Ni-ciclam (Interfase Au-6)

Los voltamperogramas obtenidos en estas superficies se muestran en la figura 41.

Al igual que para 2-propanol, aparecen dos regiones de oxidación, una a  $\sim 200$  mV y la otra alrededor de 570 mV, pero aquí el pico de la primera región es notablemente más pequeño que el de la segunda.

I / mA



**Fig. 41** Electro-oxidación de etanol en Au-6. Concentraciones de etanol: 0,1 M - 0,8 M.

Podemos sugerir entonces, que el etanol se oxida a 0,2 V dando como producto ácido acético mediante la siguiente reacción:

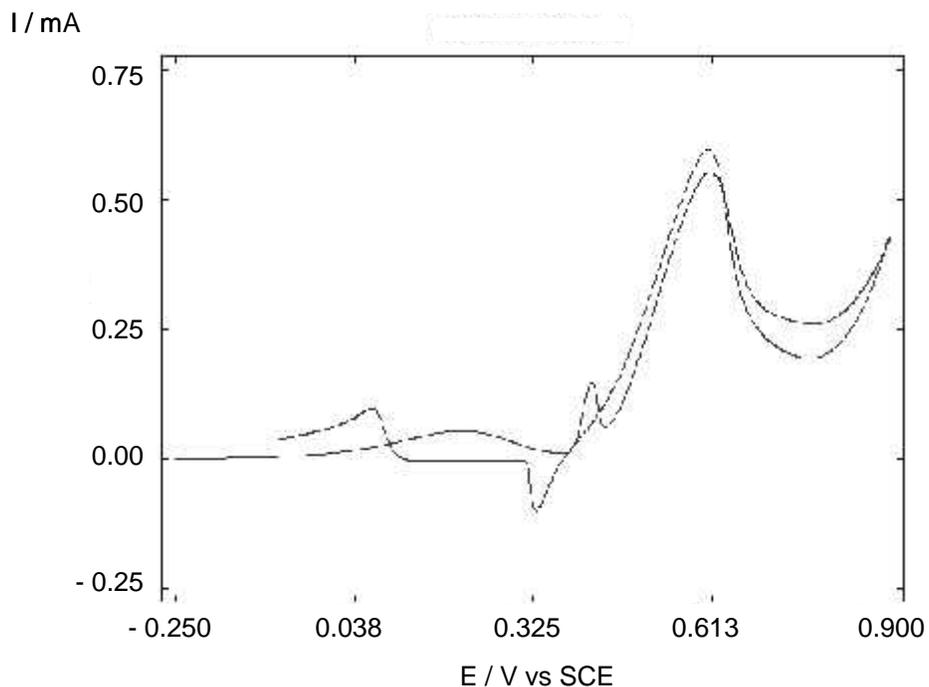


Después, el Ni-ciclam cataliza la oxidación del ácido acético a un potencial cercano a 600 mV, dando como producto  $\text{CO}_2$ .

Aquí observamos que la oxidación del ácido acético se lleva a cabo en mayor extensión que la del etanol, lo cual es una consecuencia de la alta actividad electrocatalítica del Ni-ciclam<sup>66,69</sup>.

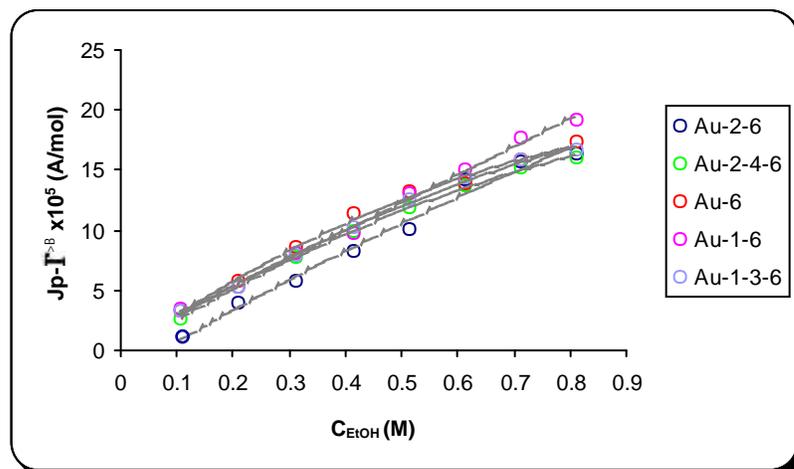
### 3.2.3 Au modificado con MAE's de tioles, dendrímeros y Ni-ciclam

Tal como se observa en la figura 42, la respuesta de estos electrodos hacia la oxidación de etanol es la misma que la de aquellos modificados sólo con Ni-ciclam, es decir, presentan un primer pico, que corresponde a la oxidación de etanol, el segundo es la oxidación de Ni(II) y el tercero podría ser la oxidación de los productos de la reacción en el primer pico.



**Fig. 42** Electro-oxidación de etanol 0,5 M en la interfase Au-2-4-6.

A partir de los datos experimentales se trazaron las curvas correspondientes de dependencia de corriente electrocatalítica del tercer pico de oxidación con la concentración de etanol, las cuales se presentan a continuación.



**Fig. 43** Curvas de calibración para la oxidación de etanol en electrodos de Au/Ni-ciclám (Au-6), Au/Tiol/Ni-ciclám (Au-1-6 y Au-2-6) y Au/Tiol/Dendrímtero/Ni-ciclám (Au-1-3-6 y Au-2-4-6).

La figura 43 muestra que no hay efectos marcados en la electro-oxidación de ácido acético sobre los distintos electrodos, lo que nos hace pensar que en esta región sólo la película de Ni-ciclám es determinante en la reacción. Debido a esto, se realizó un experimento independiente para observar la solubilidad del dendrímero en este alcohol, por lo que tratamos de diluir 20  $\mu\text{L}$  de dendrímero PAMAM con 64 grupos carboxilo en 3 mL de etanol, y se observó que inmediatamente se forma un precipitado. Con este resultado podemos sugerir que la falta de participación de los dendrímeros, en el proceso de oxidación, es consecuencia de que no existe compatibilidad con el etanol.

### 3.3 Electro-oxidación de metanol

Habíamos mencionado ya que el metanol es el alcohol más estudiado para su uso en celdas de combustible conocidas como DMFC (por su siglas en inglés, Direct Methanol Fuel Cells)<sup>50</sup>.

Es posible oxidar metanol hasta  $\text{CO}_2$  mediante el uso de electrodos bimetálicos o multimetálicos basados en Pt, tal es el caso de las superficies Pt-Ru, en los que el platino promueve la disociación del metanol y el rutenio permite la adsorción de especies oxigenadas (OH) a potenciales bajos. Para efectos de optimización de la reacción, un tercer metal podría ser utilizado. Éste debe ser capaz de evitar o disminuir la formación de especies CO adsorbidas, e incrementar la cantidad de (OH $\cdot$ ) adsorbidos<sup>51</sup>.

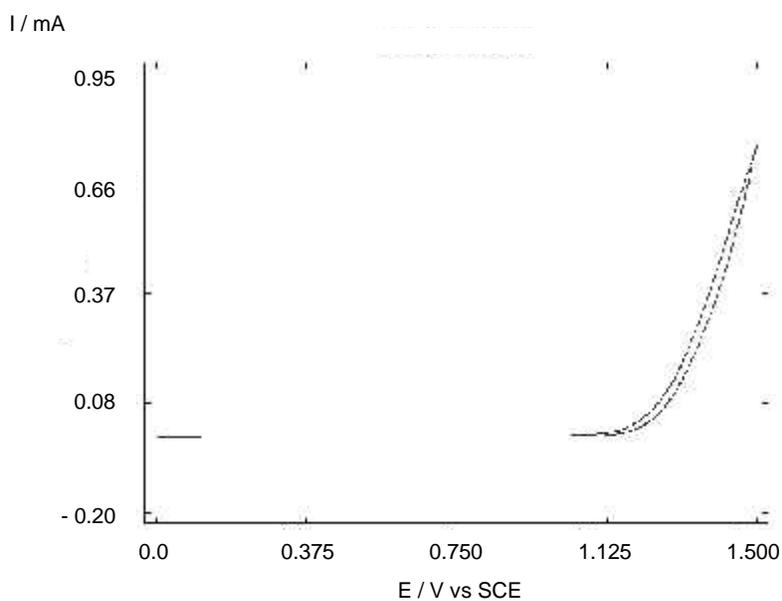
Por otra parte, se ha encontrado que los productos de la oxidación de metanol en electrodos de Au en medio alcalino pueden ser formaldehídos, formiatos o carbonatos, dependiendo de si la reacción se verifica vía 2, 4 ó 6 electrones, respectivamente. Borkowska y col. demostraron que la reacción se realiza mediante la transferencia de 4 electrones para dar formiatos<sup>55</sup>.

Para el caso de los electrodos de Au modificados con Ni-ciclám, la electrocatálisis de la oxidación de metanol se lleva a cabo con la producción de ácido fórmico<sup>69</sup>.

En esta parte, podremos observar que existen diferencias notables en la oxidación electroquímica de metanol, en comparación con el etanol y el 2-propanol, y trataremos de explicar su comportamiento.

### 3.3.1 Au desnudo

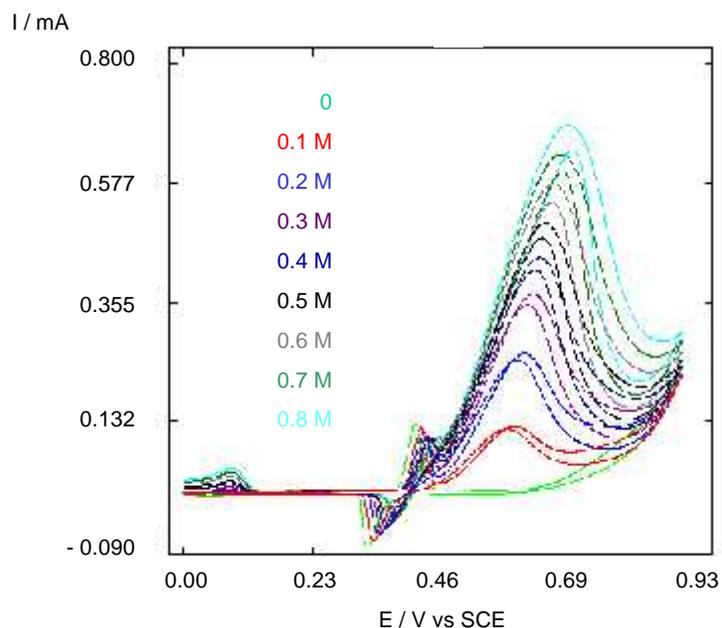
En la figura 44 se presenta el voltamperograma realizado en presencia de metanol en medio básico (pH 12), sobre un electrodo de Au limpio.



**Fig. 44** VC para electrodo de Au en NaOH 0,1 M + MeOH 0,4 M, 100 mV/s.

Esta voltamperometría fue repetida para varios potenciales de inversión, que fueron impuestos en aumentos de 100 mV desde 0,9 hasta 1,5 V. Aún con el potencial de inversión alto (1,5 V), no se observó la oxidación del metanol.

### 3.3.2 Au modificado con Ni-ciclam (Interfase Au-6)



**Fig. 45** Oxidación electrocatalítica de metanol en Au-6 a diferentes concentraciones.

Con la presencia de la película de Ni-ciclam sobre la superficie de Au, se lleva a cabo la electrocatalisis de la oxidación de metanol, a aproximadamente 0,6 V y la corriente de pico aumenta con la concentración del alcohol. El potencial de pico se desplaza ligeramente hacia valores más positivos, lo cual significa que se necesita mayor energía para que la reacción se lleve a cabo conforme aumenta la cantidad de metanol en la disolución, debido a que los sitios electrocatalíticos van siendo ocupados por el alcohol y la difusión de los productos hacia el seno de la disolución es más lenta.

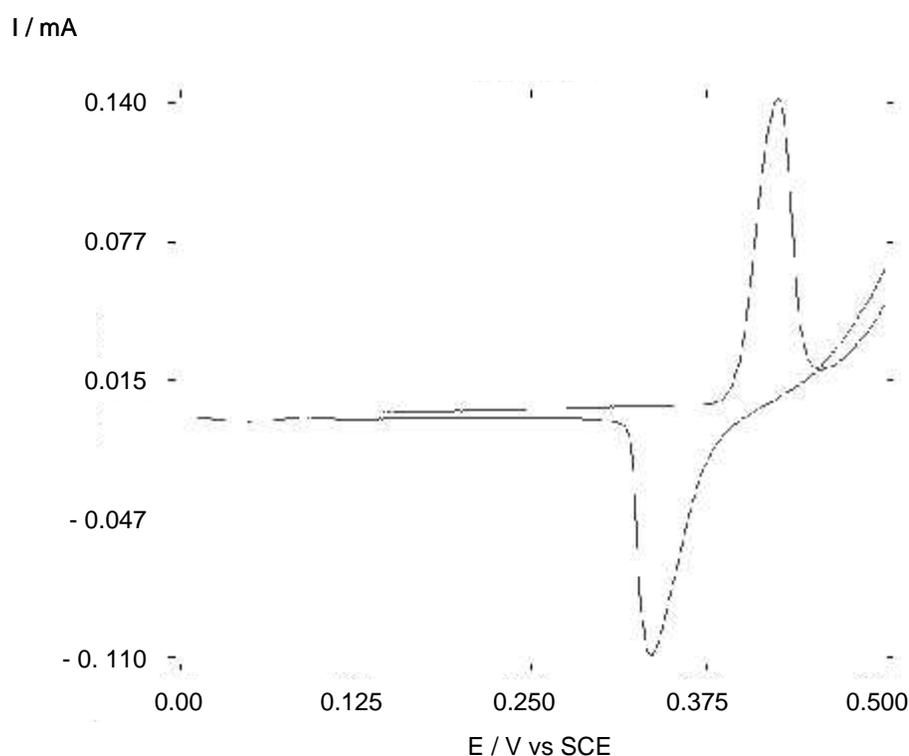
Por otro lado, las corrientes de los picos redox pertenecientes al Ni-ciclam van en decremento, y esto se debe a que cada vez que se lleva a cabo la oxidación del alcohol, los sitios de la película electrocatalítica en los cuales se realiza van quedando “ocupados” por los productos o por el metanol que no haya reaccionado, por lo que se podría hablar de un efecto de pasivación de la película, a diferencia de los casos de etanol y 2-propanol, donde no se observa este fenómeno. Además, sus potenciales también se desplazan ligeramente hacia valores más positivos.

Para saber si este efecto ejerce una influencia en el electrodo de tal manera que ya no pueda ser utilizado nuevamente debido a que los sitios electrocatalíticos han sido bloqueados, se dejó el electrodo sumergido en una disolución de NaOH 0,1 M durante 30 minutos y posteriormente se llevó a cabo una voltamperometría cíclica en ausencia

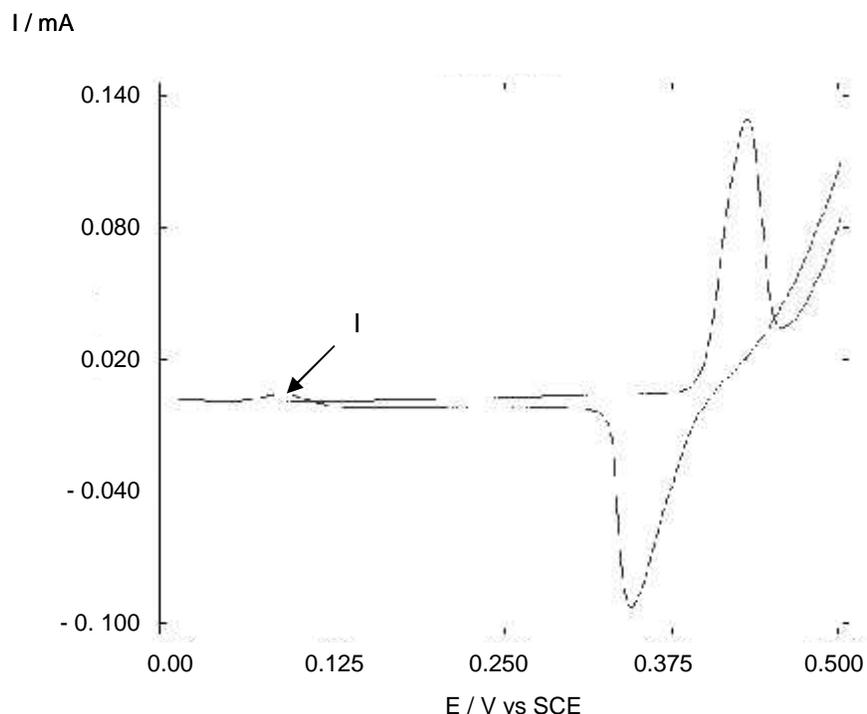
de metanol, el resultado fue que la magnitud de la corriente obtenida en los picos de oxidación y reducción de la película de Ni-ciclám es prácticamente la misma que se obtuvo antes de haber realizado la oxidación del metanol, es decir, su propiedad electrocatalítica se reestablece completamente. Entonces podemos sugerir que se trata de una “pasivación reversible” y por lo tanto el electrodo puede seguir siendo utilizado, evitando la necesidad de preparar un nuevo electrodo modificado, lo cual es una ventaja en cuestión de tiempo y de economía.

También se puede apreciar la aparición de un pico de oxidación muy pequeño cerca de 0,1 V y que es parecido a los que aparecen en la oxidación de etanol y 2-propanol, y parecería entonces, según nuestra teoría con estos alcoholes, que se trata de la oxidación del metanol en las zonas de Au que se encuentran libres del modificador.

Sin embargo, la inspección de la figura 46 muestra que dicho pico no aparece cuando se realiza un primer barrido de potencial en sentido anódico (cuando la concentración de MeOH es 0,1 M), y es hasta casi el final del barrido en sentido catódico en un segundo ciclo que comienza a emerger (Figura 47), aunque la corriente es muy pequeña.



**Fig. 46** VC en NaOH 0,1 M + MeOH 0,1 M sobre el electrodo de Au-6.



**Fig. 47** VC en NaOH 0,1 M + MeOH 0,2 M sobre el electrodo de Au-6.

Como mencionamos anteriormente, el producto de la oxidación de metanol en películas de Ni-ciclám es ácido fórmico. Nosotros proponemos que la pequeña señal anódica observada cerca de 0,1 V corresponde a la oxidación de ácido fórmico hacia  $\text{CO}_2$ , también catalizada por el Ni-ciclám, la razón de esta hipótesis se discute a continuación.

Es posible que al realizar la oxidación del metanol, los productos y una pequeña cantidad de moléculas remanentes del alcohol queden adsorbidas sobre algunos sitios de la película de Ni-ciclám evitando que éstos sean reducidos durante el barrido inverso. Al pasar el sistema nuevamente por un potencial anódico bajo durante el barrido inverso, la polaridad de la superficie podría hacer que estas especies adsorbidas se difundan hacia el seno de la disolución, dejando libres los sitios electrocatalíticos que habían “pasivado”, y dado que éstos aún se encuentran en forma oxidada, es decir, el metal en la forma de Ni(III), pueden ahora oxidar, aún durante el barrido en sentido catódico que está por completarse, el ácido fórmico a un potencial bajo ( $\sim 0,1$  V), pero ya que los sitios de los que hablamos son pocos, la cantidad de ácido fórmico es pequeña, y por tanto, la corriente muy baja y probablemente todo el ácido fórmico es oxidado. Podríamos decir que este es un efecto de catálisis retardada.

Esta suposición coincide con el hecho de que la corriente anódica del Ni-ciclám disminuye ligeramente conforme aumenta la concentración de metanol.

Al sumar la carga en el pico de reducción del Ni-ciclám con la carga asociada al proceso de oxidación del ácido fórmico, encontramos que esta suma es constante para cada adición de metanol (27,5  $\mu\text{C}$  en promedio); además, es igual a la carga correspondiente al pico de oxidación del macrociclo. Esto es razonable, ya que los sitios pasivados de la película de Ni-ciclám que no participan en la corriente de reducción del Ni(III), lo hacen en la oxidación del ácido.

De esta manera, el proceso que sugerimos es el siguiente:

1) Durante el barrido en sentido anódico, ocurre la oxidación de los sitios de Ni-ciclám,  $n$  es el número de estos sitios



2) Adsorción de metanol sobre la película de Ni-ciclám y su oxidación, quedando una cantidad  $m$  de sitios de Ni-ciclám bloqueados por los productos (P) de la reacción



3) En el barrido en sentido inverso, los sitios no bloqueados se reducen:



4) Cuando se alcanza un potencial menos positivo, la polarización permite que los productos se orienten de tal manera que puedan ser oxidados por los sitios de Ni-ciclám que aún conservan su carga activa, es decir, Ni(III):



P es ácido fórmico (HCOOH) y P' es dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

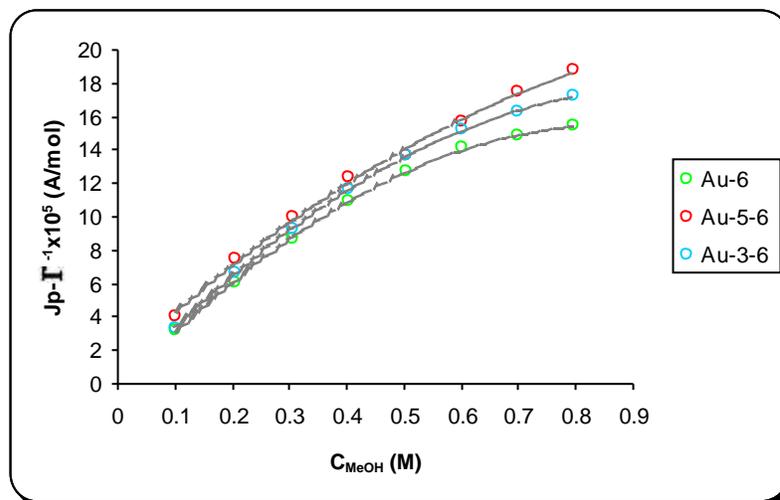
Debido a que una cantidad  $m$  de Ni-ciclám ha quedado oxidada, en el siguiente barrido anódico la corriente de oxidación de la película disminuye, y este fenómeno se repite para los ciclos sucesivos.

### 3.3.3 Au modificado con dendrímeros PAMAM y Ni-ciclam

La forma de las curvas voltamperométricas para estas interfases son iguales a las presentadas por Au modificado con Ni-ciclam.

A continuación se presentan las curvas de calibración para los diferentes electrodos.

a) Electrodos modificados en medio semi-orgánico (Modificación progresiva).



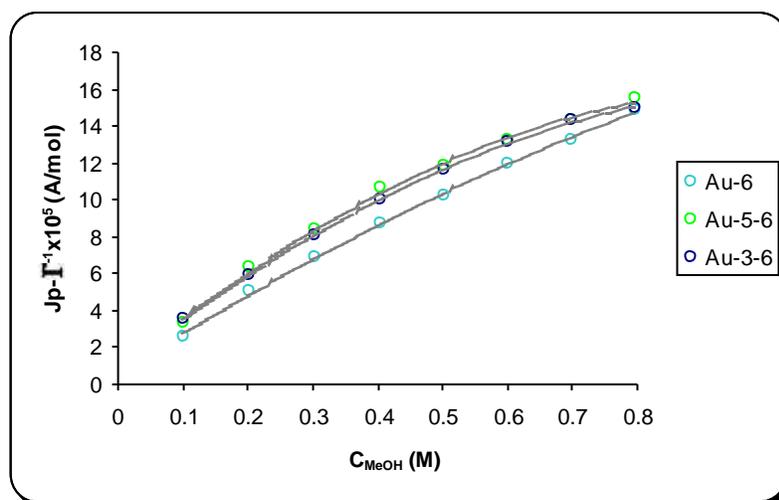
**Fig. 48** Curvas de calibración para la oxidación de metanol sobre Au/Ni-ciclam (Au-6), Au/Dendrímero PAMAM(COOH)/Ni-ciclam (Au-3-6) y Au/Dendrímero PAMAM(OH)/Ni-ciclam (Au-5-6).

En este tipo de modificación se aprecia cierta ventaja al tener el electrodo modificado previamente con dendrímeros; sin embargo, la diferencia es muy pequeña, pues los valores de corriente se encuentran dentro del mismo orden de magnitud (14-20 A/mol). El hecho de que la curva para el electrodo modificado con **5** esté ligeramente arriba de la de aquel que fue modificado con **3** puede deberse a que contiene grupos superficiales -OH, que son los que se requieren para llevar a cabo la oxidación del alcohol, y estarían más directamente disponibles que en el caso del dendrímero con grupos -COOH.

b) Electrodos modificados en forma simultánea.

En la figura 49 se observa que al igual que para la forma de modificación anterior no existe una diferencia notable entre los electrodos que se encuentran modificados con Ni-ciclam y aquellos modificados con dendrímeros además del Ni-ciclam, pero en este

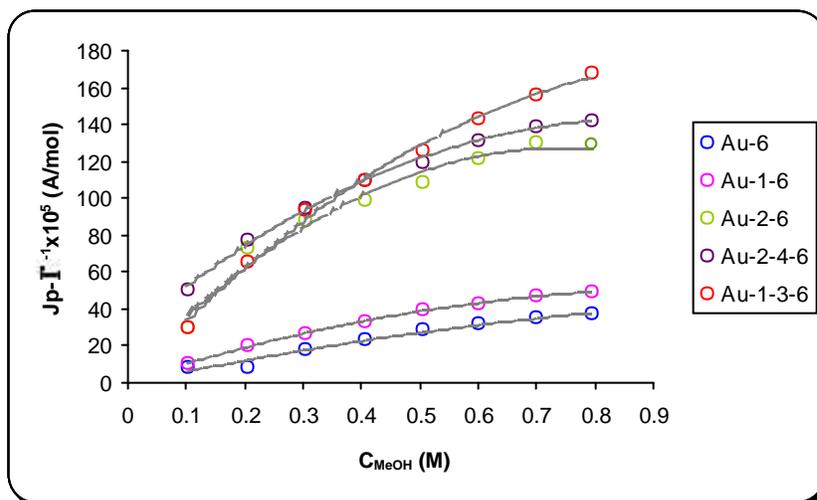
caso dicha diferencia es mucho menor. Esto podría explicarse pensando que el hecho de tener el electrodo sumergido en la mezcla de dendrímeros con Ni-ciclám y dejar reposar el sistema después de cada etapa de electroformación en realidad no da lugar a la preconcentración de dendrímeros en la superficie. Incluso podría suceder que las moléculas del macrociclo que llegan al electrodo por migración estén desplazando una cantidad importante de dendrímeros adsorbidos sobre la superficie; esto es posible debido a que las macromoléculas no están inmovilizadas covalentemente en el electrodo.



**Fig. 49** Curvas de calibración para la oxidación de metanol sobre Au/Ni-ciclám (Au-6), Au/Dendrímero PAMAM(COOH)/Ni-ciclám (Au-3-6) y Au/Dendrímero PAMAM(OH)/Ni-ciclám (Au-5-6).

c) Electrodo modificado con MAE's de tioles, dendrímeros y Ni-ciclám.

La figura 50 muestra una ventaja bastante marcada en las corrientes para los electrodos modificados con MAE's y dendrímeros, ya que en las interfases Au-2-6, Au-2-4-6 y Au-1-3-6, se tienen corrientes electrocatalíticas de entre 6 y 8 veces más grandes que en Au-6. Estos resultados están de acuerdo con lo que esperábamos, sin embargo, llama la atención que el electrodo modificado con MAE's de tiol con grupos funcionales  $-COOH$  (Au-2-6) haya experimentado corrientes mucho más grandes que el modificado con tioles que poseen grupos  $-NH_2$  (Au-1-6).



**Fig. 50** Curvas de calibración para la oxidación de metanol sobre Au/Ni-ciclám (Au-6), Au/Tiol/Ni-ciclám (Au-1-6 y Au-2-6) y Au/Tiol/Dendrímtero/Ni-ciclám (Au-1-3-6 y Au-2-4-6).

Para poder explicar este comportamiento, vamos a considerar primero los electrodos modificados con MAE's y dendrímteros. Los resultados son claros: la buena afinidad que existe entre dendrímteros y metanol permite preconcentrar este último sobre la superficie del electrodo, obteniéndose así mayores corrientes que los electrodos en los que no hay presencia de dendrímteros. Ahora, las corrientes son mayores en los electrodos modificados con dendrímteros carboxilados que con los aminados. Este fenómeno obedece a que, el medio electrolítico con el que estamos trabajando, tiene un pH muy básico (pH = 12), por lo tanto, los grupos carboxilo del dendrímtero **3** están deprotonados y esto permite una mayor disposición para la formación de puentes de hidrógeno con el alcohol, mientras que a este pH, los grupos amino de **4** se encuentran neutros; éstos también preconcentran al metanol debido a la carga parcial que el nitrógeno le confiere a sus hidrógenos. Un efecto similar sucede en los electrodos modificados con tioles y Ni-ciclám, sólo que en éstos, la diferencia es más grande con respecto al grupo funcional, lo cual podría indicar que el efecto de cargas y formación de puentes de hidrógeno disminuye si se tiene una gran cantidad de grupos funcionales, pues éstos se hallan más cercanos entre sí y probablemente se saturan más rápido con las moléculas del alcohol.

### 3.4 Mecanismo de oxidación del metanol

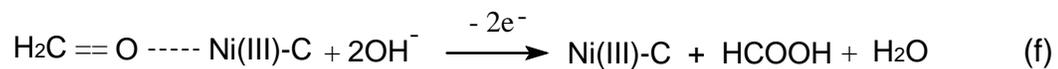
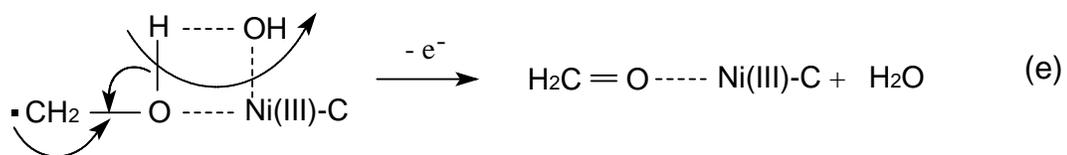
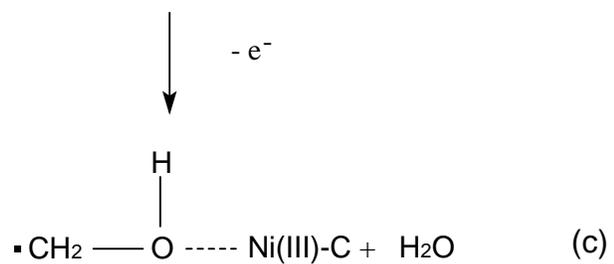
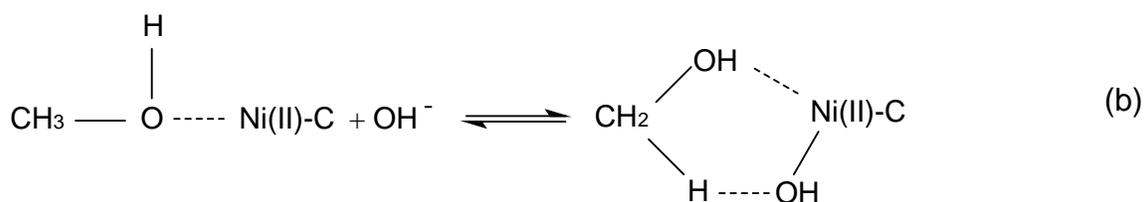
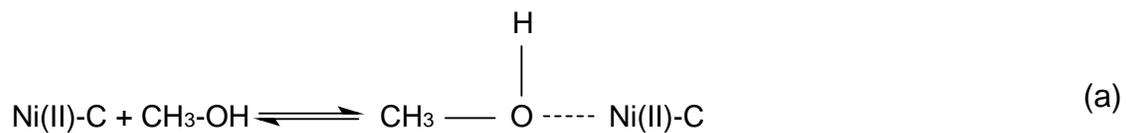
La determinación de los mecanismos de oxidación de estos alcoholes se encuentran fuera del objetivo de este trabajo, ya que el propósito del proyecto se centra básicamente en comprobar que los dendrímeros representan una buena opción en la búsqueda de mejoras en las propiedades electrocatalíticas de los electrodos de Au que contienen películas de Ni-ciclam electroformada sobre su superficie, para la oxidación de alcoholes alifáticos, en especial de metanol.

Sin embargo, sería interesante tener una idea de cuáles pueden ser los pasos que se llevan a cabo en esta reacción, y por tanto, podemos suponer que el mecanismo es similar al presentado por películas de poli(Ni<sup>II</sup> -tetrametildibenzotetraaza[14]anuleno)<sup>70</sup>, ya que se trata también de un ligando tetraaza y el metal central es el Ni(II).

De esta forma, la secuencia podría ser la siguiente:

- a) El metanol se adsorbe sobre la película de Ni-ciclam en un paso rápido.
- b) Los iones hidroxilos de la disolución se adsorben también y forman un puente con uno de los hidrógenos del carbono  $\alpha$ .
- c) Transferencia electrónica desde la película de Ni-ciclam hacia el metanol para deshidrogenarlo en el carbono  $\alpha$  y producir agua.
- d) Adsorción de grupos OH<sup>-</sup> y formación de un puente con los hidrógenos del OH perteneciente al metanol.
- e) Transferencia electrónica en la que se produce formaldehído y agua.
- f) Una tercera oxidación con la transferencia de 2 electrones produce ácido fórmico.

A continuación, se presenta un esquema de estas reacciones.



Podemos sugerir entonces, que la participación electrocatalítica del Ni-ciclam se da en diferentes reacciones para cada alcohol, ya que suponemos que cataliza la oxidación de propanona en el caso del 2-propanol, la de ácido acético cuando se trata de etanol y en el caso de metanol cataliza su oxidación hacia ácido fórmico y la oxidación de éste para producir CO<sub>2</sub>.

Además, podemos resaltar que la presencia de dendrímeros en los electrodos modificados con Ni-ciclam mejora considerablemente la oxidación de metanol y la de los productos de oxidación del 2-propanol.

## CONCLUSIONES

- Se construyeron electrodos de gota de Au y se caracterizaron para su posterior modificación. El área de estos electrodos fue de 0,02 cm<sup>2</sup> en promedio.

- Se llevó a cabo la electroformación de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano de Ni(II) ó Ni-ciclam sobre las siguientes superficies:

- a) Au desnudo
- b) Au modificado con dendrímeros PAMAM generaciones 3.5 y 4 (con grupos superficiales carboxilo ó hidroxilo, respectivamente).
- c) Au modificado con Monocapas Autoensambladas de alcanotioles, SH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl y SH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, y dendrímeros PAMAM-COOH(G3.5) y PAMAM-NH<sub>2</sub>(G4) enlazados en forma covalente sobre MAE's de los tioles correspondientes.

- Las películas de Ni-ciclam formadas electroquímicamente sobre los distintos electrodos son bastante estables y presentan las características reversibles propias de las moléculas electroactivas confinadas en una superficie.

Los recubrimientos estimados para las distintas interfases fueron:

Tipo de modificación	Interfase	$\chi_{\text{Ni-ciclam}} / \text{mol-cm}^{-2}$
Modificación progresiva (medio semi-orgánico)	Au-6	3,3x10 <sup>-8</sup>
	Au-3-6	1,9x10 <sup>-8</sup>
	Au-5-6	2,0x10 <sup>-8</sup>
Modificación simultánea (medio acuoso, en etapas)	Au-6	2,3x10 <sup>-8</sup>
	Au-3-6	3,3x10 <sup>-8</sup>
	Au-5-6	2,5x10 <sup>-8</sup>

Modificación covalente (medio acuoso, MAE's de tioles y dendrímeros)	Au-6	$8,0 \times 10^{-9}$
	Au-1-6	$6,7 \times 10^{-9}$
	Au-2-6	$6,4 \times 10^{-9}$
	Au-1-3-6	$6,8 \times 10^{-9}$
	Au-2-4-6	$6,0 \times 10^{-9}$

- Se realizó la oxidación electrocatalítica de tres alcoholes alifáticos de cadena corta, metanol, etanol y propanol sobre los diferentes electrodos preparados.

- La presencia de Ni-ciclám inmovilizado electroquímicamente sobre los electrodos de Au desnudo y modificados, ejerce un efecto electrocatalítico frente a la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular y/ó de los productos de esta reacción, permitiendo que estos procesos sean realizados a potenciales accesibles, que en ausencia del macrociclo serían inasequibles.

#### *Oxidación de 2-propanol.*

El electrodo de Au limpio oxida el 2-propanol a propanona a un potencial de aproximadamente 0,15 V vs SCE.

Cuando el Ni-ciclám es inmovilizado sobre el electrodo, se observan tres señales: la oxidación del 2-propanol en la superficie de Au, para dar propanona; la oxidación del Ni(II) cerca de 0,4 V y una tercera señal de oxidación hacia 0,55 V que sugerimos podría ser la oxidación de propanona.

Los electrodos modificados con dendrímeros PAMAM dieron mayores corrientes que aquellos modificados solamente con Ni-ciclám, observándose un efecto de interacción dendrímero-propanona, que mejoró modestamente el desempeño de los electrodos de Au.

No existe influencia significativa de los grupos funcionales de los dendrímeros sobre la cantidad de corriente electrocatalítica producida durante la reacción.

### *Oxidación de etanol.*

El etanol es oxidado en la superficie de Au, probablemente hacia ácido acético, aproximadamente a 0,2 V y sugerimos que este ácido es oxidado a dióxido de carbono por la película de Ni-ciclam, dado que se observa un pico de oxidación cerca de 0,6 V, que es dependiente de la concentración de etanol.

No se encontró diferencia en la electro-oxidación de etanol y sus productos sobre electrodos de Au modificados con dendrímeros y Ni-ciclam y aquellos modificados solamente con Ni-ciclam. Esto se debe a la poca afinidad existente entre los dendrímeros y el etanol, por lo que aquí sólo juega un papel importante la presencia del macrociclo de níquel sobre la superficie del electrodo.

### *Oxidación de metanol.*

No se observa oxidación de metanol sobre Au limpio, aún con una ventana de potencial cercana a 1,5 V. Por el contrario, cuando el Ni-ciclam se encuentra confinado en el electrodo, se logra la electrocatálisis de la oxidación de este alcohol para dar ácido fórmico, aproximadamente a 0,6 V.

Durante el barrido en sentido catódico, se observa una señal de oxidación alrededor de 0,1 V, que aumenta con la concentración del metanol y con base en el análisis realizado en la sección 3.3.2, sugerimos que se trata de la oxidación de ácido fórmico hacia dióxido de carbono.

Para esta reacción, la influencia de los dendrímeros está bastante marcada, ya que las corrientes obtenidas son casi 8 veces más grandes que para los electrodos modificados sólo con Ni-ciclam. Este era un resultado esperado, ya que existe gran afinidad entre dendrímeros y metanol, tanto que las macromoléculas se encuentran disponibles comercialmente en disolución metanólica.

- Los mejores resultados se obtuvieron en la oxidación de metanol con electrodos de Au modificados con MAE's de tioles, dendrímeros PAMAM enlazados covalentemente a éstos y Ni-ciclam electroformado.

- En resumen, los posibles productos de la oxidación de metanol son ácido fórmico y CO<sub>2</sub>, ácido acético y CO<sub>2</sub> para etanol y propanona y sus derivados en el caso de

2-propanol, mediante un mecanismo de adsorción de las moléculas sobre la película de Ni-ciclam, su deshidrogenación y la posterior incorporación de oxígeno.

- Una aplicación prometedora de los electrodos modificados con MAE's de tioles, dendrímeros PAMAM y Ni-ciclam puede ser su uso en celdas de combustible, principalmente aquellas conocidas como DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), ya que pueden operar a potenciales accesibles y se tiene la ventaja de que se obtendrían sistemas resistentes al envenenamiento por especies CO, con la consecuente estabilidad en su funcionamiento.

## RECOMENDACIONES

Con el propósito de tener un mejor conocimiento del funcionamiento de las interfases estudiadas y con ello su optimización y aprovechamiento, los siguientes puntos podrían ser investigados en posteriores estudios:

- Utilizar dendrímeros de diferente generación en la modificación de los electrodos de Au para definir el tamaño óptimo de dendrímero que puede ser utilizado para mejorar sus propiedades electrocatalíticas.
- Realizar estudios morfológicos de los electrodos modificados para saber cómo influye la presencia de dendrímeros en la organización de las películas de Ni-ciclám y su relación con la mejora que se obtiene para oxidar alcoholes.
- Llevar a cabo estudios de cinética electroquímica para poder comprobar los mecanismos de reacción aquí sugeridos y por tanto, los productos de reacción.

## **ANEXOS**

---

## **ANEXO A**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

## Materiales y métodos

### A.1 Materiales y reactivos

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

Para las pruebas de Microscopía de Barrido Electrónico se utilizaron electrodos de Au depositado sobre discos de cristal de cuarzo marca Maxtek, Inc.

Un electrodo de disco de Au policristalino 99,9% de 1 mm de diámetro marca Cypress Systems fue utilizado para la modificación en medio semi-orgánico.

Dendrímeros Starburst™ poli(amidoamina) (PAMAM) con 64 grupos carboxilo (-COOH), **3**, 64 grupos amino primarios (-NH<sub>2</sub>), **4**, y 64 grupos hidroxilo (-OH), **5**, todos periféricos, así como el clorhidrato de 2-aminoetanotiol 98%, **1**, ácido 3-mercaptopropiónico 99%, **2**, y clorhidrato de 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida 98% (**EDC**) fueron obtenidos de Aldrich.

Acetonitrilo grado HPLC fue adquirido de Merck.

Dimetil Sulfóxido, DMSO 99%, fue obtenido de Merck-Schunhardt, y hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio se adquirió de Alfa Aesar.

Metanol y etanol se obtuvieron de Karal y 2-propanol de J. T. Baker, todos grado HPLC.

NaOH 98,2%, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 99,3% y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 99,1% de J.T. Baker. Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> 99% fue obtenido de Strem Chemicals.

El 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano de níquel (Ni-ciclám), **6**, fue proporcionado por el Dr. Martín Alejandro Alatorre Ordaz del Instituto de Investigaciones Científicas de la Universidad de Guanajuato. Las disoluciones acuosas fueron preparadas a partir de agua deionizada ( $\rho \geq 18 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Todas las disoluciones fueron burbujeadas con N<sub>2</sub> grado 4.8 (Praxair) por 15 minutos antes de ser empleadas.

Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron.

## A.2 Métodos

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.

La celda de trabajo estuvo conformada por un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia, un alambre de Pt como contraelectrodo y un alambre de oro como electrodo de trabajo.

Las imágenes de Microscopía de Barrido Electrónico fueron obtenidas con un microscopio de barrido marca JEOL, modelo JSM-5400LV.

## **ANEXO B**

### **PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS**

## Propiedades de los compuestos utilizados

### B.1 Tioles

Los tioles son análogos azufrados de los alcoholes. Contienen un grupo sulfhidrilo  $-SH$ , que tiene muchas funciones en la química de biomoléculas.

Se oxidan con facilidad, de modo que dos grupos  $SH$  se unen produciendo disulfuros,  $-S-S-$ <sup>99</sup>.

La nomenclatura de los tioles conserva el sistema utilizado para los alcoholes, con el sufijo *-tiol* en lugar de *-ol*. El grupo  $-SH$  se denomina *grupo mercapto*.

La característica física de los tioles es su olor desagradable, de modo que algunos de ellos son añadidos al gas natural como alarma olfativa para detectar fácilmente en caso de fugas<sup>93</sup>.

### B.2 Alcoholes

Los alcoholes son compuestos orgánicos en los que uno o más hidrógenos en un alcano han sido reemplazados por un grupo  $-OH$ .

Existen tres tipos de alcoholes, dependiendo de la posición del grupo  $-OH$  en la cadena alquílica, y hay algunas diferencias entre ellos:

#### B.2.1 *Alcoholes primarios.*

Son aquellos en los que el carbono que porta al grupo  $-OH$  (llamado carbono  $\alpha$ ) se encuentra ligado sólo a un grupo alquilo.

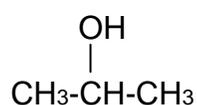
El metanol, aunque no existen grupos alquílicos unidos a su carbono  $\alpha$  (el único en la molécula), es considerado un alcohol primario.

Ejemplos de ellos son el metanol ( $CH_3-OH$ ), etanol ( $CH_3-CH_2-OH$ ), propanol ( $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ ), etc.

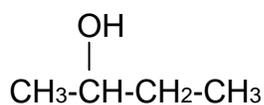
#### B.2.2 *Alcoholes secundarios.*

En un alcohol secundario, el carbono  $\alpha$  está unido directamente con dos grupos alquilo, que no necesariamente son iguales.

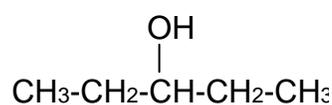
Dentro de éstos se encuentran:



2-propanol



2-butanol

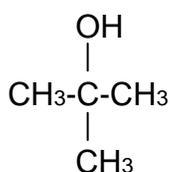


3-pentanol

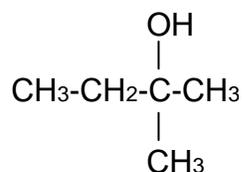
### B.2.3 Alcoholes terciarios.

Éstos tienen al carbono  $\alpha$  enlazado a tres grupos alquílicos, los cuales pueden ser iguales o diferentes.

Como ejemplos podemos mencionar a:



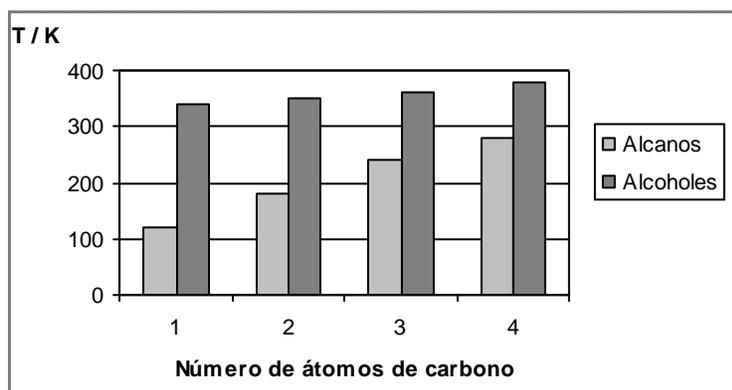
2-metil,2-propanol



2-metil,2-butanol

### B.2.4 Punto de ebullición

En la figura 51 se proporciona una gráfica del punto de ebullición de los alcoholes en función del largo de la cadena, y se compara con el de sus alcoholes análogos.



**Fig. 51** Punto de ebullición de alcoholes y alcanos con respecto al número de átomos de carbono.

El punto de ebullición de un alcohol es más alto que el de un alcano con el mismo número de carbonos, además, esta propiedad aumenta con el largo de la cadena.

Este efecto está relacionado con las fuerzas de atracción intermoleculares, ya que los alcoholes están fuertemente asociados por fuerzas de Van der Waals, tales como fuerzas de dispersión, puentes de hidrógeno, e interacciones dipolo-dipolo.

#### B.2.4.1 Fuerzas de dispersión

Son aquellas que se dan entre moléculas no polares. Los electrones están compartidos de igual manera, sin embargo, debido a que se encuentran en constante movimiento hay instantes en que los electrones dominan en un lado de la molécula, fenómeno que aparece y desaparece rápidamente, ya que los electrones se mueven muy rápido, creando dipolos instantáneos que causan la atracción entre partes con cargas temporalmente contrarias de dos moléculas.

A medida que el tamaño de las moléculas aumenta, el número de electrones también aumenta, y por tanto, las fuerzas de dispersión se incrementan. Esto hace crecer el tamaño de los dipolos que se forman temporalmente y como consecuencia el punto de ebullición se vuelve más alto.

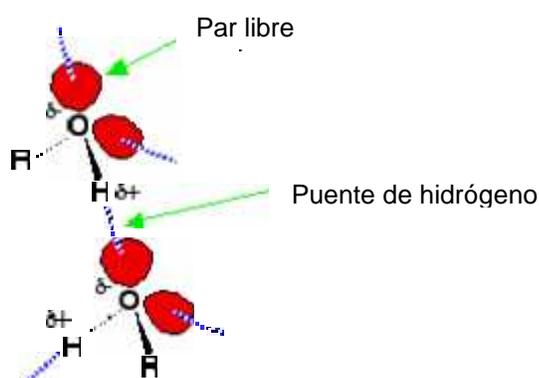
#### B.2.4.2 Interacciones dipolo-dipolo

Cuando las moléculas no poseen un número equitativo de electrones compartidos, se dice que la molécula es polar, es decir, una parte es ligeramente positiva y la otra negativa. Esto hace que las moléculas se orienten acomodando sus cargas, mediante la interacción de la parte positiva de una con la negativa de otra, y es lo que las mantiene adheridas.

#### B.2.4.3 Puentes de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno son un caso específico de interacción dipolo-dipolo. Se dan entre moléculas que contienen un hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo, tal como flúor, oxígeno o nitrógeno. Son las más fuertes de las interacciones de Van der Waals. En el caso de los alcoholes, existen dipolos muy grandes debido a que el oxígeno es demasiado atrayente de electrones y el hidrógeno los cede muy fácilmente, de modo que la parte extremadamente positiva de una molécula se asocia fuertemente con el lado negativo de otra (los pares de electrones libres del oxígeno).

Este fenómeno se esquematiza en la figura 52.



**Fig. 52** Formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de alcohol.

Los alcanos por su parte, sólo presentan fuerzas de dispersión (ya que no contienen átomos de oxígeno), y éstas son menos fuertes que los puentes de hidrógeno, lo cual explica que el punto de ebullición para los alcoholes sea mayor que en los alcanos<sup>95,100</sup>.

#### B.2.5 Solubilidad en agua

Los alcoholes pequeños son completamente solubles en agua, en cualquier proporción.

La solubilidad disminuye conforme aumenta el largo de la cadena de carbonos. A partir de cuatro carbonos, la solubilidad disminuye considerablemente y se obtienen dos fases al tratar de mezclarlos con agua. Esto ocurre porque los puentes de hidrógeno presentes en el agua son reemplazados por nuevos puentes de hidrógeno con los grupos OH de los alcoholes de cadena corta, mientras que en los alcoholes más largos, hay mayor cantidad de interacciones de dispersión con el agua que puentes de hidrógeno, y aquellas son las más débiles<sup>95</sup>.

## B.2.6 Reacciones de oxidación

Los alcoholes pueden ser oxidados vía química o electroquímica. El agente químico que normalmente se utiliza es una disolución de dicromato(VI) de sodio ó potasio acidificado con ácido sulfúrico. Cuando ocurre la oxidación, el Cr(VI) contenido en la disolución de color naranja es reducido a Cr(III) produciendo una disolución de color verde.

El método electroquímico de oxidación de alcoholes se utiliza con el propósito de obtener energía eléctrica, además se evita la necesidad de utilizar reactivos tóxicos.

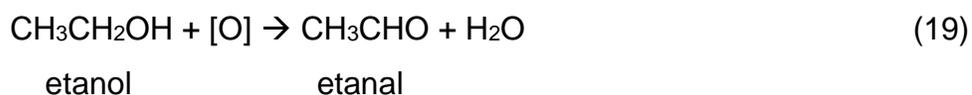
El material que ha sido mayormente utilizado para este propósito es el platino y sus aleaciones con otros metales.

### B.2.6.1 Alcoholes primarios

Los alcoholes primarios pueden ser oxidados a aldehídos (oxidación parcial) o a ácido acético dependiendo de las condiciones de reacción.

#### a) Oxidación parcial a aldehídos

En química existen varias formas simplificadas de representar esta reacción, la siguiente es una de ellas.



donde [O] es el oxígeno proveniente del agente oxidante.

La oxidación se basa en la eliminación de un hidrógeno del carbono que contiene al grupo -OH (carbono  $\alpha$ ) y el de este grupo, con la producción de agua.

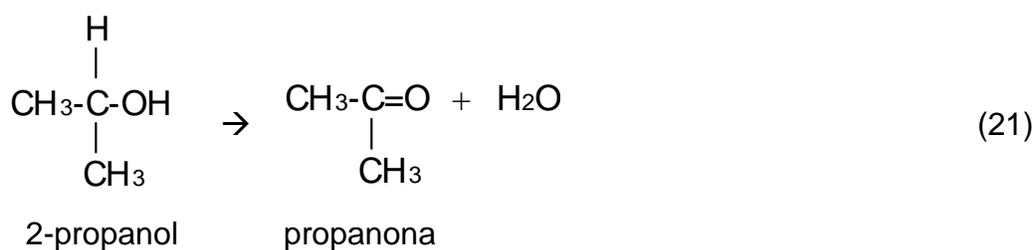
## b) Oxidación completa a ácido carboxílico

En esta reacción, primero el alcohol es convertido a aldehído y éste es oxidado mediante la siguiente reacción:



### B.2.6.2 Alcoholes secundarios

Los alcoholes secundarios son oxidados a cetonas.



### B.2.6.3 Alcoholes terciarios

Los alcoholes terciarios no pueden ser oxidados, ya que, como se mencionó anteriormente, la base de la oxidación es la abstracción de los hidrógenos presentes en el carbono  $\alpha$ , y en este tipo de alcoholes no hay hidrógenos para eliminar<sup>95</sup>.

## B.3 Compuestos macrocíclicos

### B.3.1 Algunos conceptos básicos

#### B.3.1.1 Ligando

Un ligando es una molécula o ión que posea cuando menos un par de electrones que se pueda donar<sup>101</sup>. Por tanto, se encuentra generalmente enlazado a un centro metálico<sup>102</sup>.

Los ligantes se pueden llamar también bases de Lewis o nucleófilos.

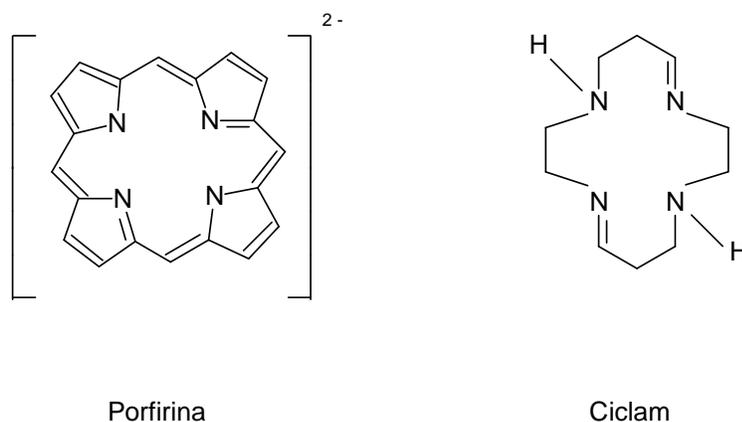
Cuando un ligando contiene un átomo o ión central metálico, se dice que es un compuesto de coordinación, llamado también, complejo de coordinación.

El número de coordinación del metal en estos complejos, se refiere al número total de sitios ocupados por el ligando. Si el ligando es capaz de formar más de un enlace con el metal central, se le conoce como agente quelante o ligando polidentado. Así, cuando el ligando tiene dos enlaces con el metal es bidentado, cuando tiene tres, es tridentado, y así sucesivamente. A este tipo de compuestos también se les conoce como quelatos metálicos<sup>103</sup>.

### B.3.1.2 Ligandos macrocíclicos de nitrógeno

Son compuestos voluminosos que tienen forma cíclica, con estructuras tales que varios átomos de nitrógeno como donadores pueden enlazarse a un metal, y son ligantes tetradentados, por lo que se les denomina tetraaza macrociclos. También existen donadores mixtos nitrógeno-oxígeno, nitrógeno azufre u oxígeno-azufre. Dependiendo de los donadores, se pueden designar como N<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>, etc.

Pueden ser planos con anillos saturados, como la porfirina, ó distorsionados con anillos saturados, como el caso del ciclam.



**Fig. 53** Estructura de compuestos macrocíclicos de nitrógeno.

Los complejos ciclam han sido utilizados como sistemas modelo de metaloproteínas que contienen ligandos macrocíclicos. Al igual que éstos, el ciclam contiene cuatro átomos de nitrógeno donadores confinados en un plano, dejando de esta manera dos sitios axiales disponibles para la interacción con substratos u otros ligandos<sup>104</sup>.

Las características principales de los complejos macrocíclicos son:

1. Una marcada inercia cinética tanto en la formación de los complejos, a partir del ligante y del ión, como en la superación del ión metálico del ligante.
2. Pueden estabilizar altos estados de oxidación, lo cual no es fácil de obtener, por ejemplo, en  $\text{Cu}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{III}}$ .
3. Poseen una alta estabilidad termodinámica (la constante de formación de los macrociclos  $\text{N}_4$  pueden ser mucho mayores que aquellas de ligantes  $\text{N}_4$  de cadena abierta<sup>101</sup>).

### B.3.1.3 Complejos macrocíclicos tetraaza de níquel

El níquel es uno de los metales de transición cuyos estados más altos de oxidación son menos estables, de manera que sólo el  $\text{Ni}^{\text{II}}$  está presente en la química común del elemento. Los estados de oxidación  $\text{Ni}^{\text{III}}$  y  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  sólo se presentan en algunos compuestos y en muchos de ellos no se sabe con certeza si es en realidad el metal o más bien el ligante el que se oxida.

El  $\text{Ni}^{\text{II}}$  forma un gran número de complejos que incluyen los números de coordinación 4, 5, y 6<sup>101</sup>.

Los macrociclos que contienen átomos de nitrógeno poseen una gran tendencia a formar complejos estables con metales de transición<sup>105</sup>.

Existen diversos complejos tetraazamacrocíclicos de  $\text{Ni}(\text{III})$  preparados mediante oxidación química, electroquímica, etc., de las especies  $\text{Ni}(\text{II})$  correspondientes, estabilizados por medio de coordinación axial con determinados iones<sup>106</sup>.

La química de los complejos de níquel ha atraído la atención debido a su papel en reacciones de oxidación electrocatalítica y en sistemas biológicos.

Estos complejos han sido utilizados como electrocatalizadores para la reducción de  $\text{CO}_2$ , haluros de alquilo, nitratos y nitritos<sup>107</sup>, oxidación de alcoholes<sup>69,73</sup>, y ácido ascórbico<sup>108,109</sup>.

## **ANEXO C**

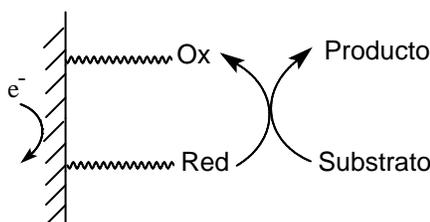
### **ELECTROCATÁLISIS**

## Electrocatalisis

El término *electrocatalisis*, proviene de la integración de dos disciplinas que son la electroquímica y la catálisis, y reúne los conocimientos y procedimientos que promueven o aceleran las reacciones electroquímicas, con el propósito de maximizar su eficiencia u orientarlas en forma selectiva hacia determinados productos<sup>39</sup>.

La electrocatalisis sobre electrodos modificados químicamente es la reacción de transferencia electrónica entre el electrodo y algún substrato en disolución, mediado por algún par redox inmovilizado sobre la superficie y ocurre a un sobrepotencial más bajo que en el electrodo sin modificar.

Este tipo de procesos puede ser representado como se indica en la figura 54.



**Fig. 54** Transferencia electrónica mediada por especies inmovilizadas sobre el electrodo.

Existen dos tipos de electrocatalisis:

### Catalisis redox

La transferencia electrónica entre el mediador y el electrodo es rápida, de tal manera que la reacción con el substrato se lleva a cabo al potencial formal del par mediador, que es el potencial en el cual se comienza a generar su forma cargada.

### Catalisis química

Es un proceso más complejo y ocurre cuando la reacción entre el substrato y el mediador da un producto químico o algún intermediario electroactivo. El potencial de electrocatalisis puede ser diferente del potencial del mediador<sup>110</sup>.

Con propósitos electroanalíticos, se utilizan los electrodos modificados para amplificar la señal de detección. Acelera la transferencia electrónica del analito a un potencial

más bajo que el necesario en electrodos sin modificar, ya que hay analitos de importancia que se caracterizan por reacciones de electrodo lentas y por tanto requieren de potenciales extremadamente altos para que dichas reacciones ocurran a la velocidad adecuada. La ventaja de utilizar electrocatálisis es, que con la aplicación de potenciales menos extremos, la detección y sensibilidad pueden ser mejoradas significativamente, además de que se disminuye la posibilidad de envenenar o pasivar los electrodos<sup>111</sup>.

La aplicación de la electrocatálisis va desde el área de electroanalítica, electrosíntesis orgánica, hasta celdas de combustible.

## **ANEXO D**

### **FUNDAMENTOS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA**

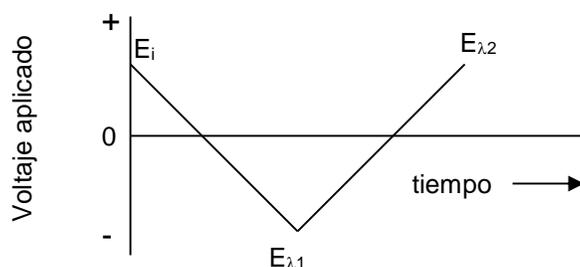
## Fundamentos de Voltamperometría Cíclica

La Voltamperometría Cíclica es una técnica electroquímica que se ha hecho muy popular en estudios de nuevos sistemas y ha demostrado ser una herramienta útil para obtener información acerca de reacciones electroquímicas complicadas<sup>112</sup>.

En química orgánica, ha sido utilizada para estudiar rutas de reacciones biosintéticas y radicales libres electrogenerados. En química inorgánica se han evaluado los efectos de ligandos en los potenciales de oxidación/reducción del ión metálico central en complejos y clusters multinucleares.

En esta técnica se realiza la aplicación de un barrido de voltaje al electrodo de trabajo, es decir, se varía desde un potencial inicial  $E_i$  hasta un potencial final determinado  $E_{\lambda 1}$  (conocido como potencial de inversión), y de ahí el barrido se invierte hasta llegar a un potencial  $E_{\lambda 2}$ , que puede ser o no el mismo que  $E_i$  y con ello el ciclo es completado. Se puede realizar el ciclo una sola vez o bien dejar que sea efectuado un número determinado de veces, dependiendo de los requerimientos del experimento.

En la figura 55 podemos ver un esquema de la variación del potencial con respecto al tiempo.



**Fig. 55** Programa de perturbación de potencial en voltamperometría cíclica.

La respuesta en corriente es graficada contra el potencial aplicado y se le conoce como *voltamperograma* o simplemente *voltamograma*. Para experimentos en los que se realiza más de un ciclo, en algunos casos no hay diferencia significativa entre cada uno de ellos, pero si la hay, ésta puede servir para obtener información sobre los mecanismos de reacción.

La corriente está dada por dos procesos, el movimiento del material electroactivo hacia la superficie del electrodo y la transferencia electrónica.

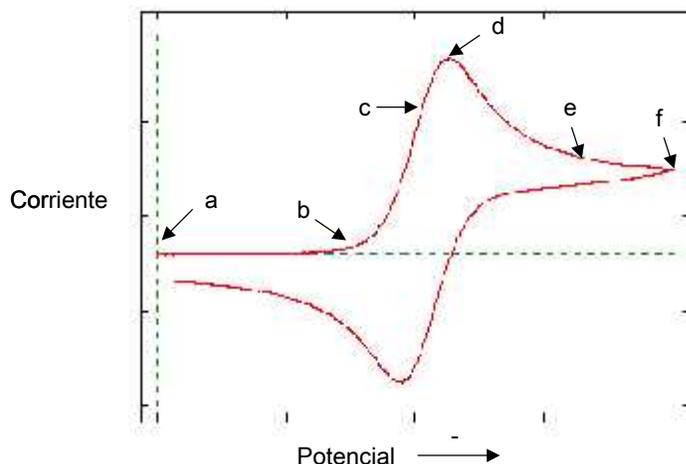
La constante de velocidad de transferencia electrónica es función del potencial y puede ser descrita teóricamente mediante la siguiente ecuación, para una reacción de reducción:

$$k_f = k^0 \exp\left(\frac{-r n F}{RT} (E - E^{0'})\right) \quad (22)$$

- $k^0$  es la constante de velocidad de transferencia electrónica heterogénea estándar, su valor es una propiedad de la reacción entre el compuesto y la superficie del electrodo.
- $n$  es el número de electrones transferidos por molécula.
- $F$  es la constante de Faraday.
- $R$  es la constante universal de los gases.
- $T$  es la temperatura en escala Kelvin.
- $E^{0'}$  es el potencial formal de reducción.
- $r$  es el coeficiente de transferencia, que surge porque sólo una fracción de la energía impuesta al sistema en forma de potencial disminuye la barrera de energía de activación. Su valor está entre 0 y 1 (frecuentemente 0,5), dependiendo de la forma de las superficies con energía libre de reactantes y productos.

Debido a que el experimento se lleva a cabo en un electrodo estacionario dentro de una disolución sin agitar, la principal forma de transporte del reactante hacia el electrodo es la difusión<sup>78</sup>.

En la figura 56 se muestra un voltamperograma típico para un par redox.



**Fig. 56** Voltamperograma cíclico de un par O/R, en sentido catódico.

El potencial inicial  $E_i$  se elige de modo que se evite la electrólisis del reactante, muchas veces se utiliza el potencial a circuito abierto, que se mide con un multímetro en condiciones estacionarias. El potencial es entonces barrido en sentido negativo (barrido directo). Cuando el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a O, comienza a crecer la corriente catódica (b) debido al proceso:



A esta región del voltamperograma se le conoce como zona de activación, porque es cuando el electrodo tiene la suficiente energía para efectuar una reacción produciendo corriente faradaica como consecuencia.

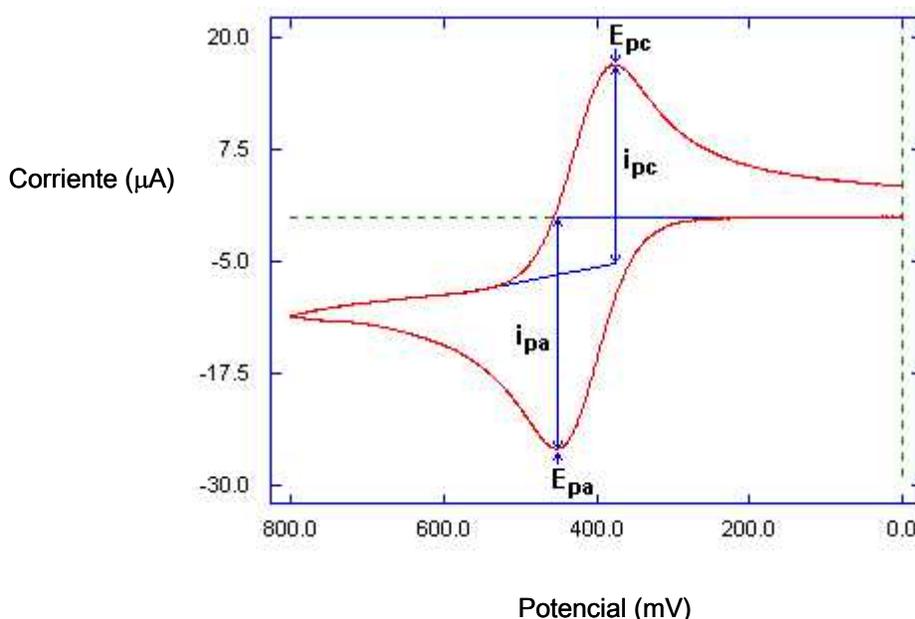
Esta corriente aumenta rápidamente (b-d) porque la superficie del electrodo se encuentra rica en reactante, hasta que la concentración comienza a disminuir, provocando un máximo en la corriente. Ésta comienza a decaer (d-e) conforme la cantidad de O que rodea al electrodo se desvanece debido a su reducción. La zona mixta (c-e) es aquella que está controlada por transferencia tanto de masa como de carga.

Después está la zona de control difusional (e-f), ya que la velocidad de la reacción está gobernada por la velocidad a la que el reactante se propaga, por difusión, hacia la superficie del electrodo.

El potencial es entonces invertido (f), y cuando es lo suficientemente positivo para originar la oxidación del producto del barrido directo, R, la corriente anódica comienza a aumentar, es decir, se invierte la reacción. El fenómeno es entonces, igual al anterior, pero en sentido contrario, y la reacción es:



Los parámetros importantes que se pueden medir con esta técnica son, la corriente de pico ( $i_p$ ), que es la máxima corriente obtenida durante el proceso, el potencial de pico ( $E_p$ ), que es el potencial correspondiente a la corriente de pico y la carga (Q), que se determina mediante el cálculo del área bajo el pico (ver cap. II).



**Fig. 57** Parámetros que se obtienen a través de la voltamperometría cíclica. Los subíndices “a” y “c” significan anódico y catódico, respectivamente.

Un método de medir  $i_p$  es el de dibujar una línea base, que es la extrapolación de la corriente capacitiva (aquella en la que no hay incremento de corriente con respecto al potencial), para eliminar la corriente asociada al proceso de carga de la doble capa, y se toma la corriente desde la línea base hasta el pico.

## Sistemas reversibles

Un par redox en el cual ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo es llamado *electroquímicamente reversible*. El potencial formal de reducción ( $E^0$ ) para un par reversible se encuentra entre el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) y el catódico ( $E_{pc}$ ):

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (25)$$

La separación entre los potenciales de pico está dada por:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059}{n} \quad (26)$$

La relación entre las corrientes de pico es:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (27)$$

y sus corrientes de pico están descritas por la ecuación de Randles-Sevick para el barrido directo en el primer ciclo:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (28)$$

donde

$i_p$  = Corriente de pico (A)

$n$  = número de electrones transferidos

$A$  = Área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = Coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C$  = Concentración del par redox ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$v$  = Velocidad de barrido (V/s)

La relación entre la corriente de pico y la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de reacción.

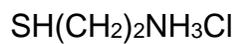
### Sistemas no reversibles

La irreversibilidad electroquímica es causada por una transferencia electrónica lenta. Para estos casos, las ecuaciones (24) a (27) no son aplicables. La separación de los potenciales de pico es mayor que  $0,059/n$ , e incluso en algunos casos sólo existe un pico<sup>79</sup>.

## **ANEXO E**

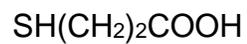
### **TERMINOLOGÍA EMPLEADA**

1



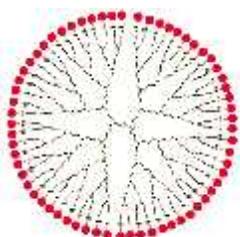
Clorhidrato de 2-aminoetanotiol

2



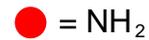
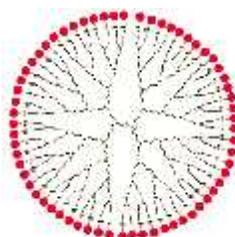
Ácido 3-mercaptopropiónico

3



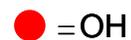
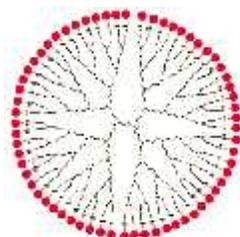
PAMAM-64 COOH (G3.5)

4



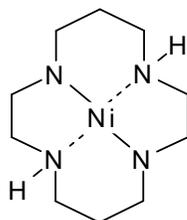
PAMAM-64 NH<sub>2</sub> (G4)

5



PAMAM-64 OH (G4)

6



1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano de Ni(II)

## REFERENCIAS

1. R. W. Murray, Chemically Modified Electrodes, in A. J. Bard (Ed.), 'Electroanalytical Chemistry', Vol. 13 (Marcel Dekker, New York, 1996).
2. J. Labuda, *Selective Electrode Rev.* **14** (1992) 33-86.
3. K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *Langmuir* **7** (1991) 1510-1514.
4. A. Ulman, Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, (Academic Press, San Diego, 1991), pp. 237-301.
5. L. Zhang, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *Langmuir* **9** (1993) 786-791.
6. M. Collinson, E. F. Bowden, M. J. Tarlov, *Langmuir* **8** (1992) 1247-1250.
7. M. Cohen-Atiya, D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.* **550-551** (2003) 267-276.
8. K. Uosaki, The Control of Electron Transfer Direction at the Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers, in T. Osa (Ed.), 'New Challenges In Organic Electrochemistry', (Gordon and Breach Science Publishers, 1998).
9. N. Garg, E. Carrasquillo-Molina, T. R. Lee, *Langmuir* **18** (2002) 2717-2726.
10. T. Auletta, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **18** (2002) 1288-1293.
11. J. Scharf, H. Strehlow, B. Zeysing, A. Terfort, *J. Sol. St. Electrochem.* **5** (2001) 396-401.
12. L. A. Godínez, R. Castro, A. E. Kaifer, *Langmuir* **12** (1996) 5087-5092.
13. <http://www.ifm.liu.se/Applphys/ftir/sams.html>.
14. J. P. Folkers, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *Langmuir* **8** (1992) 1330-1341.
15. E. Kokkoli, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interf. Sci.* **230** (2000) 176-180.
16. J. N. Richardson, G. K. Rowe, M. T. Carter, L. M. Tender, L. S. Curtin, S. R. Peck, R. W. Murray, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1331-1338.
17. K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 1799-1801.
18. M. Kazemkaite, A. Bulovas, V. Smirnovas, G. Niaura, E. Butkus, V. Razumas, *Tetrahedron Letters* **42** (2001) 7691-7694.
19. S. Rifai, M. Morin, *J. Electroanal. Chem.* **550-551** (2003) 277-289.
20. H. Kitano, Y. Taira, *Langmuir* **18** (2002) 5835-5840.
21. S. Flink, B. A. Boukamp, A. van den Berg, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4652-4657.
22. I. Willner, A. Riklin, B. Shoham, D. Rivenzon, E. Katz, *Adv. Mater.* **5**(1993) 912-915.

23. L. A. Godínez, J. Lin, M. Muñoz, A. W. Coleman, S. Rubin, A. Patikh, T. A. Zawodzinski, D. Loveday, J. P. Ferraris, A. E. Kaifer, *Langmuir* **14** (1998) 137-144.
24. G. P. Pérez, R. M. Crooks, *The electrochemical Society, Interface* (2001) 34-38.
25. A. E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, 'Supramolecular Electrochemistry', (Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 1991).
26. H. Tokuhisa, R. M. Crooks, *Langmuir* **13** (1997) 5608-5612.
27. <http://perceco2.chem.upenn.edu/~percec/inthenews/denx.html>
28. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vogtle, 'Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Applications', (Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2001), pp. 51.
29. <http://www.unibas.ch/mdpi/ecsoc.4/a0098/a0098.html>
30. D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* (2001) 1229-1239.
31. [www.chemie.uni-erlangen.de/hirsch/dend\\_chem.html](http://www.chemie.uni-erlangen.de/hirsch/dend_chem.html)
32. B. Klajnert, M. Bryszewska, *Acta Biochim. Pol.* **48** (2001) 199-208.
33. [www.dendritech.com/pamam.html](http://www.dendritech.com/pamam.html)
34. V. Tsukruk, F. Rinderspacher, V. N. Bliznyuk, *Langmuir* **13** (1997) 2171-2176.
35. J. Manríquez, E. Juaristi, O. Muñoz-Muñiz, L. A. Godínez, *Langmuir* **19** (2003) 7315-7323.
36. R. M. Crooks, B. I. Lemon III, L. Sun, L. K. Yeung, M. Zhao, Dendrimer-Encapsulated Metals and Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications, in F. Vögtle (Vol. Ed.), 'Dendrimers III: Design, Dimension, Function', Vol. 212 of the series Topics in Current Chemistry, (Springer, 2001), pp. 82-90.
37. R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 219-227.
38. J. Ledesma-García, J. Manríquez, S. Gutiérrez-Granados, L. A. Godínez, *Electroanalysis* **15** (2003) 659-666.
39. B. C. Jiménez Vega, "Electrodos Modificados con Nanopartículas Metálicas Incorporadas Dentro de Materiales Dendríticos Para el Desarrollo de Electrocatalizadores", Tesis de Licenciatura, Universidad de Guanajuato-CIDETEQ (2003).
40. J. Ledesma García, "Preparación y Caracterización de Membranas de Intercambio Iónico a Partir del Anclaje de Dendrímeros Starburst PAMAM en una Base Polimérica de Acetato de Celulosa", Tesis de Maestría, CIDETEQ (2004).
41. C. M. Casado, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Electroanal. Chem.* **463** (1999) 87-92.

42. M. F. Ottaviani, N. J. Turro, S. Jockusch, D. A. Tomalia, *J. Phys. Chem.* **107** (2003) 2046-2053.
43. H. Tokuhisa, M. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4492-4501.
44. M. Zayats, E. Katz, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 2120-2121.
45. M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3988-3989.
46. <http://depa.pquim.unam.mx/proteinas/estructura/Epep.html>
47. C. Lamy, J-M. Léger, 'Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment and Applications', (Marcel Decker, New York, 1999), pp. 885-891.
48. V. M. Barragán, A. Heinzl, *J. Power Sources* **104** (2002) 66-72.
49. B. Lindström, L. J. Pettersson, *J. Power Sources* **118** (2003) 71-78.
50. C. Lamy, E. M. Belgsir, J-M. Léger, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 799-809.
51. J-M. Léger, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 767-771.
52. N. Alonso-Vante, 'Curso de Electrocatalisis I, Teoría y Práctica', (Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, México, 1996).
53. R. Manoharan, J. Prabhuram, *J. Power Sources* **96** (2001) 220-225.
54. L.D. Burke, M. A. Horgan, L. M. Hurley, L.C. Nagle, A. P. O'Mullane, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 729-738.
55. Z. Borkowska, A. T. Zielinska, G. Shul, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1209-1220.
56. B. Beden, J-M. Léger, C. Lamy, Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes, in J. O'M. Bockris, B. E. Conway and R. E. White (Eds.), 'Modern Aspects of Electrochemistry', vol. 22 (Plenum, New York, 1992), Chapter 2.
57. G. Tremiliosi-Filho, E. R. González, A. J. Motheo, E. M. Belgsir, J-M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **444** (1998) 31-39.
58. M. Avramov-Ivi, S. Štrbac, V. Mitrovi, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3175.
59. D. P. Root, G. Pitz, N. Priyantha, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 855-858.
60. I. G. Casella, M. Gatta, *Electroanalysis* **13** (2001) 549-554.
61. A. A. El-Shafei, *J. Electroanal. Chem.* **471** (1999) 89-95.
62. A. Ciszewski, *Electroanalysis* **7** (1995) 1132-1135.
63. N. Alonso-Vante (Ed.), 'Electroquímica y Electrocatalisis', Vol. 1a (Buenos Aires, 2003).
64. E. T. Hayes, B. K. Bellingham, H. B. Mark, A. Galal Jr., A. Galal, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 337-344.

65. T. Malinski, A. Ciszewski, J. Bennett, J. R. Fish, L. Czuchajowski, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 2008-2015.
66. S. Trevin, F. Bedioui, J. Devynck, *Talanta* **43** (1996) 303-311.
67. Y-C. Liu, K-H. Yang, C-C. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **549** (2003) 151-155.
68. Q-Y. Peng, T. F. Guarr, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 2629-2632.
69. G. Roslonek, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.* **325** (1992) 285-300.
70. S-J. Liu, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3235-3241.
71. W. Grochala, A. Jagielska, K. Wozniak, A. Wieckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Bukowska, L. Piela, *J. Phys. Org. Chem.* **14** (2001) 63-73.
72. R. Prasad, M. Mathur, *J. Serb. Chem. Soc.* **67** (2002) 825-832.
73. G. Roslonek, J. Taraszewska, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1887-1889.
74. S. Trevin, F. Bedioui, M. G. Gomez-Villegas, C. Bied-Charreton, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 923-928.
75. A. Wieckowski, 'Interfacial Electrochemistry: Theory, experiment and applications', (Marcel Decker, New York, 1999), pp. 155.
76. S-G. Liu, C. Martineau, J-M. Raimundo, J. Roncali, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* (2001) 913-914.
77. M. A. Herranz, B. Colonna, L. Echegoyen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** (2002) 5040-5047.
78. G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.* **60** (1983) 697-701.
79. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.* **60** (1983) 702-706.
80. D. K. Jr. Gosser, 'Cyclic Voltametry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms', (Wiley-VCH, New York, 1993), pp. 34.
81. J. F. Rodríguez, T. Mebrahtu, M. P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* **233** (1987) 284.
82. J. Manríquez Rocha, "Electrocatalisis de la Oxido-reducción de Especies Contaminantes por Complejos Macrocíclicos de Níquel y Cobalto Inmovilizados sobre Electrodo de Carbón Vítreo", Tesis de Licenciatura, Universidad de Guanajuato (1999).
83. J. Taraszewska, G. Roslonek, B. Korybut-Daszkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* **297** (1991) 245.
84. J. Bukowska, G. Roslonek, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.* **403** (1996) 47-52.
85. J. Wang, 'Analytical Electrochemistry', (Wiley-VCH, USA, 2000), pp. 37.

86. M. E. Gomez, A. E. Kaifer, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 502-505.
87. M. Maskus, J. Tirado, J. Hudson, R. Bretz, H. D. Abruña, Synthesis, Characterization and Applications of Redox Active Self-Assembling Monolayers, in L. Echegoyen and A. E. Kaifer (Eds.), 'Physical Supramolecular Chemistry', (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996), pp. 340.
88. Uosaki, Kohei *International Society of Electrochemistry, 55<sup>th</sup> Annual Meeting*, Greece (2004).
89. H. M. Schessler, D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 9645-9651.
90. G. Hager, A. G. Brolo, *J. Electroanal. Chem.* **550-551** (2003) 291-301.
91. T. Sumi, H. Wano, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **550-551** (2003) 321-325.
92. F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6086-6087.
93. J. McMurry, 'Química Orgánica', (International Thomson Editores, 5<sup>a</sup>. ed., México, 2001), p.p. 728, 1095.
94. I. A. Rodríguez, K. Bergamaski, F. C. Nart, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E89-E94.
95. <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/alcohols/oxidation.html>
96. G. W. Morrow, in H. Lund and (Eds), 'Organic Electrochemistry', 4<sup>a</sup> ed., (Marcel Dekker Inc., E. U. A., 2001), pp. 617.
97. O. Hammerisch, B. Svensmark, Anodic Oxidation of Oxygen-Containing Compounds, in H. Lund and Baizer, M. M. (Eds), 'Organic Electrochemistry', 3<sup>a</sup> ed., (Marcel Dekker Inc., E. U. A., 1991), pp. 643.
98. A. V. Tripkovi , K. D. Popovi , J. D. Lovi , *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3163-3173.
99. R. T. Morrison, R. N. Boyd, 'Química Orgánica', (Addison Wesley, México, 1998), pp. 1367.
100. <http://www.physlink.com>
101. F. A. Cotton, G. Wilkinson, 'Química Inorgánica Avanzada', (Limusa, México, 1997), pp. 86, 171, 172, 948.
102. <http://www.ilpi.com/organomet/coordnum.html#polydentate>
103. <http://www.chem.uwimona.edu.jm:1104/courses/IC10Kout.html>
104. I. K. Chu, T-C. Lau, K. W. M. Siu, *J. Mass Spectrom.* **33** (1998) 811-818.
105. R. N. Prasad, S. Gupta, *J. Serb. Chem. Soc.* **67(7)** (2002), 523-530.

106. J. Taraszewska, J. Sadlo, J. Michalik, B. Korybut-Daszkiewicz, *Polish J. Chem.* **74** (2000) 813-822.
107. C. R. Raj, R. Ramaraj, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2685.
108. Z. Bae, J. Park, S. Lee, H. Chang, *J. Electroanal. Chem.* **468** (1999) 85-90.
109. M. Khorasani-Motlagh, M. Noroozifar, *Turk J. Chem.* **28** (2004) 369-378.
110. R. A. Durst, A. J. Bäumner, R. W. Murray, R. P. Buck, C. P. Andrieux, *Pure & Appl. Chem.* **69** (1997) 1317-1323.
111. W. Kutner, J. Wang, M. L'her, R. P. Buck, *Pure & Appl. Chem.* **70** (1998) 1301-1318.
112. A. J. Bard, L. R. Faulkner, 'Electrochemical Methods', (John Wiley & Sons Inc., E. U. A., 2001), pp. 227.



## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES .....	4
1.1 Electroodos Modificados Químicamente .....	4
1.1.1 Introducción .....	4
1.1.2 Funciones básicas de los EMQ.....	5
1.1.3 Monocapas Autoensambladas: Una forma sencilla y útil de modificar electrodos .....	6
1.1.4 Monocapas autoensambladas de alcanotioles sobre superficies de Au .....	8
1.2 Dendrímeros.....	11
1.2.1 Rutas de síntesis de los dendrímeros .....	12
1.2.2 Propiedades de los dendrímeros del tipo poli(amidoamina) "PAMAM" .....	13
1.2.3 Aplicaciones.....	17
1.2.4 Uso de los dendrímeros para la modificación de superficies de oro .....	19
1.3 Oxidación electroquímica de alcoholes .....	21
1.3.1 Utilidad en el desarrollo de nuevas fuentes de energía .....	21
1.3.2 Electrocatálisis basada en polímeros conductores .....	23
1.3.2.1 Polimerización electroquímica.....	23
1.3.2.2 Complejos macrocíclicos de Níquel .....	24
HIPÓTESIS.....	25
OBJETIVO GENERAL .....	26
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
CAPÍTULO II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE Au MODIFICADOS.....	28
2.1 Preparación de los electrodos de gota de oro .....	28
2.1.1 Fabricación .....	28
2.1.2 Cálculo del área geométrica .....	29
2.2 Modificación de los electrodos.....	31
2.2.1 Interfase Au/Ni-ciclám. Electroformación del macrociclo .....	32
2.2.2 Interfase Au/Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclám (Modificación progresiva) .....	41
2.2.3 Interfase Au/Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclám (Modificación simultánea).....	43
2.2.4 Interfase Au/MAE's de Tioles/ Dendrímeros PAMAM/Ni-ciclám .....	46
1. Formación de Monocapas Autoensambladas de alcanotioles .....	46
2. Incorporación covalente de dendrímeros PAMAM a las MAE's .....	48
3. Electroformación de Ni-ciclám sobre la superficie modificada.....	51
CAPÍTULO III. APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES .....	54
3.1 Electro-oxidación de 2-propanol .....	54
3.1.1 Au desnudo.....	55
3.1.2 Au modificado con Ni-ciclám (Interfase Au-6).....	56

3.1.3 Au modificado con dendrímeros PAMAM y Ni-ciclam .....	58
a) Electrodo modificado en medio semi-orgánico (Modificación progresiva) ..	60
b) Electrodo modificado con MAE's de tioles, dendrímeros y Ni-ciclam .....	60
3.2 Electro-oxidación de etanol .....	62
3.2.1 Au desnudo .....	63
3.2.2 Au modificado con Ni-ciclam (Interfase Au-6) .....	63
3.2.3 Au modificado con MAE's de tioles, dendrímeros y Ni-ciclam .....	64
3.3 Electro-oxidación de metanol .....	66
3.3.1 Au desnudo .....	67
3.3.2 Au modificado con Ni-ciclam (Interfase Au-6) .....	68
3.3.3 Au modificado con dendrímeros PAMAM y Ni-ciclam .....	72
a) Electrodo modificado en medio semi-orgánico (Modificación progresiva) ..	72
b) Electrodo modificado en forma simultánea .....	72
c) Electrodo modificado con MAE's de tioles, dendrímeros y Ni-ciclam .....	73
3.4 Mecanismo de oxidación del metanol .....	75
CONCLUSIONES .....	78
RECOMENDACIONES .....	82
ANEXOS .....	83
ANEXO A. MATERIALES Y MÉTODOS .....	84
A.1 Materiales y reactivos .....	85
A.2 Métodos .....	86
ANEXO B. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS .....	87
B.1 Tioles .....	88
B.2 Alcoholes .....	88
B.2.1 Alcoholes primarios .....	88
B.2.2 Alcoholes secundarios .....	88
B.2.3 Alcoholes terciarios .....	89
B.2.4 Punto de ebullición .....	89
B.2.4.1 Fuerzas de dispersión .....	90
B.2.4.2 Interacciones dipolo-dipolo .....	90
B.2.4.3 Puentes de hidrógeno .....	90
B.2.5 Solubilidad en agua .....	91
B.2.6 Reacciones de oxidación .....	92
B.2.6.1 Alcoholes primarios .....	92
B.2.6.2 Alcoholes secundarios .....	93
B.2.6.3 Alcoholes terciarios .....	93
B.3 Compuestos macrocíclicos .....	93
B.3.1 Algunos conceptos básicos .....	93
B.3.1.1 Ligando .....	93
B.3.1.2 Ligandos macrocíclicos de nitrógeno .....	94
B.3.1.3 Complejos macrocíclicos tetraaza de níquel .....	95
ANEXO C. ELECTROCATÁLISIS .....	96
Catálisis redox .....	97

Catálisis química.....	97
ANEXO D. FUNDAMENTOS DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA .....	99
Sistemas reversibles.....	104
Sistemas no reversibles.....	105
ANEXO E. TERMINOLOGÍA EMPLEADA.....	106
REFERENCIAS.....	108



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Esquema de las partes que conforman una monocapa autoensamblada .....	8
Fig. 2 Representación de la forma en que se lleva a cabo la quimisorción de tioles sobre la superficie metálica .....	9
Fig. 3 Esquema de una MAE de decanotiol sobre Au .....	10
Fig. 7 Propiedades básicas de los dendrímeros .....	17
Fig. 8 Esquema del cambio estructural que presenta un dendrímero adsorbido en una superficie de Au .....	19
Fig. 9 Efecto de la presencia de alcanotioles sobre la estructura de los dendrímeros adsorbidos en Au .....	20
Fig. 10 Forma en la que se preparan los electrodos de gota de Au .....	28
Fig. 11 Celda electroquímica para los experimentos de VC .....	30
Fig. 12 Estructura química del Ni-ciclam, <b>6</b> .....	31
Fig. 13 VC para la electroformación de Ni-ciclam sobre electrodo de Au .....	32
Fig. 14 Primer ciclo en la electroformación de Ni-ciclam sobre Au .....	34
Fig. 15 Funcionalización de la superficie de Au con grupos -OH .....	35
Fig. 16 Inmovilización de Ni-ciclam sobre la superficie de Au mediante enlaces Au-O-Ni .....	35
Fig. 17 Crecimiento de la película de Ni-ciclam mediante enlaces Ni-O-Ni .....	36
Fig. 18 Representación de la interfase Au/Ni-ciclam .....	36
Fig. 19 VC para electrodo de Au modificado con Ni-ciclam, 5 ciclos .....	37
Fig. 20 VC a diferentes velocidades de barrido, electrodo de Au/Ni-ciclam .....	38
Fig. 21 Variación de la corriente de pico de oxidación de Ni-ciclam con la velocidad de barrido .....	38
Fig. 22 VC para electrodo de Au/Ni-ciclam .....	39
Fig. 23 Imágenes de mapeo SEM sobre electrodos de Au modificado con Ni-ciclam ..	40
Fig. 24 Electroformación de Ni-ciclam en NaOH/CH <sub>3</sub> CN 1:4 sobre electrodo de Au ....	41

Fig. 25 Electroformación de Ni-ciclám en NaOH/CH <sub>3</sub> CN 1:4 sobre electrodo de Au premodificado con dendrímeros PAMAM con grupos -OH ó -COOH .....	42
Fig. 26 VC en 4 etapas de 5 ciclos cada uno, en electrodo de gota de Au .....	44
Fig. 27 VC para electrodo de Au desnudo en TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M en DMSO.....	46
Fig. 28 Voltamperograma de desorción de <b>1</b> en TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M en DMSO.....	47
Fig. 29 Voltamperograma de desorción de <b>2</b> en TBAPF <sub>6</sub> 0,1 M en DMSO.....	47
Fig. 30 Mecanismo de formación del enlace covalente entre dendrímeros y tioles .....	49
Fig. 31 Respuesta voltamperométrica del par Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> / Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> en electrodo de Au desnudo y electrodo de Au modificado con <b>2-4+</b> .....	50
Fig. 32 Respuesta voltamperométrica del par Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> / Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> en electrodo de Au desnudo y electrodo de Au modificado con <b>1-3-</b> .....	50
Fig. 33 Posible conformación superficial de los distintos electrodos preparados.....	52
Fig. 34 Electro-oxidación de 2-propanol sobre electrodo de Au desnudo .....	55
Fig. 35 Electro-oxidación de 2-propanol en la interfase Au- <b>6</b> .....	57
Fig. 36 VC para la oxidación de 2-propanol en electrodo de Au- <b>6</b> a diferentes velocidades de barrido.....	57
Fig. 37 Oxidación electrocatalítica de 2-propanol en la interfase Au- <b>5-6</b> .....	59
Fig. 38 Curvas de calibración para la oxidación de 2-propanol sobre las interfases de Au/Ni-ciclám (Au- <b>6</b> ) y Au/Dendrímero PAMAM(OH)/Ni-ciclám (Au- <b>5-6</b> ) .....	60
Fig. 39 Curvas de calibración para la oxidación de 2-propanol sobre electrodos de Au/Ni-ciclám (Au- <b>6</b> ), Au/Tiol/Ni-ciclám (Au- <b>1-6</b> y Au- <b>2-6</b> ) y Au/Tiol/Dendrímero/Ni-ciclám (Au- <b>1-3-6</b> y Au- <b>2-4-6</b> ) .....	61
Fig. 40 VC para la electro-oxidación de etanol en Au desnudo .....	63
Fig. 41 Electro-oxidación de etanol en la interfase Au- <b>6</b> .....	64
Fig. 42 Electro-oxidación de etanol en la interfase Au- <b>2-4-6</b> .....	65
Fig. 43 Curvas de calibración para la oxidación de etanol en electrodos de Au/Ni-ciclám (Au- <b>6</b> ), Au/Tiol/Ni-ciclám (Au- <b>1-6</b> y Au- <b>2-6</b> ) y Au/Tiol/Dendrímero/Ni-ciclám (Au- <b>1-3-6</b> y Au- <b>2-4-6</b> ) .....	65
Fig. 44 VC para electrodo de Au en NaOH 0,1 M + MeOH 0,4 M.....	67
Fig. 45 Oxidación electrocatalítica de metanol en la interfase Au- <b>6</b> .....	68

Fig. 46 VC en NaOH 0,1 M + MeOH 0,1 M sobre el electrodo de Au-6 .....	69
Fig. 47 VC en NaOH 0,1 M + MeOH 0,2 M sobre el electrodo de Au-6 .....	70
Fig. 48 Curvas de calibración para la oxidación de metanol sobre las interfases de Au/Ni-ciclam (Au-6), Au/Dendrímtero PAMAM(COOH)/Ni-ciclam (Au-3-6) y Au/Dendrímtero PAMAM(OH)/Ni-ciclam (Au-5-6) .....	72
Fig. 49 Curvas de calibración para la oxidación de metanol sobre electrodos de Au/Ni-ciclam (Au-6), Au/Dendrímtero PAMAM(COOH)/Ni-ciclam (Au-3-6) y Au/Dendrímtero PAMAM(OH)/Ni-ciclam (Au-5-6) .....	73
Fig. 50 Curvas de calibración para la oxidación de metanol en las interfases de Au/Ni-ciclam (Au-6), Au/Tiol/Ni-ciclam (Au-1-6 y Au-2-6) y Au/Tiol/Dendrímtero/Ni-ciclam (Au-1-3-6 y Au-2-4-6) .....	74
Fig. 51 Punto de ebullición de alcoholes y alcanos en base al número de átomos de carbono.....	89
Fig. 52 Formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de alcohol.....	91
Fig. 53 Estructura de compuestos macrocíclicos de nitrógeno .....	94
Fig. 54 Transferencia electrónica mediada por especies inmovilizadas sobre el electrodo .....	97
Fig. 55 Programa de perturbación de potencial en voltamperometría cíclica.....	100
Fig. 56 Voltamperograma cíclico de un par O/R, en sentido catódico .....	102
Fig. 57 Parámetros que se obtienen a través de la voltamperometría cíclica .....	103