

Polimerización biomimética de PEDOT/PSS catalizada por hematina inmovilizada en sílica mesoporosa (MCM-41)

Magdalena Galindo-Guzmán^a y Erika Flores-Loyola^{b*}

^aFacultad de Agricultura y Zootecnia. Universidad Juárez del Estado de Durango. Carretera Gómez Palacio-Tlahualilo km. 35, Domicilio Conocido, Venecia, Dgo. 35170.

^bEscuela de Ciencias Biológicas. Universidad Autónoma de Coahuila. Carretera Torreón-Matamoros Km 7.5, Ciudad Universitaria, Torreón, Coahuila.

*E-mail: erika-flores@uadec.edu.mx.

Recibido 7 de noviembre de 2012, Aceptado 3 de diciembre de 2012

Resumen

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) es uno de los polímeros conjugados más estudiados en los últimos años debido a sus interesantes propiedades electro-ópticas. Este polímero manifiesta conductividad, puede ser usado en dispositivos electrocrómicos y es sintetizado a partir del monómero 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT). Los protocolos sintéticos más utilizados, hasta la fecha, para obtención de PEDOT implican condiciones altamente oxidantes y pH muy bajos que no son compatibles con sistemas biológicos de síntesis, por lo que como alternativa, en este trabajo se plantea el uso de un catalizador biomimético basado en hematina soportada en MCM-41 para su uso en la oxidación de EDOT en condiciones ácidas a pH 2 en presencia de poliestirensulfonato (PSS) como agente dopante y H₂O₂ como agente oxidante. Se evaluó el rendimiento de las reacciones biomiméticas bajo diferentes condiciones de reacción, así como la capacidad de reutilización del catalizador. Los resultados mostraron que la concentración mínima de catalizador hematina/MCM-41 es de 5 mg y que éste puede ser reutilizado hasta en nueve ciclos de reacción sin que esto afecte el rendimiento de obtención de PEDOT/PSS, el cual se mantuvo entre 68-81%. Además se estableció, mediante análisis por espectroscopias UV-Visible y FT-IR que las propiedades químicas del PEDOT/PSS son comparables a las obtenidas por otros métodos de síntesis y que estas no varían en función de la concentración de oxidante. Lo anterior indica que el catalizador biomimético hematina/MCM-41 es estable bajo las condiciones de reacción estudiadas y por tanto representa una alternativa viable de bajo costo para obtención de PEDOT/PSS.

Palabras Clave: polietilendioxitiofeno, polimerización biomimética, hematina.

1. Introducción

El poli (3,4 etilendioxitiofeno) es uno de los miembros relativamente más nuevos de la familia de los polímeros conjugados, el cual muestra propiedades electro-ópticas [1] muy interesantes, las cuales incluyen buena estabilidad electroquímica, ambiental y térmica. La posibilidad de utilizar este polímero conductor de electricidad para biosensores [2], sensores de ADN [3] y administración de fármacos aplicados ya ha sido explorado.

Enzimas como la peroxidasa de rábano picante (HRP), han sido utilizadas para la polimerización de monómeros como EDOT [4]. Este tipo de procesos presentan la ventaja de emplear condiciones de reacción ambientalmente benignas, alto rendimiento de polimerización, mayor control en la regioregularidad y estereoquímica de la reacción conduciendo a la obtención de PEDOT soluble, procesable y conductor de electricidad. Sin embargo, a pesar del enorme potencial de las enzimas en la síntesis de polímeros, existen desventajas que no pueden ser soslayadas; en particular el alto costo que involucra su separación y purificación. La obtención

de polímeros como PEDOT se ve favorecida en condiciones de reacción ácidas, bajo las cuales la mayoría de enzimas son desnaturalizadas después de cierto tiempo.

Una alternativa interesante a la síntesis enzimática [5] es la síntesis biomimética la cual, en principio, utiliza especies químicas más simples que imitan la función de las enzimas. Lo anterior presenta un gran avance con respecto a la síntesis enzimática, en la cual las enzimas eran irrecuperables al concluir la polimerización [6]. La hematina utilizada en procesos de síntesis biomimética es una molécula similar al sitio activo de las peroxidases, y se comporta como un catalizador útil para la polimerización de algunos polímeros conductores [7]. Sin embargo, esta molécula es insoluble e inactiva a pH ácido, condiciones bajo las cuales se obtienen la mayoría de los polímeros conductores, por lo que se tiene que establecer un mecanismo que le permita mantenerse activa en el medio de reacción, favoreciendo así su actividad catalítica y evitando su oxidación. Por lo anterior, en este trabajo se utilizó hematina como catalizador biomimético. La hematina fue soportada en sílica mesoporosa tipo

MCM-41 la cual le permite permanecer en suspensión a pH ácido, además que le infiere estabilidad química hacia condiciones de pH y temperatura, y facilita el proceso de recuperación a través de un proceso de separación simple. Este sistema biomimético fue estudiado en la polimerización oxidativa de EDOT para obtener el polímero correspondiente (PEDOT) el cual fue caracterizado para evaluar sus propiedades estructurales. Con el fin de disminuir los costos de producción de PEDOT se realizó la recuperación del sistema hematina/MCM-41 al concluir la polimerización, determinando el rendimiento de formación de este polímero, en función del número de ciclos y del tiempo de reacción.

2. Parte Experimental

Para la polimerización biomimética de EDOT catalizada por hematina/MCM-41 fueron hechos reaccionar 36.8 mg de PSS (Sigma) al 18% disueltos en agua desionizada, con 18 mM de EDOT (Sigma) seguido por la adición de 5 mg de catalizador. Finalmente, la polimerización es iniciada por la adición de 800 μL de H_2O_2 (Analytica) 0.03% en peso, el cual fue añadido en pequeños incrementos. Los reactivos fueron dejados reaccionar durante diferentes periodos de tiempo con agitación constante a temperatura ambiente, hasta generar una solución de color azul la cual indica la formación de PEDOT en su estado dopado (PEDOT/PSS). La estructura química del PEDOT sintetizado fue comprobada por técnicas espectroscópicas FTIR (espectrofotómetro Nicolet IR100) y UV-Visible (espectrofotómetro Genesys UV 10). La polimerización de EDOT fue estudiada bajo diferentes condiciones: tiempo de reacción, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de hematina y la reutilización de hematina/MCM-41.

3. Resultados y discusión

La determinación del rendimiento de reacción de polimerización biomimética de EDOT después de 8 y 24 horas, mostró que a mayor tiempo de reacción el rendimiento se incrementa de manera considerable desde 29% para el tiempo de 8 h hasta 87% para 24 h por lo que en estudios subsecuentes todas las reacciones fueron dejadas en agitación durante 24 horas. Con el fin de evaluar si el tiempo de reacción afectaba la estructura del PEDOT además del rendimiento, se llevó a cabo la caracterización por UV-visible del PEDOT obtenido a los diferentes tiempos. Los espectros (Figura 1) mostraron en ambos casos, dos bandas de absorción una en 275 nm y otra alrededor de 770 nm. La primera

correspondiente a una transición de los electrones del orbital $n \rightarrow \pi^*$ y la segunda a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi$ indicadora de formación de un polarón [4], especie encargada de la conductividad eléctrica de los polímeros conjugados, lo que significa que el PEDOT obtenido en estas reacciones presenta propiedades conductoras de la electricidad. Cabe mencionar que los espectros obtenidos son similares a los reportados para PEDOT obtenido por otros métodos de síntesis [4].

Una vez establecido el tiempo de reacción adecuado para la polimerización, se llevó a cabo la reacción utilizando diferentes concentraciones de H_2O_2 con el fin de establecer si el oxidante afectaba la actividad del catalizador hematina/MCM-41. El análisis por UV-Visible mostró que las propiedades estructurales del PEDOT no se ven afectadas cuando se emplean diferentes concentraciones de oxidante (Figura 2) ya que los espectros obtenidos muestran las dos bandas de absorción típicas del PEDOT/PSS. Por otro lado, el análisis del rendimiento de la reacción de polimerización (tabla 1) mostró que no existe una disminución considerable del rendimiento de la reacción a medida que la concentración del agente oxidante aumenta, manteniéndose entre 63 y 82%.

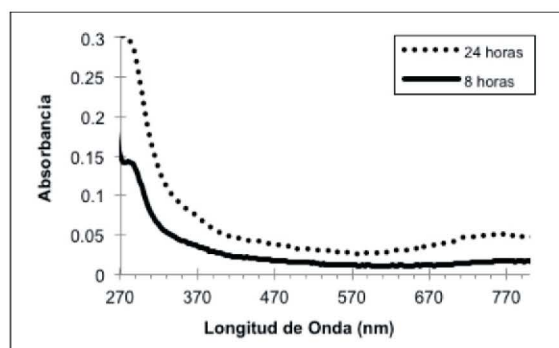


Figura 1. Espectro UV-vis del PEDOT sintetizado bajo diferentes tiempos de reacción.

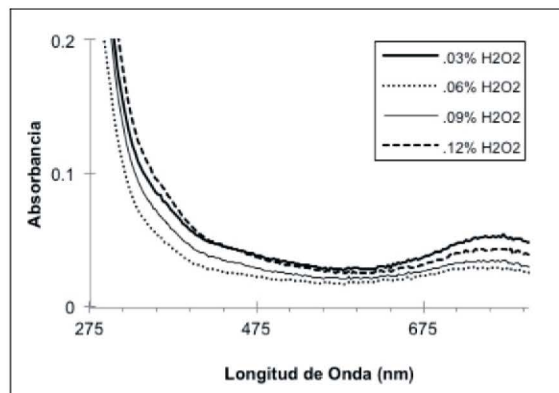


Figura 2. Espectros UV-visible de PEDOT sintetizado bajo diferentes concentraciones de oxidante (0.03, 0.06, 0.09 y 0.12% de H_2O_2).

Tabla 1. Rendimiento de reacción con diferentes concentraciones de oxidante.

% H ₂ O ₂	% Rendimiento
0.03	75
0.06	63
0.09	70
0.12	82

Con el fin de establecer la cantidad de catalizador mínima necesaria para la polimerización de EDOT se adicionaron desde 5 hasta 20 mg de hematina inmovilizada al medio de reacción. El análisis del rendimiento (Tabla 2) mostró que éste es independiente de la cantidad de catalizador utilizada, es decir, que se requieren cantidades tan pequeñas como 5 mg de catalizador para iniciar la polimerización de EDOT bajo las condiciones de estudio. Con el fin de establecer si la concentración de catalizador afecta la estructura del PEDOT, se llevó a cabo el análisis espectroscópico de todas las muestras preparadas. Sin embargo, los resultados mostraron espectros con un patrón de absorción idéntico al de la Figura 2 e idénticos entre sí, con lo cual puede decirse que la estructura química de este polímero no se ve afectada por la cantidad de catalizador utilizada para su obtención.

Una vez concluida cada reacción de polimerización, el sistema catalítico hematina/MCM-41 fue separado y reutilizado en varios ciclos subsecuentes con el fin de evaluar su capacidad de reutilización. Los espectros de absorción del PEDOT obtenido después de cada ciclo de reacción, muestran características similares (Figura 4), de esta manera se establece que la reutilización del sistema catalítico no genera ningún efecto negativo sobre sus propiedades químicas lo que indica que no existe deterioro en la capacidad ni en la especificidad oxidativa de la hematina soportada.

Tabla 2. Rendimiento de reacción con diferentes concentraciones de catalizador.

Cantidad de catalizador (mg)	Rendimiento (%)
5	85
10	82
15	81
20	83

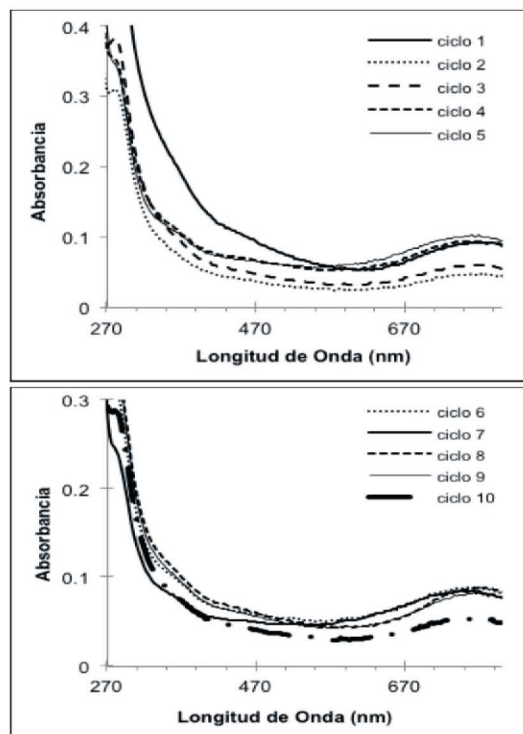


Figura 4. Espectros UV-visible de PEDOT obtenido en diferentes ciclos de reacción.

El análisis del rendimiento de las reacciones en los diferentes ciclos de reuso (Tabla 3) mostró poca variación lo que indica que no existe pérdida considerable de la actividad catalítica del catalizador cuando es reutilizado, sino hasta después del ciclo 9, donde se observa una disminución en el rendimiento el cual fue progresivo en ciclos subsecuentes (no reportados).

Tabla 3. Rendimiento de reacción en la reutilización de sistema hematina/MCM-41.

Muestra	Rendimiento %	Muestra	Rendimiento %
ciclo 1	81	ciclo 6	74
ciclo 2	72	ciclo 7	74
ciclo 3	85	ciclo 8	83
ciclo 4	78	ciclo 9	74
ciclo 5	76	ciclo 10	68

Con el fin de establecer la estructura química del PEDOT sintetizado, se llevó a cabo el análisis por espectroscopía FTIR. En todos los casos se obtuvieron espectros de absorción similares a los reportados para PEDOT sintetizado por otros

métodos de síntesis (Figura 5) donde se observaron las señales características para la estructura del complejo PEDOT y del PSS utilizado como dopante. En 1195, 1139, y 1089 cm^{-1} las bandas de estiramiento de los enlaces C-O-C en el grupo etilendioxi. El pico en 1521 cm^{-1} debido al estiramiento del anillo del tiofeno [8]. Además de las vibraciones débiles en la región de 1062 cm^{-1} atribuidas a la tensión del enlace C-O y las señales correspondientes a la tensión de los enlaces C-S del tiofeno en 979, 937, y 840 cm^{-1} . En los espectros también se lograron apreciar las bandas indicativas de la presencia del PSS en 1698, 1381, 1066, y 940-875 cm^{-1} .

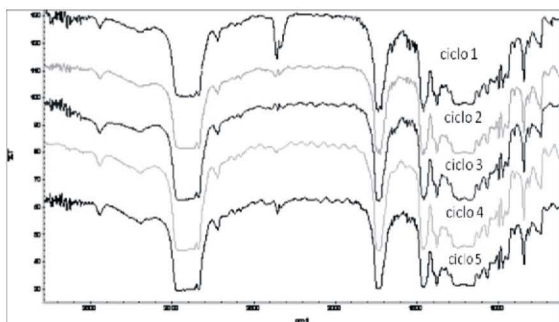


Figura 5. Espectros FT-IR de reutilización de sistema hematina/MCM-41.

5. Conclusiones

A partir de los resultados se estableció que la hematina soportada en el material MCM-41 cataliza de manera eficiente la polimerización de EDOT en presencia de PSS, dando lugar a la formación de un polímero cuya caracterización por espectroscopía UV-visible dio lugar a espectros similares a los reportados para aquel sintetizado por oxidación química y enzimática. Además, se observó la presencia de una banda indicativa de la formación de una especie portadora de carga (polarón), lo que significa que este polímero presenta propiedades conductoras de la electricidad. Se estableció que la concentración mínima de catalizador hematina/MCM-41 necesario para una reacción de polimerización de EDOT es de 0.15 mg/mL, y que un incremento en ésta no conlleva a rendimientos significativamente mayores. De igual manera se estableció que es necesario un tiempo de reacción de 24 horas para asegurar que la polimerización de EDOT se lleve a cabo en su totalidad. Es importante recalcar que, en los resultados obtenidos por espectroscopia UV-visible, no se observaron diferencias en los espectros del PEDOT obtenido con diferentes concentraciones de oxidante lo que

confirma que el uso de diferentes concentraciones de H_2O_2 no afecta de modo alguno la actividad catalítica del sistema hematina/MCM-41 ni la estructura del PEDOT. Esto es debido a que el soporte inorgánico MCM-41 proporciona mayor estabilidad química a la hematina, la cual no sufre procesos de oxidación por acción del H_2O_2 que puedan afectar su actividad catalítica.

Por lo anteriormente descrito, el sistema biomimético estudiado en este trabajo se plantea como una alternativa al uso de catalizadores biológicos, con las mismas ventajas de éstos, pero con una mayor estabilidad química y menor costo, el cual puede ser utilizado para la obtención de PEDOT con una combinación única de propiedades tales como conductividad eléctrica y solubilidad en agua, lo cual mejora sus características de procesabilidad, no sin considerar que este catalizador puede ser reutilizado hasta en 9 ciclos de reacción en medio ácido sin que esto se afecte su eficiencia catalítica.

6. Referencias

1. Groenendaal, L.B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481-494.
2. Kros, A.; Van Hövell, S. W. F. M.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Nolte, R. J. M. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1555-1557.
3. Krishnamoorthy, K.; Gokhale, R. S.; Contractor, A. Q.; Kumar, A. *Chem. Comm.* **2004**, 7, 820-821.
4. Rumbau, V.; Pomposo, J.; Eleta, A.; Rodriguez, J.; Grande, H.; Mecerreyes, D.; Ochoteco *Biomacromolecules* **2007**, 8, 315.
5. Akkara J. A.; Wang, J.; Yang, P.; Gonsalves K.G. *Macromolecules* **2000**, 33, 2377-2382.
6. Amisha-Kamal, K.; Behere D.V. *Biochem.* **2002**, 41, 9034.
7. Bruno, F.F.; Fossey, S. A.; Nagarajan, S.; Nagarajan, R.; Kumar, J.; Samuelson, L. A. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 586-589.
8. Hernandez, V.; Ramirez, F. J.; Otero, T. F.; Lopez Navarrete, J. T. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100-114.