



# LA DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LOS MONÓMEROS, QUE FORMAN COMPLEJOS, SOBRE METALES DE TRANSICIÓN

V.V. Tkach; V.V. Nechyporuk y P. I. Yagodynets´

Universidad Nacional de Chernivtsi, Calle de Kotsybyns´ky, 2,  
Instituto de Biología, Química y Biorecursos, 58012, Ucrania,  
Teléfono +380665405513; Correo-E: [nightwatcher2401@gmail.com](mailto:nightwatcher2401@gmail.com)

**RESUMEN:** La electropolimerización de un monómero, que contiene grupos que forman complejos metálicos, sobre metales de transición, fue descrita matemáticamente por intermedio de la teoría de estabilidad lineal y del análisis de bifurcaciones. Con el modelo matemático se evalúa la influencia de factores superficiales (adsorción y desorción del monómero), electroquímicos (influencias a la capa doble) y de la formación del complejo sobre el proceso de la electropolimerización.

**PALABRAS-CLAVE:** complejos metalorgánicos, polímeros conductores, inestabilidades electroquímicas, comportamiento superficial, estado estacionario estable.

**ABSTRACT:** The electropolymerization of a monomer, containing functional groups that form metallic complexes, over the transition metals, was described mathematically by the linear stability theory and bifurcational analysis. With the mathematical model, the influence of surface factors (monomer adsorption and desorption), electrochemical factors (influences in DEL) and complex formation factors on the electropolymerization process is evaluated.

**KEYWORDS:** metalorganic complexes; conducting polymers; electrochemical instabilities, surface behavior, stable steady-state

## 1. INTRODUCCIÓN

El escoge del monómero para el polímero conductor que se obtiene se determina por su uso. Por ejemplo, los polímeros que van a usarse en revestimientos de corrosión deben poseer excelente adhesión y los que se usan en sensores, la capacidad de entrar en la reacción específica con el analito [1 – 25].

Pero algunos de los monómeros pueden hacer el mecanismo de su polimerización electroquímica sobre ciertos metales más complicado. El fenómeno de la formación de complejos metalorgánicos entre los compuestos adsorbidos y el metal de electrodo ya ha sido observado en la modificación electroquímica, bien como en la electropolimerización [26 – 27]. Para el proceso de modificación electroquímica, ya ha sido considerado dañoso para el rendimiento del

producto final. Pero para el caso de la síntesis electroquímica de polímeros electroconductores, la formación de complejos contribuyé en la adhesión de la película polimérica, en la conductividad y en el color.

Otrosí, la síntesis electroquímica de polímeros conductores, en modos diferentes ha sido demostrada a acompañarse por inestabilidades electroquímicas, como el comportamiento oscilador y monotónico. [28 – 38]. Una explicación fenomenológica, aunque pueda dar interpretaciones lógicas a las inestabilidades, no puede tener confirmación rígida. Además, tal interpretación explica tal comportamiento para un sistema en particular, no abordando los otros sistemas semejantes.

Un modelo matemático, capaz de describir adecuadamente los procesos en el sistema, puede eliminar los dos lados negativos de explicación



fenomenológica, bien como hacer más claro el mecanismo de procesos que acontecen en él.

Nosotros ya hemos hecho varias tentativas de describir los otros tipos de electropolimerización [39 – 54]. En este trabajo se tratará del modelaje matemático del sistema con la electropolimerización de un monómero.

## 2. EL SISTEMA Y SU MODELO

Para describir matemáticamente la electropolimerización potencioestática de un monómero, capaz de formar complejo, usamos 3 variables:

$c$  – la concentración del monómero en la capa pré-superficial;

$\theta$  – el grado de recubrimiento de la superficie con el monómero;

$\chi$  – el grado de recubrimiento de la superficie con el complejo del monómero.

Se supone que el líquido está agitándose intensamente y así el flujo de convección puede ser menospreciado, que el electrolito de soporte está en exceso y así se puede menospreciar el flujo de migración, bien como la diferencia concentracional del dopante. El perfil concentracional de la capa de difusión se supone a ser lineal y su espesura, a ser constante e igual a  $\delta$ .

El monómero entra en la capa pre-superficial difundiendo hacia allá y también desorbiéndose de la superficie y saliendo por intermedio de su adsorción. Así, su ecuación de balance será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c) \right) \equiv F_1 \quad (1)$$

En que  $v_1$  y  $v_{-1}$  son las velocidades de la adsorción y de la desorción del monómero  $D$  es el coeficiente de la difusión y  $c_b$  la concentración del monómero en el interior de la solución

El monómero entra la superficie anódica adsorbiendo en ella y sale de ella disolviendo. Él también participa en la electropolimerización anódica y desde entonces la ecuación del balance del monómero en la superficie será descrita como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \Gamma_{t,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2 - v_3) \equiv F_2 \quad (2)$$

Siendo  $\Gamma_{t,\max}$  la concentración máxima superficial del monómero,  $v_2$  la velocidad de la

polimerización electroxidativa y  $v_3$  la de la formación del complejo.

El complejo se forma por intermedio de la reacción del monómero con la superficie metálica y participa en la electropolimerización. Así puesto, su ecuación de balance será:

$$\frac{d\chi}{dt} = \Gamma_{\chi,\max} (v_3 - v_2) \equiv F_3 \quad (3)$$

Siendo  $\Gamma_{\chi,\max}$  la concentración superficial máxima del complejo.

Las velocidades de la adsorción y de la desorción del monómero se podrán describir como:

$$v_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}} \gamma\right) \exp(a\theta) c_s (1 - \theta = \chi)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta) \theta$$

Siendo  $k_1$  y  $k_{-1}$  las constantes de la adsorción y de la desorción del monómero,  $K_1$  y  $K_0$  las capacidades eléctricas de las partes de la capa doble que se refieren a la superficie ocupada por el monómero y la libre,  $\phi_1$  significa el salto del potencial relativo al de carga cero y relativo a la parte de la superficie cubierta por el monómero, y  $\phi_0$  significa el salto del potencial relativo al potencial de la carga cero.

La velocidad de la electropolimerización se puede calcular como:

$$v_2 = k_2 \theta^x \chi^y \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

Siendo  $k_2$  la constante de la reacción,  $x$  e  $y$  los ordenes de la reacción del monómero y del complejo,  $z$  el número de los electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  significa la constante universal de gases,  $T$  significa la temperatura absoluta del vaso.

La velocidad de la formación del complejo se describe como:

$$v_3 = k_3 \theta \exp(\beta_1 \chi)$$

Siendo  $\beta_1$  el coeficiente de la interacción atractiva entre el monómero y superficie metálica

Las ordenes  $x$  e  $y$  pueden ser obtenidas por intermedio de la aplicación de las leyes de copolimerización.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento de este sistema será descrito con el uso de la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi para el sistema de ecuaciones (1 – 3) será descrito como:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

Siendo que:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right)$$

$$a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} \right) \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial \chi} = -\frac{\partial v_1}{\partial \chi}$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max}^{-1} \frac{\partial v_1}{\partial c}$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max}^{-1} \left( \frac{\partial v_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_2}{\partial \theta} - \frac{\partial v_3}{\partial \theta} \right)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial \chi} = \Gamma_{\max}^{-1} \left( \frac{\partial v_1}{\partial \chi} - \frac{\partial v_2}{\partial \chi} - \frac{\partial v_3}{\partial \chi} \right)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0 \quad a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = \Gamma_{c,\max}^{-1} \left( \frac{\partial v_3}{\partial \theta} - \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial \chi} = \Gamma_{c,\max}^{-1} \left( \frac{\partial v_3}{\partial \chi} - \frac{\partial v_2}{\partial \chi} \right)$$

Para simplificar el análisis de la matriz, introducimos nuevas variables y así el determinante de la matriz obtendrá la forma:

$$\frac{2}{\delta \Gamma_{\max} \Gamma_{c,\max}} \begin{vmatrix} -L - \kappa & -\Sigma_s & X_s \\ L & \Sigma_s - \Sigma_p - \Sigma_c & X_s - X_p - X_c \\ 0 & \Sigma_c - \Sigma_p & X_c - X_p \end{vmatrix}$$

Se puede mostrar que, según el criterio de Routh y Hurwitz, la condición del estado estacionario puede ser simplificada hasta  $\text{Det } J < 0$ .

Resolviéndola, se obtiene la condición del estado estacionario en su forma siguiente:

$$\kappa > \frac{L(\Sigma_c X_s - \Sigma_p X_s + \Sigma_c X_s + \Sigma_s X_c - \Sigma_s X_p - \bar{A})}{\bar{A}}$$

Siendo que

$$\bar{A} = \Sigma_s X_c - 2\Sigma_p X_c - 2\Sigma_c X_c - \Sigma_s X_p - \Sigma_c X_s + \Sigma_p X_s$$

Esta condición puede ser interpretada de forma siguiente. El estado estacionario tiende a ser estable en el caso del “modo cinético”, cuando la velocidad de la difusión del monómero es superior a la de los procesos químicos. Otrosí, en el estado estacionario la estabilidad es favorecida, cuando las velocidades de la electropolimerización y de la formación del complejo tienen valores superiores que la diferencia entre las velocidades de adsorción y desorción.

Cuando las influencias de los factores mencionados son iguales, ocurre la inestabilidad monótonica, la condición de cuya aparición puede ser escrita como:

$$\kappa = \frac{L(\Sigma_c X_s - \Sigma_p X_s + \Sigma_c X_s + \Sigma_s X_c - \Sigma_s X_p - \bar{A})}{\bar{A}}$$

Para que la inestabilidad oscilatoria se realice, es preciso (no siendo bastante) que la diagonal principal de la matriz de Jacobi contenga los elementos positivos (que describen la positiva conexión del retorno).

En la diagonal principal hay 3 elementos, capaces de ser positivos:

- $\Sigma_s$ , en las condiciones de interacción atractiva de partículas adsorbidas,
- $-\Sigma_p$  en el caso de influencias a la capa doble de la electropolimerización ( $\phi_0 < 0$ )
- $X_c$  en el caso de la interacción entre el filme y la superficie del ánodo. Esta última condición no es característica para los monómeros sin formación de complejos. Así siendo, el mencionado proceso da su impacto al comportamiento oscilatorio.

### 4. CONCLUSIONES

- Se confirma la presencia en el sistema de estructuras disipativas temporales, cuya existencia es mantenida por la difusión del monómero y por la formación del polímero.

- La estabilidad del estado estacionario es favorecida por el modo cinético y cuando las velocidades de los procesos químicos y electroquímicos en la superficie son más rápidos que la diferencia de las velocidades de adsorción y desorción.



- La inestabilidad oscilatoria puede ser causada por los factores superficiales (interacciones atractivas de las moléculas adsorbidas entre sí y con la superficie) y electroquímicos.

## 5. REFERENCIAS

1. Takeda, S.; Yagi, H.; Mizuguchi, S. *Et. Al. J. Flow Inj. Anal.*, 25(2008), 77 – 79
2. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak., *Sensors*, 7(2008), 3027 – 3042
3. C.S. Lee, J. P. Bell, J. Mat. Sci., 30(1995), 3827
4. G. Pistoia, *Gass. Chim.*, 26(1974), 127
5. Guisti P., *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 50(1975), 133
6. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., The mechanisms of pyrrole electropolymerization Saboraud G., *Chem. Soc. Rev.*, 2000.,29, 283 – 293
7. Simonet, J.; Rault-Berthelot, The anodic oxidation of fluorene and some of its derivatives. Conditions of the formation of a new conductive polymer. *Synth. Met.* 1985, Vol. 182, P. 186.
8. Diaz, A.F.; Bargon, J. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.A.; Marcel Dekker: New York, 1986, p. 81.
9. Аксіментьєва О.І., Фізико-хімічні закономірності одержання та властивості електропровідних полімерів у тонкому шарі. Автор. Дис. Докт. Хім. Наук. 02.00.04 – «фізична хімія», 2000, 25 с.
10. Adamcova, Z.; Dempirova, Film-forming electropolymerization. *L. Prog. Org. Coat.* 1989, 16, 295 – 320
11. Schirmeisen, M.; Beck, F. Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole, *J. Appl. Electrochem.* – 1989. - Vol. 19, P. 401 – 408
12. Ehrenbeck C., Juttner K. Development of an anion/cation permeable freestanding membrane based on electrochemical switching of polypyrrole. // *Electrochim. Acta.* 1996. - Vol. 41. - № 4. - P. 511 -518.
13. Hepel M. Composite polypyrrole films switchable between the anion- and cation-exchanger states. // *Electrochim. Acta.* 1996. - Vol. 41. - № 1. - P. 63-76.
14. E.Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. Thes. Deg. M.Sc. Chem.–SFU, Canada (1987).
15. Bredas J.L., Scott J.C., Yakushi K., Street G.B. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. // *Phys. Rev.* 1984. -Vol. B 30. - P. 1023-1025.
16. Diaz A.F., Kanazawa K.K. *Extended Linear Chain Compounds.* // Ed. J.S.Miller. Plenum. New York. 1983. -P.417.
17. Diaz A.F. Electrochemical preparation and characterization of conducting polymers. // *Chemica Scripta.* 1981.- Vol. 17.-P. 145-148.
18. Bazzaoui, M.; Martins, J.I.; Reis, T.C.; Bazzaoui, E.A.; Nunes, M.C.; Martins L. // *Thin solid Films.* 2005, 485, 155.
19. Польовий Д.О., Аксіментьєва О.І. Анодний синтез і спектроелектрохімічні властивості полі-3,4-етилендіокситіофену// *Наук. вісн. ЧНУ, Вип. 401.: Хімія – Чернівці, 2008., с. 117 – 119.*
20. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу і провідність спряжених полімерів. – Львів: Світ, 1998., 154 с.
21. J. Roncali.: *Chem. Rev.*, 92 (1992), 711
22. S. Kumar.: *E-J. Chem.*, 8(2010), 846
23. Sharma L K, Kumar S, Singh S and Singh R K P, *Russian J Electrochem*, 2010, 46, 37.
24. Singh S, Kumar S, Sharma L K and Singh R K P, *J Indian Chem Soc*, 2009, 86, 734-738.
25. F. Tedjar, S. Ymmel, M. Yanda, et al., *Coll. Czech. Chem. Comm*, 54(1989), 1299
26. X. Bao. *Inorg. Chem. Comm*, 38(2013), 88-91
27. M. Sousa, É. J. Dallan, R. Bertazolli. *Quím. Nova*, 23(2000), 326-330
28. G. Cornejo, G. Ramírez, M. Villagrán et al. *J. Chil. Chem. Soc.*, 28(2003)
29. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta “Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene, *Ind. J. Chem*, 2008, 47A, 1798-1803.
30. M.S. Ba-Shammakh. “Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection”, Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia
31. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. “Electrodeposition of polypyrrole films on aluminium from tartrate aqueous solution”. *J. Braz.*



Chem Soc. – 2007. - Vol.18. – N. 1. – P. 143 – 152

32. Sazou D. “The dynamic behavior of the electrochemical polymerization of indole in acetonitrile – water mixtures, *Synth. Met.* 2002, 130, 1, 45-54

33. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, "Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants", *J. Phys. Chem*, 2010, 114, 40, 12888 – 12896

34. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins “Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys’ electrodes in neutral and acid organic media, *Synth. Met.* 2002, 130, 1, 73-83

35. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal “Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants”, *J. Electroanal. Chem*, 2012, 670, 1 – 10

36. Lemos Castagno K.R., “Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100”, Tés. D. Sc. *UFRGS.*, Porto Alegre, 2007

37. Das, N.R. Agrawal, S.K.Gupta, R.P.Rastogi, “Fractal growth kinetics and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole”, *J. Phys. Chem*, 2009, 113, 5296 – 5301

38. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, “Polymerization and dissolution of polythiophene films”, *Russ. J. of Electrochem*, 2004, 3, 319 – 324

39. V.Tkach, V. Nechyporuk e P.Yagodynets’. Eletropolimerização dos compostos heterocíclicos. Modelos matemáticos// *Ciên. Tecn. Mat.* – 2012. – Vol. 24. – N 1-2. – P.54 – 58

40. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets’. As eletropolimerizações galvanostática e potenciodinâmica (em voltagem constante) dos compostos heterocíclicos e a sua descrição matemática. – 2013. – V. 10. – N. 3. – P. 249 – 256

41. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets’. The General Mathematical Model for the Oscillatory Behavior of the Electrochemical Systems with Electropolymerization of Heterocyclic Compounds in Organic Solvents in Passivation Conditions. *Avances en Química*, v. 8, p. 97-104, 2013.

42. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets’. Estudio matemático de las condiciones de estabilidad en la polimerización electroquímica de compuestos heterocíclicos en presencia de oxidantes. *Afinidad*, v. 70, p. 73-77, 2013.

43. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets’. Descripción matemática de la síntesis electroquímica de polímeros conductores en la presencia de surfactantes. *Avances en Química*, v. 8, p. 9-15, 2013.

44. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets’ P. A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos polímeros condutores no meio muito ácido// *Orbital Elec J. Chem.* – 2012. – Vol. 4, N 1. – P. 39 – 44

45. Tkach V.V., Nechyporuk V.V., Yagodynets’ P.I. The mathematical description of “the polythiophene paradox” for soluble polymers // *Georgia Chem. J.* – 2011. - Vol. 11. – N 4. – P. 387 – 391

46. В.В. Ткач, Ал. М. да Роша, «Математичний опис анодного переокиснення провідних полімерів в сильнокислому середовищі в гальваностатичному режимі». *Наук. Вісник ЧНУ.* – Вип. 658. - 2013. С 132 – 135

47. V. Tkach, V. Nechyporuk . Comportamento Eletroquímico durante a síntese eletroquímica dos filmes de compostos oxi-hidroxi de cobalto (III) e durante a síntese dos compostos deles com os polímeros condutores”. – *Anais do 2<sup>do</sup> Congresso Internacional de Corrossão INTERCORR-2012*, 14-18 de maio, 2012, Salvador, BA, Brasil. – N. 19

48. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk and P.I. Yagodynets’ – “The mathematical description for the electrochemical synthesis of heterocyclic compounds in galvanostatic mode”. – 3<sup>rd</sup> Portuguese Young Chemists’ Meeting, 9 – 11<sup>th</sup> of May 2012, Porto, Portugal - P.176

49. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets’ – “La investigación matemática de la sobreoxidación electroquímica de polipirrol en el modo potenciostático en el medio fuertemente ácido”. – XXVI Congreso Peruano de Química Mariano Eduardo de Rivero y Ustáriz, 17 al 19 de Octubre de 2012, Arequipa, Perú, P. 135

50. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets’ – “The mathematical description for the overoxidation of conducting polymers in galvanostatic and constant voltage modes”. –



APCTOS, 6<sup>th</sup> – 8<sup>th</sup> of November 2012, Lviv, Ukraine, P.62

51. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets'. . El estudio de estabilidad en el proceso del desempeño de los sensores y biosensores, basados en los polímeros conductores en medio fuertemente ácido. Rev.Colomb. Cien. Quím. Farm., v. 42, p. 30-41, 2013.

52. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets' A investigação matemática do desempenho de biossensores eletroquímicos enzimáticos, baseados nos polímeros condutores//Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm. – 2012. – Vol. 41. – N.2. – P. 203 – 216

53. Tkach V.V., Nechyporuk V.V., Yagodynets' P.I. and Meslyuk Yu. V. Mathematical model of the work of the mediated conducting polymer sensors with the use of the polymers of heterocyclic compounds//Rev. Soc. Quím. Perú. – 2011. – Vol. 77. – N 4. P. 259 – 266

54. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets' e I. Rusnak. Los biossensores, basados en los polímeros conductores y la descripción matemática de su desempeño// Orbital Elec. J. Chem. – 2012. – Vol. 4, N. 2. – P. 136 – 145