



**TECNOLÓGICO
DE MONTERREY.**

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Campus Ciudad de México

División de Ingeniería y Arquitectura

Ingeniería en Electrónica y Comunicaciones.

Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica

Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades en materiales moleculares. La electrosíntesis y su aplicación en el diseño de materiales moleculares

Autor: Diego Adolfo Santamaría Razo

Asesor: Dra. María Elena Sánchez Vergara



ITESM

**CAMPUS CIUDAD DE MEXICO
BIBLIOTECA**

México DF 5 de Mayo de 2004.

INDICE

CAPITULO 1

| | |
|-------------------------------|----|
| Introducción | 6 |
| Técnicas y Antecedentes | 7 |
| Ftalocianinas Metálicas | 13 |

CAPITULO 2

| | |
|------------------------|----|
| Objetivos | 17 |
|------------------------|----|

CAPITULO 3

| | |
|---|----|
| Metodología Experimental | 18 |
| Reactivos | 19 |
| Compuestos | 20 |
| Equipo | 20 |
| Síntesis de Materia Prima | 20 |
| Acondicionamiento de Equipo | 22 |
| Síntesis Electroquímica de Materiales | 26 |

CAPITULO 4

| | |
|---|----|
| Análisis de Resultados | 34 |
| Voltametría cíclica | 35 |
| Espectroscopía IR | 46 |
| Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) Con EDS | 52 |

CAPITULO 5

| | |
|---------------------------|----|
| Conclusiones | 61 |
| Bibliografía | 63 |

ANEXO 1 IR

ANEXO 2 ARTÍCULOS PUBLICADOS Y CONGRESOS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

TÉCNICAS Y ANTECEDENTES

En los pasados 25 años, ha habido una considerable cantidad de esfuerzos dedicados a encontrar nuevos materiales para electrónica. Al inicio de estos estudios, sólo se exploró el campo de los materiales inorgánicos, mientras que los derivados orgánicos, metal-orgánicos y organometálicos fueron casi ignorados. Las potencialidades de estos últimos se volvieron evidentes, cuando en publicaciones de 1972, Wold y colaboradores [1] (figura 1) reportaron que la sal, cloruro de tetratiofuvaleno (TTF) era un conductor a temperaturas relativamente bajas. Por otro lado; Cowan y colaboradores [2], describieron al compuesto tetratiofuvaleno-tetraciano- π -quinodimetano (TTF-TCNQ), como el primer metal orgánico (figura 2) pues su conductividad se aproxima a la del cobre a temperatura ambiente.

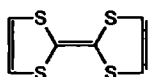


Figura 1. TTF

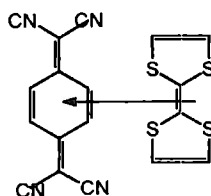


Figura 2. TTF-TCNQ

Los Materiales Moleculares están formados por condensación y organización de unidades moleculares que pueden ser especies orgánicas, organometálicas o metal-orgánicas y que posteriormente; son individualmente caracterizadas en sus propiedades como: naturaleza química, potenciales redox, orbitales más altos ocupados y más bajos más bajos desocupados (HOMO, LUMO), carácter dipolar o multipolar y polarizabilidad entre otras, pueden ser derivadas de las características de las unidades moleculares. A causa de su verdadera naturaleza, las propiedades de los materiales moleculares pueden ser derivadas de las características de las unidades moleculares que los integran.

La microestructura de estos materiales resulta fundamental, dado que están formados generalmente por apilamientos regulares de moléculas, que como encontraran Cowan y colaboradores [2], pueden generar direcciones preferenciales para la conductividad; por esta situación a menudo, estos materiales son llamados sólidos casi

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

unidimensionales o materiales de cadenas lineales de baja dimensión. Los metalomacrociclos poliméricos se piensa deben su conductividad, a la extensa deslocalización de electrones dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares, a la planaridad de los mismos, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares principalmente.

Las condiciones básicas para que en cualquier material tenga lugar transporte electrónico son:

- Formación de bandas de energía.
- Ocupación parcial de las bandas en que se encuentra el nivel de Fermi (último nivel energético ocupado).

Es importante que las bandas formadas sean lo más anchas posibles ya que la conductividad eléctrica es directamente proporcional a la movilidad de los portadores de carga y esta a su vez es mayor cuanto mayor sea la anchura de banda.

Las moléculas a escoger como bloques moleculares para formar un sólido conductor deberán tener por lo tanto orbitales π situados de forma que puedan interactuar en el sólido con tal de formar bandas de energía y además deben ser capaces de ceder o aceptar electrones con un coste energético bajo para que las bandas formadas estén parcialmente ocupadas.

Dependiendo de cómo se produzca la superposición de las moléculas en el cristal y de cual sea el grado de transferencia electrónica se forman distintas estructuras de bandas y en consecuencia se obtienen compuestos que son aislantes, semiconductores, metálicos o superconductores.

Este tipo de moléculas por ser planas tienen una dirección privilegiada de apilamiento lo que provoca que los compuestos que se derivan de ellas sean “quasi unidimensionales” y su conductividad anisotrópica, siendo mucho mayor en la dirección de apilamiento que en las otras direcciones del sólido. Este hecho diferencia a los metales

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

orgánicos de los metales clásicos que son conductores. Además provoca que a bajas temperaturas se produzcan cambios de fase de metal a semiconductor o aislante debidos a la llamada distorsión de Peierls. Esta distorsión provoca un desdoblamiento de la banda semiocupada en dos, una completamente llena y la otra vacía. A este cambio energético se le asocia una distorsión estructural por lo que el compuesto pierde su apilamiento regular y pase a formar dímeros o trímeros.

Para poder obtener una conductividad metálica se debe cumplir que la anchura de banda (W) debe ser mayor que las repulsiones colombianas (U) entre los electrones de conducción cuando se encuentran en una misma molécula. Si se cumple la relación contraria es decir $U > W$ los electrones se localizan en cada una de las moléculas y el comportamiento del sólido es de semiconductor aunque tenga bandas semiocupadas, son los llamados aislantes de Mott [3].

Con la información anterior se sabe que para poder obtener un nuevo material semiconductor, conductor o superconductor orgánico molecular, es necesario cumplir dos fases críticas y respetar cuanto más se pueda las características esenciales de cada una para aumentar así la probabilidad de obtenerlos.

- Realizar la síntesis de dadores o aceptores π adecuados.
- Formar el sólido molecular.

Una vez que se ha obtenido un nuevo dador o aceptor, es necesario conocer su potencial redox para saber si es capaz de formar las correspondientes iones radicales en el sólido molecular del cual formará parte. Para poder tener acceso a esta información es necesario realizar pruebas, en específico la Voltametría Cíclica. Dicho proceso es un método electrolítico que utiliza microelectrodos y una solución sin revolver de modo que la corriente medida sea limitada por la difusión del análisis en la superficie del electrodo. El potencial del electrodo es muestreado en forma de rampa (con incrementos proporcionales consecutivos) linear a un potencial más negativo, y después una vez muestreado más de forma inversa al voltaje con que comenzó. La exploración delantera produce un pico actual

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

para cualquier análisis que se pueda reducir a través de la gama de la exploración potencial. La corriente se aumenta hasta alcanzar el potencial alcance de reducción de la muestra analizada, para después caer cuando la concentración de la muestra se agota cerca de la superficie del electrodo. Una vez alcanzado ese potencial se invierte la polaridad del voltaje aplicado para ahora lograr el punto de oxidación. Este pico de la oxidación tendrá generalmente una forma similar al pico de la reducción.

G. Saito y J Ferraris [4] realizaron un estudio comparativo de 61 complejos diferentes en el que concluyeron que los complejos de transferencia de carga que tienen una probabilidad grande de ser metálicos son aquellos formados por dadores y aceptores en los que se cumple que $-0.02V \leq \Delta E_{redox} \leq 0.34V$ y $0.24V \geq E_1(D) \geq 0.55V$ y $-0.2V \geq E_1(A) \geq 0.65V$. Estos parámetros de voltamperograma cíclicos hacen a la Voltametría Cíclica el método más conveniente para la caracterización y los estudios mecánicos de reacciones redox en los electrodos.

Al mismo tiempo que se han desarrollado métodos y teorías para la síntesis de materiales orgánicos moleculares, ha habido un gran campo de investigación sobre las técnicas que se utilizan en su caracterización. El hecho de que no siempre es fácil la obtención de materiales monocristalinos aptos para la determinación estructural por difracción de Rayos-X, hace que un gran numero de técnicas sean necesarias para su caracterización física. Además aún cuando se conoce la estructura de estas sales radicales, el estudio de sus propiedades físicas hace que técnicas como Espectroscopia IR, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Muestreo de dispersión de electrones (EDS) y Microscopía Óptica se hayan convertido en rutinarias para la evaluación de dichas propiedades físicas de los materiales cristalinos.

La Espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. Se suele considerar que la radiación infrarroja comprende un intervalo de longitudes de onda de 0,75 a 1.000 μm (números de ondas de 13.000 a 10 cm^{-1}). En la práctica, se consideran solamente los procesos de absorción de energía radiante por parte de la materia, que afectan a las vibraciones fundamentales de las moléculas, sus armónicos o

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

sobretonos y combinaciones, vibraciones de enlaces de hidrógeno, movimientos reticulares de los cristales, rotaciones internas de las moléculas, rotaciones de moléculas ligeras, etc.

El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de ondas es lo que se conoce como *espectro infrarrojo*. El análisis de las *bandas de absorción* registrados en ciertos intervalos de número de ondas, considerando intensidad del máximo, área, anchura media, perfil etc, permiten obtener datos físicoquímicos moleculares como simetría, estructura, longitudes de enlace, momentos de inercia, distribuciones electrónicas, interacciones con otras moléculas. Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia de luz IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para obtener un buen espectro. Pero ahora, gracias al sorprendente Algoritmo de la Transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez

La Microscopia Electrónica de Barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 30nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos-X y otros fotones de diversas energías.

El microscopio electrónico consiste fundamentalmente, de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás son lentes electromagnéticas. La imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una imagen secundaria, que a su vez es proyectada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

placa fotográfica. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los Rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella. Los electrones que atraviesen la muestra se pueden clasificar en dos tipos: transmitidos, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y difractados, es decir, aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia.

La caracterización con EDS es una de las tantas herramientas permitidas por el microscopio electrónico de barrido. Dado que los arreglos atómicos de los sólidos pueden actuar como rejillas de difracción, el patrón de difracción de un cristal producirá una serie de picos bien definidos. De ese tipo de patrones, midiendo las distancias y con calibraciones adecuadas, es posible determinar el tipo de estructura cristalina del material. Se puede también conocer su red cristalográfica con todos sus parámetros y características, además de poder determinar el porcentaje de cada elemento presente en el material. Esta última aplicación es la más importante en el caso de materiales no cristalinos. Conocer que elemento conforma el material y cuánto hay en proporción a los otros que lo conforman es de gran utilidad para la caracterización de nuevos materiales moleculares sin una base de comparación.

La Microscopía óptica es un método clásico que es importante para la caracterización de superficies y se utiliza para determinar la forma física externa de los materiales moleculares a aumentos de hasta 100 veces del tamaño original (dependiendo del microscopio de trabajo). Sin embargo la resolución está limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz.

Los métodos de caracterización descritos anteriormente, se utilizan para la identificación de propiedades en materiales moleculares. La información proporcionada por

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

ellos nos permite conocer probables comportamientos eléctricos y ópticos, pero por principio nos ayuda a identificar si una materia prima puede ser útil para sintetizar moléculas altamente ordenadas.

Las materias primas utilizadas en la sintetización de materiales moleculares tienen que ser sometidos a la prueba de Voltametría para conocer su potencia Redox y poder determinar su utilidad. A lo largo de años de investigación, el conocimiento empírico ha resaltado ciertas características a buscar en la materia prima y otorgado a la ciencia compuestos específicos modelo que pueden ser utilizados en la síntesis de materiales moleculares. Tal es el caso de las Ftalocianinas Metálicas.

FTALOCIANINAS METÁLICAS

Para generar los metalomacrociclos poliméricos, existen algunos macrociclos que han servido durante las dos últimas décadas, como “compuestos modelo”, tal es el caso de las ftalocianinas (figura 3); esto es debido al hecho de que entre otras cosas, los investigadores tienen a su disposición, información detallada acerca de su estructura molecular y cristalina, así como de algunos datos reportados sobre propiedades ópticas y electrónicas; dicho conocimiento es una condición indispensable para estudios exitosos de procesos de transferencia de carga en el material. La habilidad de estos sistemas para el transporte electrónico reside en los orbitales π que se conjugan a lo largo de un eje preferencial, constituyendo cadenas moleculares que posibilitan este transporte.

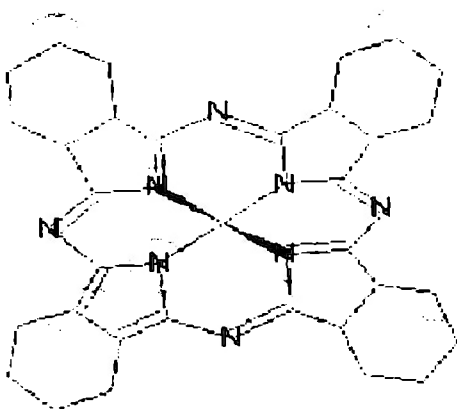


Figura 3. Ftalocianina [5]

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Las ftalocianinas presentan similitudes notables con las porfirinas; poseen la estructura característica de las porfirinas y a veces son llamadas tetrabenzotetraamino porfirinas. La molécula de la ftalocianina forma un macrociclo prácticamente plano, con un sistema de 42 electrones conjugados. La presencia del gran sistema-electrón cíclico policonjugado, determina las propiedades notables ópticas, eléctricas y fotofísicas de las ftalocianinas; haciendo esto por décadas, objeto de activa e intensa búsqueda de aplicaciones. Además de la ftalocianina libre (H₂Ft), se conocen más de 70 de sus derivados metálicos. Las metaloftalocianinas con metal (MFt) en el centro del ligante, poseen simetría molecular D_{4h}; para la mayor parte de MFt, el anillo macrocíclico es prácticamente plano (con una desviación de la forma plana de no más de 0.3 Å); por otro lado, poseen estabilidad térmica notable, ya que son estables hasta 400 y 500° C, demuestran una variedad de rasgos estructurales; incluyendo polimorfismo y un amplia variedad de propiedades ópticas, eléctricas y fotofísicas además de otras propiedades interesantes.

A la fecha, el macrociclo ftalocianina, ha recibido la mayor atención, dado que bajo condiciones óptimas, dichas unidades son precursoras para una clase de “metales moleculares”. Los sistemas que han sido estudiados incluyen metales del grupo IVA (Si, Ge, Sn), metales del grupo IIIA (Al, Ga), y metales de transición (Fe, Co, Cr, Ni, Mn) principalmente.

Los Materiales Moleculares se componen de un grupo dador, un grupo aceptor de electrones, y un sistema conjugado incorporado dentro de la estructura, ó canal conductor que conecta ambos grupos y que permite el transporte electrónico a manera de un puente intramolecular. El efecto de este puente sobre las transferencias de carga a distancia es modelado como una barrera de potencial entre el grupo dador y el aceptor. Así, la carga transmitida es la que llega al grupo aceptor, mientras que la reflejada es la que no alcanza este grupo.

Las condiciones mencionadas para que un material molecular se forme son variables a controlar que pueden modificar la formación, tiempo de producción, estructura y

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

propiedades de los compuestos. Como un material molecular es un compuesto químico a partir de dos especies químicas; es necesario que reaccionen para su formación una parte orgánica que cede o aporta electrones (se oxida) y la inorgánica que recibe o acepta (se reduce). Las dos especies que integran el material, se encuentran formando largas cadenas tipo polimérico por donde se piensa, circulan las cargas eléctricas. Las Ftalocianinas son de naturaleza inorgánica de gran peso molecular (macromoléculas), y son capaces de responder a estímulos eléctricos y luminosos de forma similar a los conductores y semiconductores inorgánicos. El 1,8 y 2,6 dihidroxiantraquinona son compuestos de naturaleza orgánica, capaces de ceder electrones (oxidarse). Es por eso que dichos compuestos fueron seleccionados como reactivos para la búsqueda de materiales moleculares.

Hoy en día el estudio de estos materiales orgánicos ha concertado el encuentro interdisciplinario de numerosas áreas tales como la Química Orgánica, la Cristalografía de Rayos X, la Física del Estado Sólido, la Ciencia de los Materiales, la Espectroscopía Electrónica y Vibracional y la Ingeniería Microelectrónica. El reemplazo de semiconductores inorgánicos y metales por materiales orgánicos ha dado lugar al concepto de electrónica molecular. La posibilidad de producir componentes electrónicos formados por moléculas orgánicas individuales permitirá no sólo la reducción del tamaño de los componentes electrónicos sino también aumentar la velocidad de transmisión de la información.

En resumen, es relevante comprender los mecanismos de transporte electrónico en estado fundamental y excitado. Esto posibilita definir qué variables influyen en el proceso y una vez definidas, que hacer para modificarlas, ya que al precisar el tipo de modificaciones eléctricas y estructurales requeridas que influyen en el transporte electrónico en los materiales orgánicos, es posible emprender las aplicaciones tecnológicas que se derivan de las modificaciones para caracterizar los materiales moleculares. Para lograr dicho transporte eléctrico es necesario cumplir requisitos específicos de formación y características desde la materia prima.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Objetivo General:

Sintetizar materiales moleculares con estructuras altamente ordenadas y marcada anisotropía; a partir de ftalocianinas y macrociclos metálicos de fierro, cobre, cobalto y níquel; con la finalidad de obtener en dichos materiales, un comportamiento eléctrico interesante (conductor) y consistente con la estructura del material molecular sintetizado.

Objetivos Particulares

1. Sintetizar materiales moleculares con estructuras altamente ordenadas y marcada anisotropía; a partir de ftalocianinas y macrociclos metálicos de fierro y cobalto.
2. Caracterizar los materiales moleculares sintetizados química y estructuralmente utilizando técnicas como la Voltametría Cíclica, Espectroscopía IR, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con EDS y Microscopía Óptica.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Generalidades

Para poder acceder al uso de ciertos compuestos con el objetivo de generar materiales moleculares es necesario evaluarlos a fin de conocer sus características, mismas que deberán cumplir con parámetros específicos estrictos para ser tomados en cuenta como reactivos con probabilidad de éxito. Existen diversos caminos para conocer esas propiedades, el más evidente es recurrir a la literatura y analizar los compuestos utilizados con anterioridad. Sin embargo, y con el fin de generar conocimiento, investigar nuevos materiales y evaluarlos por medio de técnicas químicas le da un valor agregado a la búsqueda. Es por eso que en este trabajo se evalúan las características de la materia prima utilizada: Ftalocianinas de Hierro, de Cobalto, 1,8 y 2,6 dihidroxiantraquinona, inicialmente, por medio de la voltametría cíclica.

El proceso de síntesis de materiales moleculares comienza, como se menciona anteriormente, con la adquisición y evaluación de materia prima. La síntesis convencional o la electro síntesis es el siguiente paso para su obtención utilizando los materiales antes evaluados y que cumplan con la característica de ser el primero orgánico y oxidarse, y el segundo inorgánico y reducirse. Posteriormente, y una vez obtenido material como resultado de la reacción se procede a la caracterización del mismo. Las técnicas utilizadas para este proceso son Espectroscopía IR; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Muestreo de Dispersión de Electrones (EDS por sus siglas en inglés) y Microscopía Óptica.

Reactivos empleados

Las materias primas fueron obtenidas de fuentes comerciales y no se realizó ninguna purificación extra a la que traía del lugar de empaquetado. Algunos de los compuestos se prepararon previamente y fueron tema de estudio de otros trabajos. En este nos enfocaremos únicamente en la síntesis de los materiales moleculares y no en la fabricación de los compuestos utilizados en el proceso.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

- Ftalocionina de Cobalto
- Ftalocianina de Hierro
- 1,6 dihidroxiantraquinona
- 1,8 dihidroxiantraquinona
- Éter Corona
- 2,6 diaminoantraquinona
- Acetonitrilo
- Etanol
- KBr
- KCN

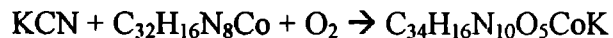
Equipo utilizado

Para la preparación de materiales moleculares se utilizaron celdas de electrosíntesis con electrodos de platino, acopladas a una fuente de corriente directa de 0 a 15 μA con variaciones de 0.1 μA . El análisis de potenciales Redox se obtuvo con la ayuda de dos electrodos de platino, el primero como electrodo de trabajo, el segundo como contraelectrodo y uno adicional de plata como electrodo de referencia. La caracterización de los materiales moleculares se realizó utilizando Espectroscopía IR, empleando pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker modelo Tensor 27. La Microscopía Electrónica de Barrido fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de barrido Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440 acoplado a un espectrómetro de Energía de Dispersión de rayos X (EDS), trabajando a 20 KeV.

Síntesis de Materia Prima

Antes de hacer la electrosíntesis de materiales moleculares fue necesario sintetizar los aceptores, compuestos inorgánicos.

Preparación de KFcCo(CN)_2 [10]



En 60 mL de etanol absoluto, se suspendieron 0.57 g (1 mmol) de ftalocianina de cobalto(II) y 1.96 g (20 mmol) de cianuro de potasio. La mezcla se pone a reflujo durante 72 h bajo atmósfera de oxígeno. Al cabo de 3 días, el sólido de color azul intenso es filtrado y lavado con agua destilada, para posteriormente separarlo de la insoluble ftalocianina de cobalto por extracción Soxhlet con acetona. Rendimiento de la reacción 86%. Análisis calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{CoK}$ (figura 4): C,56.20; H,2.20; N,19.28; O,11.02. Análisis obtenido: C,56.06; H, 2.35; N, 19.36; O, 11.24.

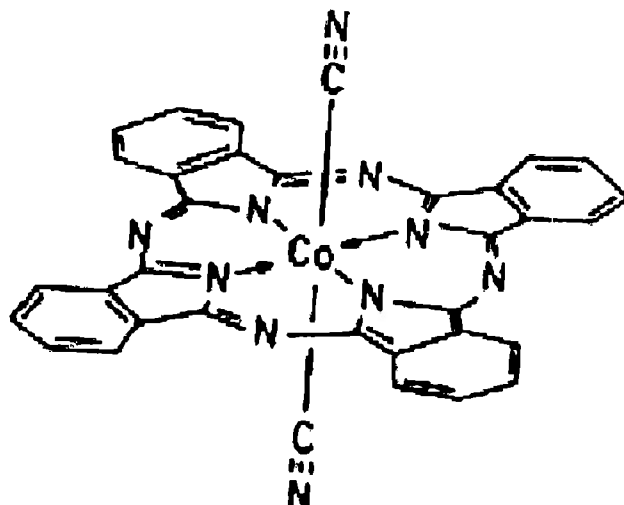


Figura 4. Síntesis de Ftalocianina de Co

Una vez sintetizada toda la materia prima aceptora es necesario acondicionar el equipo para la electrosíntesis de materiales moleculares.

Preparación de la sal doble de Potasio.

Colocar en un matraz 0.23 g de hidróxido de Potasio en 20 ml de etanol absoluto. Por otro lado adicionar en un segundo matraz 0.52 g de 1,8 dihidroxiantraquinona disuelto

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

en 20 ml de etanol absoluto. Agitar los dos matraces durante media hora y posteriormente agregar poco a poco la solución de hidróxido de potasio hasta la obtención de un producto de color café oscuro. Filtrar y lavar con etanol absoluto. Rendimiento de la reacción 93%. $C_{14}H_6O_4K_2$.

Colocar en un matraz 0.23 g de hidróxido de Potasio en 20 ml de etanol absoluto. Por otro lado adicionar en un segundo matraz 0.52 g de 2,6 dihidroxiantraquinona disuelto en 20 ml de etanol absoluto. Agitar los dos matraces durante media hora y posteriormente agregar poco a poco la solución de hidróxido de potasio hasta la obtención de un producto de color café oscuro. Filtrar y lavar con etanol absoluto. Rendimiento de la reacción 93%. $C_{14}H_6O_4K_2$.

Acondicionamiento de equipo

Como se mencionó en la introducción, existen muchas variables que pueden modificar la formación de los materiales moleculares. Con el fin de disminuir la probabilidad de fallo, se utilizan dos tipos de celdas de electrosíntesis. La primera, *celda simple*, tiene la capacidad de almacenar por un lado (izquierdo por convención) el material anódico, donde se forma el material molecular y donde se deposita la materia prima inorgánica. Por el otro, el derecho, se almacena la solución orgánica o donadora. La segunda celda, *de araña*, tiene las dos cavidades que la simple más dos escapes o entradas que funcionan para múltiples tareas. Posee dos llaves que regulan la entrada o salida de flujos, ya sean líquidos o gaseosos, y que tienen la función de nivelar, purificar o ventilar el contenido de la celda.

Las dos opciones funcionan para la síntesis de los materiales moleculares, la diferencia principal radica en la pureza del ambiente interno que puede llegar a tener, siendo la de araña mucho más fiel. La eliminación de impurezas gaseosas dentro de la celda puede o no determinar el éxito de las electrosíntesis, pero una vez más, siempre es mejor eliminar factores que puedan contribuir en el fracaso de la reacción.

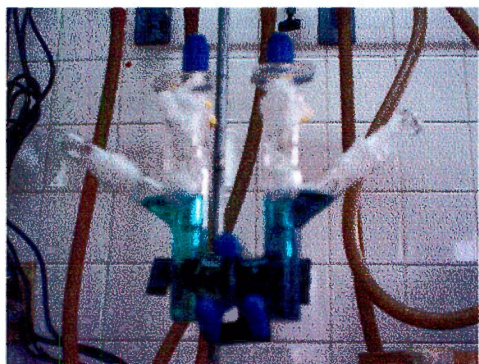


Figura 5. Celda de araña

Esta celda tiene 6 entradas, dos para electrodos, dos para tapones por donde se depositan materiales y dos llaves que son para regular el flujo de Nitrógeno o para retirar gases con la bomba y línea de vacío. Contiene una placa porosa que permite que los líquidos de cada uno de los lados de la celda no se combinen.

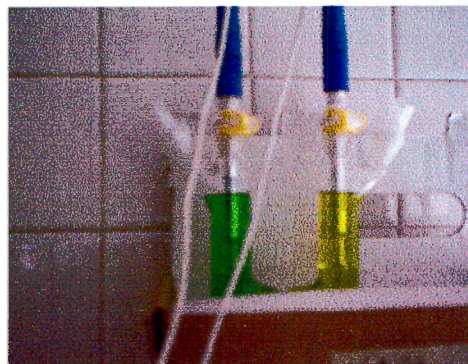


Figura 6. Celda simple

Como su nombre lo dice es mucho más simple y sólo posee 4 entradas. Dos para electrodos y dos por donde se depositan materias primas. Además posee una placa porosa que separa a cada uno de los lados.

Para tener listo todo el material necesario para la electrosíntesis, debemos purificar el ambiente tanto interno como superficial del material que se utiliza, la limpieza de electrodos es un proceso que incluye 3 pasos:

- Limpieza mecánica: con un lija especial para electrodos (como el de la figura 7) se remueven las impurezas visibles de la punta de platino. Es la parte mecánica del proceso de lavado; además se utiliza una segunda lija mas fina, que remueve los residuos que la primera lija desprendió.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

- El segundo paso es la limpieza química que se realiza con agua regia (ácido nítrico + ácido clorhídrico). Se sumergen durante 5 segundos y después se enjuagan con agua destilada, etanol y acetona en ese mismo orden.
- Por último se realiza la limpieza electroquímica; cada par de electrodos se utiliza como un ánodo y un cátodo, se conectan a una fuente de corriente y se sumergen en ácido sulfúrico al 18% en volumen. Se hace circular una corriente en ambos sentidos (alterando la polaridad de los electrodos) del orden de 1 uA durante 1 minuto.

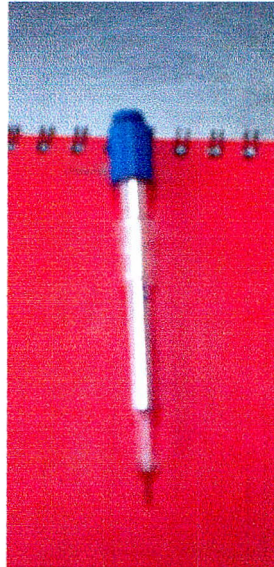


Figura 7. Electrodo de Platino

De igual forma, es necesario crear ambiente óptimo en la celda, el proceso de adaptación de las celdas requiere varios pasos y de diversas herramientas. Además dependiendo el tipo de celda es al proceso de limpieza de la misma.

Para la *celda de araña* el procedimiento es el siguiente:

Paso 1. Lavar con agua y jabón, y dejar escurrir.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Paso 2. Llenar uno de los dos lados de la celda con agua regia, empujando el líquido con la bomba de vacío (figura 8) hacerla pasar a través de la placa porosa que separa los dos lados, para que se retiren impurezas. Se repite 10 veces para garantizar la limpieza de la placa.

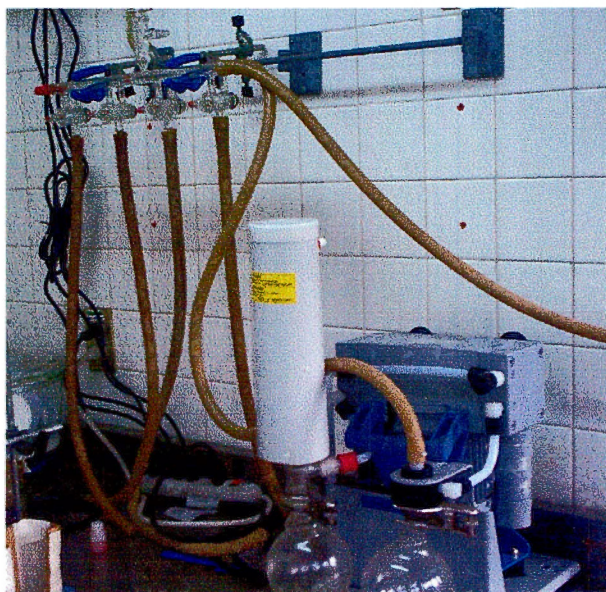


Figura 8. Línea y bomba de vacío.

Paso 3. Cambiar el agua regia por agua destilada para enjuagar, cada vez que el líquido atraviesa la placa porosa es retirado y sustituido por uno limpio. Para hacer pasar el agua destilada a través del filtro es necesario utilizar una vez más la bomba y la línea de vacío. Este paso se repite 10 veces.

Paso 4. El agua destilada se retira y se sustituye por etanol. De igual forma se hace pasar por la placa porosa usando la bomba de vacío.

Paso 5. Mismo procedimiento pero esta vez con acetona.

Paso 6. Se retiran todos los líquidos y con la línea de vacío se seca la celda durante 30 minutos con las dos llaves abiertas.

Para la *celda simple* el procedimiento de lavado es más corto y sencillo ya que es manual porque no tiene llaves para conectar a la línea de vacío; el proceso es el siguiente:

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Paso 1. Depositar agua regia en los dos lados de la celda. Durante 5 minutos la celda se agita para remover contaminación de la placa porosa.

Paso 2. Retirar el agua regia y agitar de nuevo durante 5 minutos pero con agua destilada.

Paso 3. Mismo procedimiento pero con etanol y después con acetona.

Paso 4. El secado de la celda se realiza con una pistola de aire para acelerar el proceso de secado de la acetona.

Síntesis electroquímica de materiales moleculares.

De igual forma que en el lavado de las celdas se debe separar la síntesis de acuerdo a los dos tipos de montajes que existen, la electrosíntesis esta delimitada una vez más por las dos diferentes celdas que utilizamos en el proyecto: la celda “de araña” y la celda “simple”.

- *Celda de araña*

Paso 1. Primero es necesario pesar los materiales que se van a utilizar para el compuesto. Para ello se utiliza una báscula muy precisa que puede medir hasta $1 \cdot 10^{-4}$ gramos.

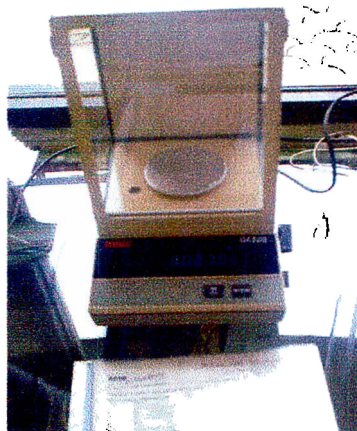


Figura 9. Báscula miligrámica.

Paso 2. Utilizando una probeta se miden los mililitros de disolvente a utilizar. Comúnmente se utilizan 20 ml de cada lado de la celda para este tipo. Los dos disolventes que se han utilizado son acetonitrilo y éter corona.

Paso 3. Depositar tanto los solutos como el disolvente en el lado anódico y catódico de la celda, respetando el material correspondiente a cada lado. Además se colocan agitadores magnéticos de cada lado de la celda.

Paso 4. Colocar los electrodos sellándolos perfectamente a la celda.

Paso 5. Una vez que de los dos lados se encuentra la solución correspondiente, es necesario neutralizar el ambiente dentro de la celda. Para ello se utilizan las llaves frontales de la misma. Se conectan a la línea de Nitrógeno y por medio del control de la línea de vacío y del flujo de gas en el tanque, se nivela la cantidad de mezcla de un lado y del otro, procurando siempre que los dos lados contengan la misma cantidad de líquido.

Paso 6. Sellar todas las posibles fugas de aire de la celda, utilizando un polímero llamado parafilm que es muy elástico y permite hacerlo a presión.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Paso 7. Para poder disolver los solutos en los disolventes es necesario agitarlos, para ello se utilizan los agitadores magnéticos que antes se colocaron. Estos instrumentos se mueven con la variación de un campo magnético provocado por una parrilla de agitación.



Figura 10. Celda agitándose en parrilla de agitación.

Paso 8. Dentro de cada celda existen dos variantes determinadas por la temperatura del experimento: 25° C ó 50° C que son las dos que se han utilizado. La siguiente foto explica más a detalle esta variante porque una de las dos parrillas calienta y agita, y la otra únicamente agita.

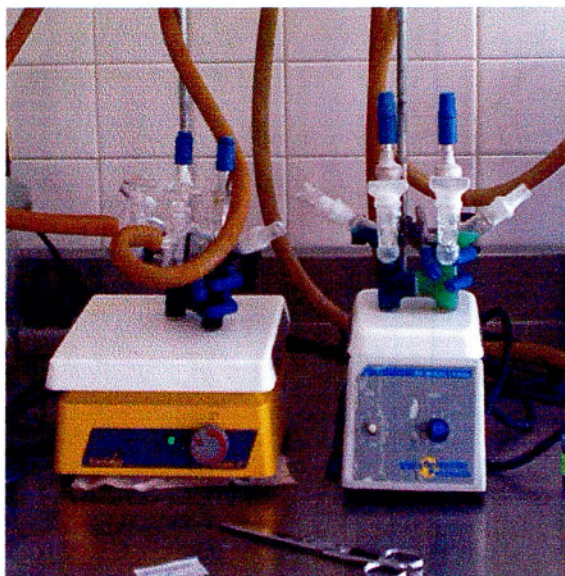


Figura 11. Parrilla de agitación (izquierda) y parrilla de agitación y calentamiento (derecha)

Paso 9. Finalmente se colocan las celdas en una base para poder ponerla de pie sin soporte universal. Dependiendo el número de celda que sea, se rotula y conecta a una fuente de corriente. La conexión de la fuente debe respetar una convención que se estableció en el quipo de trabajo: al lado anódico (izquierdo) le corresponde el lado derecho de la fuente y al lado catódico (derecho) le corresponde el lado izquierdo de la corriente. Por último se rotulan también los cables y las fuentes, además de colocar en su lugar a cada celda, si es a 25° C (a temperatura ambiente) y si es a 50° dentro de una estufa con temperatura que se fija manualmente.

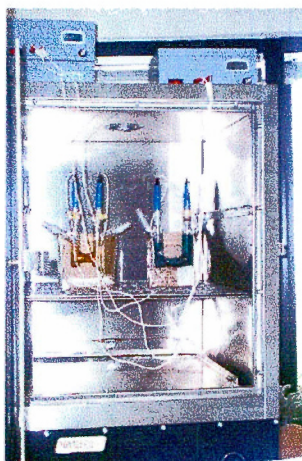


Figura 12. Parrilla con temperatura fija (celdas a 50° C).

- *Celda simple*

Paso 1. Primero es necesario pesar los compuestos a utilizar. Para ello se utiliza una balanza analítica que puede medir hasta $1 \cdot 10^{-4}$ gramos. Ver figura 9.

Paso 2. Utilizando una probeta se miden los mililitros de disolvente a utilizar. Comúnmente se utilizan 40 ml de cada lado de la celda para este tipo. Los dos disolventes utilizados son acetonitrilo y éter corona.

Paso 3. Se depositan tanto los solutos como el disolvente en el lado anódico y catódico de la celda, respetando el material correspondiente a cada lado. Además se adicionan agitadores magnéticos a cada lado de la celda.

Paso 4. Colocar los electrodos, cuidando que sellen perfectamente en la celda.

Paso 5. Esta celda no posee llaves frontales debido a esto es necesario que se “purgue” y nivele por medio de dos globos colocados uno en el lado anódico y en el catódico; es necesario esperar a que cada globo se vacíe y hacer esto dos veces más haciendolo un total de tres veces.

Paso 6. Sellar todas las posibles fugas de aire de la celda utilizando un polímero llamado parafilm que es muy elástico y permite hacerlo a presión.

Paso 7. Para poder disolver los solutos en los disolventes es necesario agitar las soluciones que se encuentran en la celda. Ver figura 10.

Paso 8. Cada celda puede trabajar a 25°C o 50°C . Ver figura 11.

Paso 9. Finalmente se colocan las celdas en una base para poder ponerla de pie sin soporte universal. Dependiendo el número de celda que sea se rotula y conecta a una

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

fuente de corriente. La conexión de la fuente debe respetar una convención establecida en el equipo de trabajo: al lado anódico (izquierdo) le corresponde el lado derecho de la fuente y al lado catódico (derecho) le corresponde el lado izquierdo de la corriente. Por último se rotulan también los cables y las fuentes, además de colocar en su lugar a cada celda, si es a 25° C (a temperatura ambiente) y si es a 50° dentro de una estufa con temperatura que se fija manualmente. Ver figura 12.

El acondicionamiento del equipo y el seguimiento exacto de los pasos anteriores ayudan a eliminar probables contaminantes en el proceso de electrosíntesis, eso se hace con la finalidad de minimizar fallos. La síntesis química de las partes que componen el proceso de electrosíntesis es llevado a cabo cuidadosamente y bajo un estricto control de calidad. Para aumentar las oportunidades de formación de materiales moleculares, se modifican algunas variables que forman parte de la electrosíntesis, tales como los donadores y los aceptores, el disolvente, la temperatura y la intensidad de corriente.

La decisión de variar los donadores y aceptores así como la decisión de que material orgánico combinar con que material inorgánico fue tomada en base a las pruebas de Voltametría Cíclica. Las tablas 1 y 2 incluyen las celdas que se utilizaron con el fin de buscar nuevos materiales moleculares y con el de reproducir aquellas que durante el proceso de elección de aceptores y donadores dieron resultados interesantes con características tales que fue necesario repetirlos para poder caracterizar el compuesto resultante, y así determinar si sería un material molecular y cuales eran sus características físicas y estructurales.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

| Celda | Material Anódico | Material Catódico | Disolvente | If (uA) | T(°C) | Observaciones | Días |
|-------|--|---------------------------|----------------------------------|---------|---------|-----------------|------|
| 1 | 2,6 dihidroxiantraquinona | | Etanol | 0.6 | 50 | Nada | 15 |
| 2 | 2,6 dihidroxiantraquinona | | Etanol | 1.8 | 25 | Nada | 26 |
| 3 | BEDT + cis-diaminocarbonato de cobalto | | 1,1,2 tricloroetano | 1.1 | 50 | Nada | 27 |
| 4 | BEDT + cis-diaminocarbonato de cobalto | | 1,1,2 tricloroetano y 10% etanol | 1 | 25 | Nada | 34 |
| 5 | Ftalocianinato de Co Eter corona | | Acetonitrilo | 1 | 50 | Polvo azul | 12 |
| 6 | Ftalocianinato de Co Eter corona | | Acetonitrilo | 0.1 | 25 | Polvo azul | 12 |
| 7 | Ftalocianinato de Co Eter corona | | Acetonitrilo | 0.8 | 25 | Polvo azul | 15 |
| 8 | Ftalocianinato de Co Eter corona | | Acetonitrilo | 0.9 | 50 | Polvo azul | 21 |
| 9 | Ftalocianinato de Co Eter corona | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 19 |
| 10 | Ftalocianinato de Co Eter corona | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 16 |
| 11 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 19 |
| 12 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | | Acetonitrilo | 1.2 | 50 (70) | Nada | 21 |
| 13 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | | Acetonitrilo | 1.4 | 25 | Nada | 28 |
| 14 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Nada | 26 |
| 15 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.7 | 50 (70) | Nada | 26 |
| 16 | BEDT Eter corona | Comp. De Antimonio | 1,1,2 Tricloroetano | 1.2 | 50 (70) | Nada, se quemó. | 32 |
| 17 | BEDT Eter corona | Comp. De Antimonio | 1,1,2 tricloroetano | | | Nunca se monto. | 0 |
| 18 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.8 | 25 | Polvo azul | 23 |
| 19 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.8 | 25 | Polvo azul | 23 |
| 20 | Ftalocianinato de Fe Eter corona | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.4 | 50 | Nada | 26 |
| 21 | Ftalocianinato de Co Eter corona | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.4 | 25 | Polvo azul | 34 |
| 22 | Ftalocianinato de Co Eter corona | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.4 | 25 | Polvo azul | 34 |

Tabla 1. Celdas de electrosíntesis montadas, variación de donadores y aceptores, disolventes, intensidad de corriente y material molecular formado.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

| Celda | Material Anódico | Material Catódico | Disolvente | If (uA) | T(°C) | Observaciones | Días |
|-------|----------------------|---------------------------|--------------|---------|-------|---------------|------|
| 23 | Ftalocianinato de Fe | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.7 | 25 | Polvo azul | 25 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 24 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 0.9 | 25 | Polvo azul | 25 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 25 | BEDT | BEDT | | 0.5 | 25 | Nada | 25 |
| | Eter corono | Eter corona | Acetonitrilo | | | | |
| 26 | BEDT | (PPH4)3(CO)CN6 | Acetonitrilo | 0.8 | 25 | Polvo Azul | 25 |
| 27 | BEDT | (PPH4)2(TiO)(C2O4)2 | Acetonitrilo | 0.8 | 25 | Nada | 25 |
| 28 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 diaminoantraquinona | Acetonitrilo | 0.4 | 25 | Nada | 28 |
| | Eter corona | Eter corona | | | | | |
| 29 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 diaminoantraquinona | Acetonitrilo | 0.9 | 25 | Polvo Azul | 28 |
| | Eter corona | Eter corona | | | | | |
| 30 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 23 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 31 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 22 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 32 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 22 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 33 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 22 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 34 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 22 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 35 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Polvo azul | 13 |
| | Eter corona | | | | | | |
| 36 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 37 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 38 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 39 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 40 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 41 | Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 1.2 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 42 | Ftalocianinato de Co | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 0.8 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |
| 43 | Ftalocianinato de Co | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | 0.8 | 25 | Sigue montada | |
| | Eter corona | | | | | | |

Tabla 1. Celdas de electrosíntesis montadas, variación de donadores y aceptores, disolventes, intensidad de corriente y material molecular formado.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

INTRODUCCIÓN

Las iteraciones realizadas para cubrir el mayor número de probabilidades de formación de materiales moleculares entre las diferentes materias primas utilizadas, no es cuestión de azar sino de estudios realizados sobre aceptores y donadores que cumplieran con el rango propuesto por Saito y Ferraris [4] mencionado ya en la introducción. Las características de los compuestos necesarios para la formación de materiales moleculares incluyen estar dentro de ese rango de diferencias de potenciales redox. Esto es, que la reacción entre esos dos compuestos sea de tipo redox, una oxidación por parte del orgánico o donador y una reducción por parte del inorgánico o aceptor.

VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para llevar a cabo la voltametría cíclica, se utilizaron soluciones con una concentración de $1 \cdot 10^{-3}$ M de compuesto a analizar para un volumen de 10 ml de disolvente correspondiente.

Todas las mediciones se realizaron con los mismo electrodos:

- Electrodo de Trabajo: Platino.
- Electrodo de Referencia: Plata
- Contraelectrodo: Platino

Antes de realizar las voltametrías de los compuestos, se debe realizar el “blanco”, que consiste en preparar una solución con 5ml de disolvente más el electrolito soporte en una concentración de 0.1 M. El electrolito soporte es un material inerte en alta concentración que repele la atracción o repulsión del ión del compuesto al electrodo cargado, la superficie del electrodo puede cargarse positiva o negativamente, dependiendo del potencial aplicado y esta superficie de carga puede repeler o atraer la difusión del ión a la superficie del electrodo, que puede causar un incremento o decremento en la corriente limitante, llamada corriente de migración, misma que es prevenida al adicionar una

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

concentración alta de por lo menos 0.1 M de un electrolito de soporte inerte. El “blanco” se adicionó en una cápsula de vidrio y se burbujeó con Nitrógeno durante 10 minutos, después se introduce el electrodo de trabajo y se define la ventana de potenciales con el fin de observar las barreras catódica y anódica que restringen el área de trabajo [6].

La denominación de “blanco” se toma porque en este primer análisis de sustancia no se tiene presente el material a analizar y sólo se hace para determinar las condiciones ambientales y normalizar el análisis y que el software no registre contaminación ni alteraciones en las mediciones sobre el material de interés. Lo importante en esta técnica es encontrar los picos de oxidación y reducción para determinar la diferencia de potenciales Redox entre aceptores y donadores, para así determinar la compatibilidad y aumentar la probabilidad de formación de materiales moleculares.

Una vez obtenida la medición en blanco, se puede tomar la voltametría cíclica de los materiales de interés. Se crea una solución de 5 ml de la muestra y se coloca en la celda de análisis junto con el electrolito de soporte a la misma concentración que en la muestra “blanca”. Se burbujea la muestra durante 10 minutos con Nitrógeno para después introducir el electrodo de trabajo y así realizar la muestra. En el caso de los compuestos donadores la medición se hace de positivo a negativo, es decir que el primer vértice de potencial inicia en la barrera catódica porque esperamos un comportamiento de oxidación. En cambio para los compuestos aceptores, se hace un muestreo inverso, de negativo a positivo para determinar los potenciales de reducción en el lado de la barrera anódica. Para diferenciar las voltametrías de las distintas materias primas es conveniente separar en dos grupos o familias, las especies donadoras y lasceptoras [6].

Compuestos Donadores

Se utilizan compuestos orgánicos para el caso de los donadores, se sabe que al final de la reacción es probable que se encuentre un material molecular formado en parte por los donadores y en parte por los aceptores. La familia orgánica es la que cederá los electrones y

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

por lo tanto se oxidará. Es por eso que para estas gráficas se esperan picos de intensidades catódicas y con potenciales de oxidación.

- 2,6 dihidroxiantraquinona

La voltametría cíclica de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol anhidro y el electrolito soporte fue el perclorato de litio en una concentración de 0.1 M. Los parámetros de operación se definieron de la siguiente manera:

- Primer vértice de Potencial: 1.5 V
- Segundo vértice de potencial: -1.5 V
- Primer vértice de intensidad de corriente: 0.200 μA
- Segundo vértice de intensidad de corriente:-0.250 μA

En el voltamperograma de la figura 13 se observa que en el intervalo de potencial de -1.5 V a -1.0 V, existe una muy marcada intensidad anódica proveniente de la reducción de la molécula. Llegando a cero se observa una intensidad más pequeña pero esta vez catódica en un potencial de -1.125 V que indica que aún se esta llevando a cabo la reducción. Posteriormente la corriente disminuye a cero debido a que el potencial no es lo suficientemente negativo como para continuar con el proceso de reducción. Lo mismo sucede hasta 0.5 V. Cuando el potencial alcanza valores más positivos que eso, se desarrolla una intensidad catódica donde en el punto de 1.125 V se forma un pico. Éste proviene del proceso de oxidación. Para terminar, se cambia la dirección del barrido y se observa una disminución en la intensidad de corriente y en el intervalo de potencial de 0.5 V y -0.5 V no se realiza ningún proceso redox.

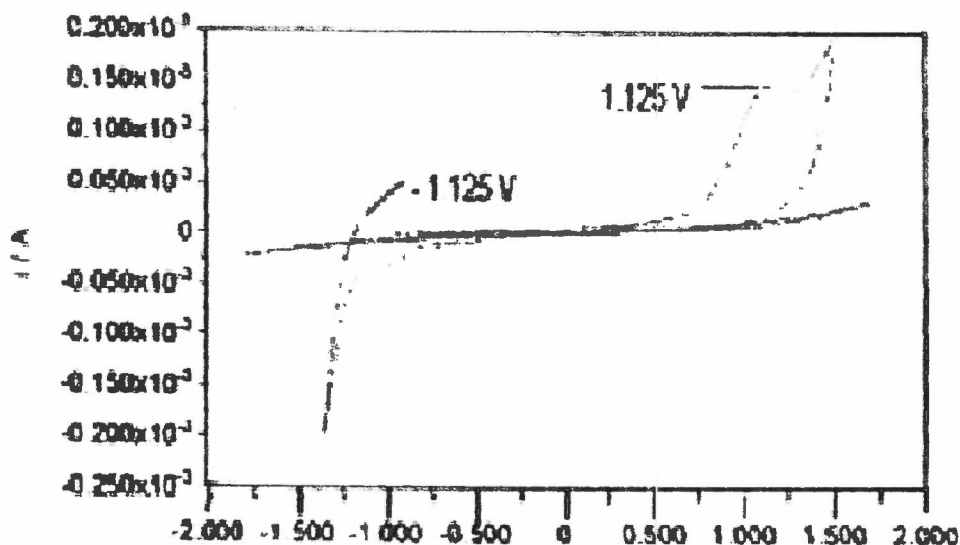


Figura 13. Voltametría cíclica de 2,6 dihidroxiantraquinona [6]

- 1,8 dihidroxiantraquinona

La voltametría cíclica de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol anhidro y el electrolito soporte fue el perclorato de litio en una concentración de 0.1 M. Los parámetros de operación se definieron de la siguiente manera:

- Primer vértice de Potencial: 1.6 V
- Segundo vértice de potencial: -1.6 V
- Primer vértice de intensidad de corriente: 30 μA
- Segundo vértice de intensidad de corriente: -30 μA

En el voltanograma de la figura 14 podemos observar principalmente tres picos donde el compuesto tuvo un proceso de óxido-reducción. Siguiendo los patrones determinados por Saito y Ferraris [4] se comienza el análisis, por ser una especial donadora, en el lado positivo de la reacción. En el potencial correspondiente a la magnitud de 1.7 V tenemos un comportamiento oxidante, con una intensidad de corriente catódica, esto es que el material se oxida. Haciendo el recorrido hacia el lado negativo se observa un

comportamiento pasivo con corriente cero en el rango de 0.4 V y -0.4 V. Mucho más negativo, en un potencial aproximado de -0.86 V el compuesto continúa teniendo una intensidad catódica lo que significa que el proceso de oxidación sigue existiendo y el potencial es mucho más reductor que oxidante. Pasando la barrera de potencial de -0.86 y poco después de haberse oxidado el compuesto tiene un comportamiento abrupto hacia la reducción, pasa prácticamente de manera instantánea de una intensidad de corriente positiva a una negativa o anódica.

Cuando se invierte el barrido, yendo esta vez del lado negativo al positivo, encontramos un pico de reducción en el potencial equivalente a -0.95 V con una intensidad extremadamente anódica, mucho más extrema que la de los dos picos catódicos. Pasando ese potencial de -0.95 V se observa una subida igual de abrupta que en la oxidación pero en este caso de reducción. Pasando de un valor muy negativo de corriente a una intensidad de prácticamente cero. Esto no significa que el compuesto es inestable en el lado anódico y que puede tanto oxidarse como reducirse, y que es conveniente utilizarlo como material que se oxida o donante.

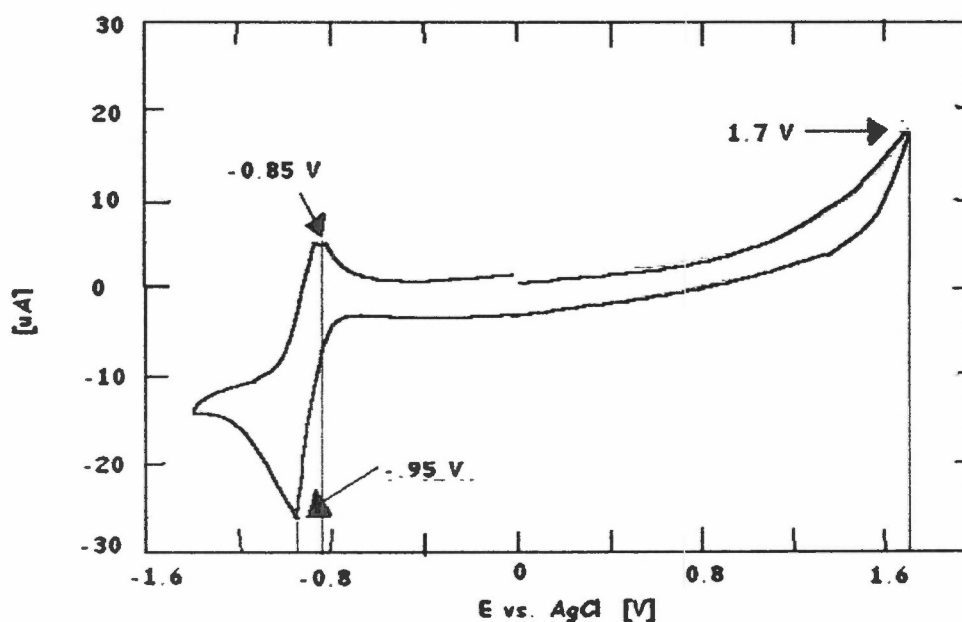


Figura 14. Voltametría cíclica de 1,8 dihidroxiantraquinona

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Compuestos aceptores:

En el caso de estos compuestos, esperamos un proceso de reducción más pronunciado, teniendo una tendencia más cargada a las intensidades de corrientes negativas o anódicas y con estabilidad en potenciales energéticos negativos.

- Ftalocianinato de cobalto

La voltametría cíclica de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol anhidro y el electrolito soporte fue el perclorato de litio en una concentración de 0.1M. Los parámetros de operación se definieron de la siguiente manera:

- Primer vértice de Potencial: 1.6 V
- Segundo vértice de potencial: -1.6 V
- Primer vértice de intensidad de corriente: 10 μA
- Segundo vértice de intensidad de corriente: -30 μA

En el voltamperograma de la figura 15 no es posible observar con claridad picos de reducción u oxidación. En cambio podemos ver con claridad el comportamiento del “blanco”, la presencia absoluta de el electrolito de soporte significa que la solubilidad del compuesto no fue lo suficientemente alta como para tener señales claras como las de la figura 16. Se eligen metales cercanos en su posición en la tabla periódica para tener comportamientos de reducción similares. La figura 16 corresponde al Ftalocianinato de hierro y se supone que el Ftalocianinato de cobalto, figura 15, debiera tener comportamiento redox similar. Lo que se esperaba eran cuatro picos; dos de óxido y dos de reducción, los valores exactos no se conocen ni se pueden adquirir con la ayuda de esta figura (15). Sin embargo, se tomará en cuenta para la diferencia de potenciales como si tuviera picos cercanos a los de la figura 16, con un margen de error del 10% por su cercanía, como antes se mencionó, en la tabla periódica y su número de electrones de valencia.

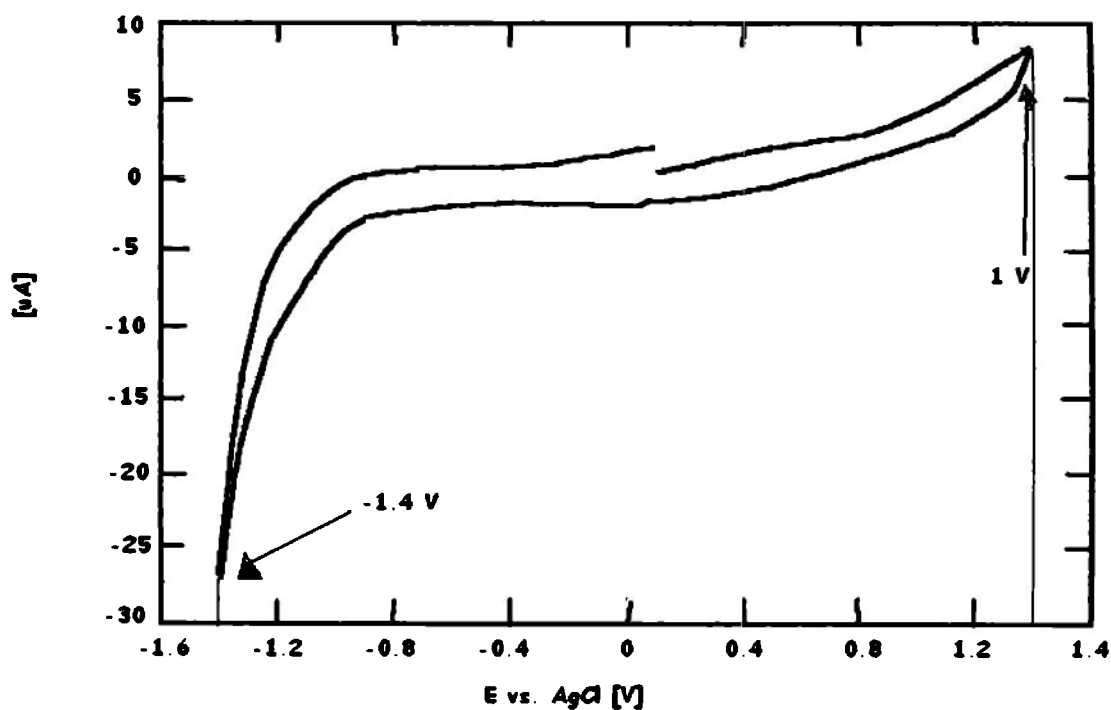


Figura 15. Voltametría Cíclica de Ftalocianinato de Cobalto

- Ftalocianinato de Hierro

La voltametría cíclica de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol anhidro y el electrolito soporte fue el perclorato de litio en una concentración de 0.1 M. Los parámetros de operación se definieron de la siguiente manera:

- Primer vértice de Potencial: 1.4 V
- Segundo vértice de potencial: -1 V
- Primer vértice de intensidad de corriente: 16 μA
- Segundo vértice de intensidad de corriente: -16 μA

Este compuesto tiene un comportamiento muy interesante como podemos observarlo en la figura 16. Por ser un metal, Hierro (III), de transición tiene varios cambios energéticos presentando a su vez diversos procesos de oxidación y reducción. Una vez más, siguiendo el orden de un aceptor se comienza por el análisis del lado izquierdo o negativo de la gráfica, siempre buscando los picos de reducción. Iniciando en -0.1 tenemos un

comportamiento de oxidación con intensidades anódicas, continuando y pasando por el intervalo de -0.1 V a 0.4 V no se observa ningún intercambio energético. En una intensidad muy catódica y con un potencial de 0.5 V se tiene un pico de oxidación muy prologado en el cual probablemente pasa de Fierro (III) a Fierro (II). Comenzando con el barrido inverso encontramos un pico muy pronunciado de reducción en el potencial 0.29 V y con intensidades anódicas extremas para los rangos de esta gráfica, en donde seguramente el Fierro (II) vuelve a ser Fierro (III). Más adelante, negativamente hablando, en -0.22 V tenemos un pico de reducción con intensidad anódica. Este compuesto, del que ya se había mencionado su interés, puede tanto oxidarse como reducirse pero para el interés de formar materiales moleculares únicamente se concentra la atención en el lado anódico o de reducción.

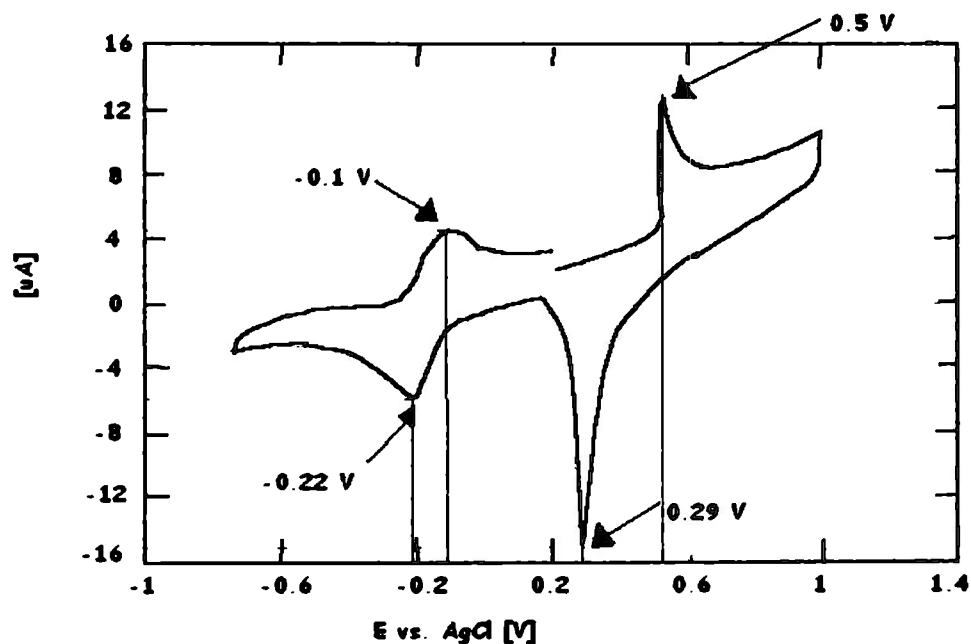


Figura 16. Voltametría cíclica de Ftalocianinato de Fierro.

Las celdas a preparar para la síntesis de materiales moleculares están determinadas por la diferencia de potencial obtenido al restar el potencial del aceptor y el del compuesto donador, y dependiendo la especie se toma el potencial correspondiente. La tabla 3 muestra los potenciales de oxidación o reducción de cada una de las materias primas.

| Materia Prima | Pico de Oxidación [V] | Pico de Reducción [V] |
|---------------------------|------------------------------------|--|
| 1,8 dihidroxiantraquinona | 1.7 -0.86 | -0.95 |
| 2,6 dihidroxiantraquinona | 1.125 | -1.125 |
| Ftalocianinato de Fierro | 0.5 -0.1 | 0.29 -0,22 |
| Ftalocianinato de Cobalto | 0.5 ± 0.05 -0.1 ± -0.01 | 0.29 ± 0.029 -0.22 ± -0.022 |

Tabla 3. Picos de oxidación y reducción para materia prima.

El numero total de combinaciones posibles con probabilidad de formación de materiales moleculares de acuerdo al rango propuesto por Saito y Ferraris [4] es el mostrado en la tabla 4. El hecho de que alguna diferencia de potencial no este dentro del rango que las investigaciones pasadas indica, no significa que el material molecular no se va a formar. Esa regla no es absoluta. Para que un complejo de transferencia de carga tenga carácter metálico (conductor) se deben cumplir dos requisitos:

1. Uno estructural, que ya se mencionó en la introducción y es que se necesita que en el sólido se formen columnas segregadas de dadores y aceptores [7].
2. El segundo electrónico, la transferencia de carga debe ser parcial para conseguir compuestos con valencia mixta [7].

J.B Torrence [8] estableció una relación aproximada entre el tipo de empaquetamiento y el grado de transferencia de carga de un complejo D-A (dador-aceptor) y la diferencia entre el primer potencial de oxidación electroquímico de dador y el de reducción del aceptor:

$$\Delta E_{redox} = E(A) - E(D)$$

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Dicha fórmula fue la base para que Saito y Ferraris [4] pudieran determinar que la diferencia de potencial ΔE debía estar dentro de los rangos $-0.02V \leq \Delta E_{redox} \leq 0.34V$ y $0.24V \geq E1(D) \geq 0.55V$ y $-0.2V \geq E1(A) \geq 0.65V$.

| Diferencias de Potencial E(A)-E(D) | | | | |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Materias Primas | Ftalocianinato de Hierro (E1) | Ftalocianinato de Hierro (E2) | Ftalocianinato de Cobalto | Ftalocianinato de Cobalto |
| 1,8 dihidroxiantraquinona (E1) | -1.41 | -1.92 | -1.41 | -1.92 |
| 1,8 dihidroxiantraquinona (E2) | 1.15 | 0.64 | 1.15 | 0.64 |
| 2,6 dihidroxiantraquinona | -0.835 | -1.345 | -0.835 | -1.345 |

Tabla 4. Combinaciones entre potenciales de Donadores y Aceptores.

De acuerdo a la tabla 4 y basados en la regla de Saito y Ferraris, ninguna de las combinaciones de compuestos, entre Ftalocianinas de fierro y cobalto y 1,8 y 2,6 dihidroxiantraquinona, podrían formar materiales moleculares orgánicos. Sin embargo se sabe que el hecho de que los rangos de diferencias de potenciales no se encuentren dentro de los límites propuestos no significa que no se formarán materiales moleculares sino que la probabilidad de que el material molecular formado por la combinación de esas materias primas sea menor. El acotamiento de valores de diferencia de potencial se hace para verificar y asegurar que la formación del material molecular se llevará a cabo exitosamente y que además conducirá. Tomando en cuenta estas relaciones numéricas no se puede asegurar más allá de que los compuestos utilizados como materias primas se oxidan y se reducen a determinados potenciales eléctricos. Además se conocen las condiciones necesarias para la formación de un material molecular, un compuesto orgánico y uno inorgánico. Utilizando otros métodos o técnicas de caracterización se determinó que las reacciones obtenidas fueron materiales moleculares y sus propiedades eléctricas.

La materia prima utilizada en las celdas presentadas en las tablas 1 y 2 son las que se eligieron para formar posibles materiales moleculares. No es necesario analizar el material de todas ellas, únicamente las que nos otorgaron en la punta del electrodo de platino del lado anódico (izquierdo) algún material. Según el conocimiento empírico se sabe que un buen proceso de experimentación otorga el 10% de celdas con probable

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

material molecular. En este caso, se motaron 43 celdas de las cuales 25 dieron resultado y corresponde a una eficiencia de 58.1%, mucho muy alta, que verifica la calidad de los procesos, materias primas y control de variables utilizadas. La tabla 5 muestra únicamente las celdas que dieron como resultado un probable material molecular. De las 25 celdas son sólo 4 diferentes, las 21 restantes son repeticiones de las mismas con la finalidad de generar material molecular suficiente para su caracterización química y estructural.

| Material Anódico | Material Catódico | Disolvente | Material Observado |
|-------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| Ftalocianinato de Co | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Polvo azul |
| Eter corona | | | |
| Ftalocianinato de Co | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Polvo azul |
| Eter corona | | | |
| Ftalocianinato de Fe | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Polvo azul |
| Eter corona | | | |
| Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Polvo Azul |
| Eter corona | | | |

Tabla 5. Celdas con probables materiales moleculares

Analizando la tabla 5 podemos ver que se utilizaron las mismas materias primas que según el análisis de voltametría y los rangos de potencial de Saito y Ferraris no deberían haber dado un material molecular. Con esto demostramos que la regla propuesta en 1986 por esos dos científicos no es absoluta y posee un alto grado de incertidumbre.

Como conclusión particular y puntual se sabe ahora que la regla de Saito y Ferraris [4] no es absoluta, los rangos propuestos indican el camino que se podría buscar para encontrar materiales moleculares con características similares a las del TTF (figura 1) o a las de sus paralelos 61 materiales analizados por ellos. El hecho de que un material molecular posea aceptores y donadores cuyos potenciales de reducción y oxidación, respectivamente, se salgan de los límites positivos o negativos propuestos sólo significa que las características estructurales y electrónicas no serán exactamente las mismas a las del TTF, pero de ninguna manera quiere decir que la formación o funcionamiento se verá

cancelada. Para determinar finalmente las características de los materiales obtenidos bajo estas nuevas condiciones es necesario realizar técnicas de caracterización específicas.

ESPECTROSCOPIA IR

Dado que, cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico, las aplicaciones de esta técnica son muy amplias. Dentro de esa gama a explotar de usos, específicamente para esta tesis, se le da el de encontrar las bandas energéticas correspondientes a las materias primas. Esto es que a cada materia prima utilizada para la síntesis de los materiales que se espera sean moleculares, le corresponde un grupo funcional que puede o no encontrarse en el compuesto estudiado. La presencia o ausencia de esos grupos determina si la reacción fue o no exitosa, la probabilidad de presencia de elementos y en específico de compuestos, y la posición de los enlaces moleculares más importantes presentes en la cadena polimérica, que para ser de tipo molecular deberá tener una alta anisotropía y una estructura bastante ordenada y simétrica.

Para poder decidir entre la formación de un material nuevo y la mezcla de materias primas, es necesario analizar los espectros IR de cada una de las materias primas del material obtenido. Si los picos o señales a determinadas longitudes de onda del material sintetizado y de la materia prima son iguales, significaría que se generó una reacción y con ella, la formación de un nuevo material molecular. *En el Anexo 1 se ven los espectros de IR de cada una de las materias primas y de las celdas que dieron material al final de la reacción.*

Durante el proceso de síntesis se cambió inicialmente el estado de coordinación de los iones metálicos en la Ftalocianina de hierro y en la de cobalto. El grupo funcional ciano fue adicionado a la quinta y sexta posición de la esfera de coordinación del ión metálico. Dicha parte del compuesto es muy importante en esta parte del análisis. Se sabe que para tener un material molecular es necesaria la existencia de moléculas altamente ordenadas, de carácter anisotrópico y que forme largas cadenas simétricas. Dicha formación sólo se puede llevar a cabo mediante la sustitución del grupo ciano en la molécula del aceptor por el

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

grupo antraquinona del compuesto donador. Compuestos inorgánico y orgánico, se unen para formar largas cadenas de ftalocianinas y antraquinonas, moléculas de tamaño similar a un polímero y cuyo comportamiento y estructura permite la conducción. La antraquinona, proveniente de la 2,6 y 1,8 dihidroxiantraquinona se coloca en las posiciones 5 y 6 de la esfera del ión metálico en las Ftalocianinas. Con el análisis de Infrarrojo es posible identificar las longitudes de onda que transmiten la luz infrarroja y que corresponden tanto al grupo ciano como a los tres grupos funcionales presentes en las dihidroxiantraquinonas. Aprovechando esa facilidad de encontrar determinadas longitudes de onda, se buscará en cada uno de los materiales moleculares sintetizados la ausencia del grupo ciano y la presencia de los grupos C=O y C-O de las sales.

Las celdas integradas por Ftalocianinato de cobalto y Éter Corona (únicamente para facilitar la disolución), generaron un sólido cuyo espectro IR indica la señal principal correspondiente al grupo ciano y reportada en la tabla 6. Este análisis de IR se hace con la finalidad de identificar los grupos funcionales de la prime materia prima. Como material resultante se observa en la tabla, llamado Material Molecular A, que no existe. Esto es porque sólo esta el compuesto inorgánico o aceptor y no están las condiciones completas para la formación de un conductor.

| Señales IR | CN ⁻ |
|---------------------------|-----------------------|
| Ftalocianinato de cobalto | 2158 cm ⁻¹ |
| Material Molecular "A" | ----- |

Tabla 6. IR para le Ftalocianinato de cobalto y del material A

Similar al caso anterior, la integrada por Ftalocianinato de fierro y Éter Corona generaron un sólido cuyo espectro IR indica la señal reportada en la tabla 7. Como se indicó anteriormente se realiza esta prueba únicamente para identificar el grupo funcional, el ciano específicamente, presente en los Ftalocianinatos. Gracias a ese grupo es posible hacer el traslape de orbitales y la sustitución de elementos pues ahí es dónde se coloca el

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

grupo antraquinona para formar largas cadenas estilo poliméricas entre el grupo antraquinona y las ftalocianinas.

| Señales IR | CN ⁻ |
|--------------------------|-----------------------|
| Ftalocianinato de fierro | 2158 cm ⁻¹ |
| Material Molecular "B" | ----- |

Tabla 7 IR del Ftalocianinato de fierro y el material B

La bibliografía indica que el 1,8 y 2,6 dihidroxiantraquinona presentan 3 picos fundamentales, correspondientes a los grupos C=O, C-O y OH y que nosotros en la tabla 8 mostramos. Estas señales en particular permiten identificar en los materiales moleculares formados a partir de esta materia prima, si en realidad es un material molecular o sólo se trata de una precipitación de materia prima en el electrodo. En el Anexo 1 se pueden ver también los espectros IR de estos materiales.

| Señales IR | C=O | C-O | OH |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1,8-dihidroxiantraquinona | 1600 cm ⁻¹ | 1084 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |
| 2,6-dihidroxiantraquinona | 1670 cm ⁻¹ | 1328 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |

Tabla 8. Señales IR correspondientes a 1,8 y 2,6 dihidroxiantraquinona.

Para el compuesto de la celda constituida por Ftalocianinato de cobalto y 1,8-dihidroxiantraquinona se generó un compuesto aparentemente amorfo que entregó un espectro IR con las señales y picos fundamentales indicados en la tabla 9. De los resultados se observa la posible formación de un nuevo Material Molecular debido a que aparecen las señales de los grupos funcionales C=O y C-O con longitudes de onda 1605 cm⁻¹ y 1088 cm⁻¹

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

respectivamente. Estas bandas en el espectro IR corresponden a las señales características de la materia prima: 1,8 dihidroxiantraquinona. Por otro lado; la ausencia de la longitud de onda 2158 cm^{-1} referente al grupo C-N del Ftalocianinato de cobalto, sustenta la hipótesis de la formación de un nuevo material molecular en donde el 1,8 dihidroxiantraquinona se ha situado en la quinta y sexta posición de la esfera de coordinación del átomo de cobalto

| Señales IR | CN ⁻ | C=O | C-O | OH |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Ftalocianinato de Cobalto | 2158 cm^{-1} | ----- - | ----- | ----- |
| 1,8-dihidroxiantraquinona | ----- - | 1600 cm^{-1} | 1084 cm^{-1} | 3359 cm^{-1} |
| Material Molecular "A" | ----- | 1605.74 cm^{-1} | 1088.67 cm^{-1} | ----- - |

Tabla 9. IR del Ftalocianinato de cobalto y 1,8-dihidroxiantraquinona

Para el compuesto de la celda siguiente, constituida por Ftalocianinato de cobalto y 2,6-dihidroxiantraquinona se generó un compuesto aparentemente amorfo que entregó un espectro IR con las señales y picos fundamentales indicados en la tabla 10. La presencia de los grupos funcionales C=O y C-O, con longitudes de onda 1600 cm^{-1} y 1328 cm^{-1} respectivamente, corresponden a las señales características del 2,6 dihidroxiantraquinona. Con lo anterior, se supone que hay formación de Material Molecular, siendo esto corroborado por la ausencia de la longitud de onda 2158 cm^{-1} correspondiente al grupo C-N característico del Ftalocianinato de cobalto. Una vez más, se logró la coordinación de la antraquinona en la quinta y sexta posición de la esfera de coordinación del hierro.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

| Señales IR | CN ⁻ | C=O | C-O | OH |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Ftalocianinato de Cobalto | 2158 cm ⁻¹ | - | - | - |
| 2,6-dihidroxiantraquinona | - | 1670 cm ⁻¹ | 1328 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |
| Material Molecular "B" | - | 1669.44 cm ⁻¹ | 1332.22 cm ⁻¹ | - |

Tabla 10. Señales IR de la celda formada por Ftalocianinato de Cobalto y 2,6 dihidroxiantraquinona.

Igualmente para la celda formada por Ftalocianinato de fierro y 2,6 dihidroxiantraquinona se formó un material molecular amorfo cuyos grupos funcionales corresponden a los del 2,6 dihidroxiantraquinona en las longitudes de onda de 1609 cm⁻¹ y 1320 cm⁻¹. El grupo ciano (2158 cm⁻¹) del Ftalocianinato se eliminó e indica que la formación de cadenas poliméricas con la coordinación de ftalocianinas y antraquinona y la unión de sus partes en la quinta y sexta posición del Fierro, facilitando la transferencia de electrones y por lo tanto la conductividad a través de sus partes.

| Señales IR | CN ⁻ | C=O | C-O | OH |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ftalocianinato de Fierro | 2158 cm ⁻¹ | - | - | - |
| 2,6-dihidroxiantraquinona | - | 1670 cm ⁻¹ | 1328 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |
| Material Molecular "C" | | 1609 cm ⁻¹ | 1320 cm ⁻¹ | |

Tabla 11. Señales IR de la celda formada por Ftalocianinato de fierro y 2,6 dihidroxiantraquinona.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

Por último y tomando el cuarto material molecular sintetizado tenemos la formación de un nuevo material molecular de características similares a los tres anteriores y cuyas señales de IR se muestran en la tabla 11. Se formo con las mismas propiedades estructurales y a partir de los mismos grupos funcionales pero esta vez con el uso de diferentes materias primas. El 1,8 dihidroxiantraquinona y el Ftalocianinato de Fierro se coordinaron para dar lugar a un material molecular con la presencia de el grupo C=O y C-O de la antraquinona y sin el grupo CN, demostrando una vez más que la unión de dos materiales orgánico e inorgánico con estas características sintetizan un material molecular, probablemente conductor.

| Señales IR | CN ⁻ | C=O | C-O | OH |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ftalocianinato de Fierro | 2158 cm ⁻¹ | ----- - | ----- - | ----- - |
| 1,8 dihidroxiantraquinona | ----- - | 1600 cm ⁻¹ | 1084 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |
| Material Molecular "D" | ----- | 1605 cm ⁻¹ | 1088 cm ⁻¹ | ----- |

Tabla 12. Señales IR de la celda formada por Ftalocianinato fierro y 1,8 dihidroxiantraquinona.

La regla de Saito y Ferraris [4] se ve contradicha una vez más, y sustentando lo que se dijo en las conclusiones de Voltametría cíclica sabemos ahora que las materias primas utilizadas si pueden formar materiales moleculares a pesar de no estar dentro del rango propuesto por ellos. La presencia de los grupos funcionales de la antraquinona y la ausencia del grupo ciano de los Ftalocianinatos deja afirmar que dichos compuestos, los cuatro, son materiales moleculares con características amorfas y señales infrarrojas similares.

Ahora que se sabe la existencia de estos materiales moleculares es necesario conocer su composición y el hecho de que no sean monocristalinos no permite utilizar difracción de rayos-X pero si conocer paso a paso su estructura, forma y más adelante

propiedades eléctricas u ópticas. Primero que nada es necesario investigar su forma superficial y concentración elemental.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDE O EDS POR SUS SIGLAS EN INGLES)

Como se dijo en la introducción, la microscopia electrónica de barrido nos permite conocer a escalas microscópicas la estructura superficial del objeto en análisis. El interés particular de utilizarlo para caracterizar los materiales moleculares sintetizados por esta técnica es la de conocer su apariencia superficial real, si es amorfa o cristalina. Hasta cierto punto conocer su forma no es relevante para la toma de decisiones en cuanto a clasificación pero si en el sentido de análisis de corrientes eléctricas. Como se mencionó anteriormente, los materiales moleculares tienen una conductividad unidimensional y completamente direccionable. Es por eso que se muestra especial interés en su forma.

Siguiendo el mismo orden que en la Espectroscopía IR, se muestran los contenidos de las celdas así como el nombre del material en la tabla 12.

| Material Anódico | Material Catódico | Disolvente | Material Observado |
|-------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| Ftalocianinato de Co | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Material Molecular "A" |
| Eter corona | | | |
| Ftalocianinato de Co | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Material Molecular "B" |
| Eter corona | | | |
| Ftalocianinato de Fe | 1,8 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Material Molecular "D" |
| Eter corona | | | |
| Ftalocianinato de Fe | 2,6 dihidroxiantraquinona | Acetonitrilo | Material Molecular "C" |
| Eter corona | | | |

Tabla 12. Celdas para materiales moleculares obtenidos.

En la figura 17 se observa la Microscopía de "A", material molecular homogéneo que presenta bloques amorfos con cúmulos internos y arrugas superficiales. Muestra también manchas claras que por medio del análisis de EDS de la figura 18 se sabe que son símbolo de contaminación con algún elemento externo a la celda. Probablemente parte de

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

los electrodos de platino o del silicón utilizado para el aislamiento de la mezcla dentro de la celda.

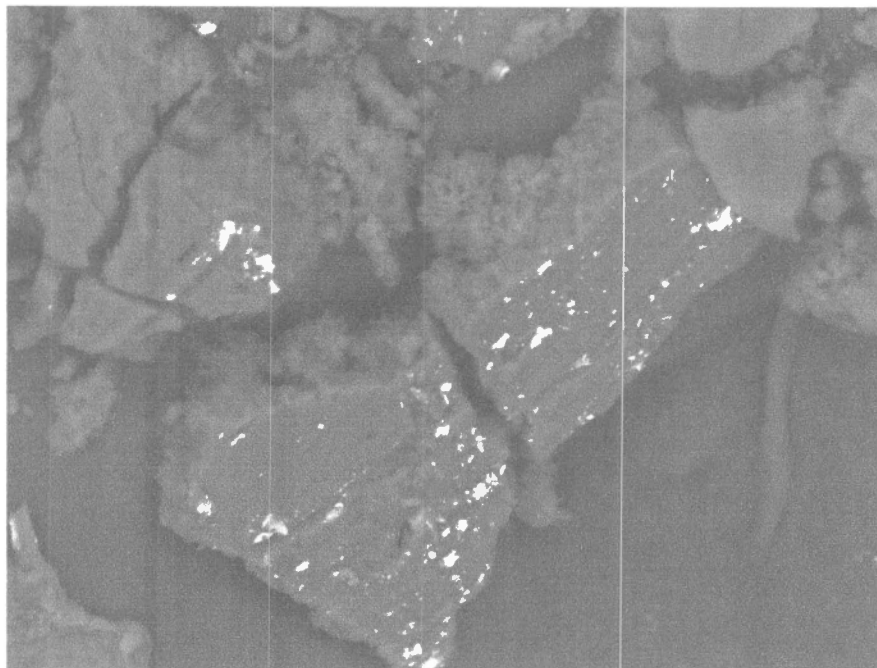


Figura 17. MEB de "A"

En la figura 18 se observa el análisis de EDS del material ilustrado por la imagen anterior y se observa la presencia de elementos que a su vez forman parte de los grupos funcionales que se encuentran en la Espectroscopía IR con lo que sustentamos la formación de materiales moleculares y encontramos la estructura elemental del material. El interés específico del EDS es similar al del IR, saber si los elementos que se espera estén en el material en realidad lo están. Para este caso se busca que en el material exista Cobalto y Nitrógeno por parte de la Ftalocianina y Oxígeno por el lado del 1,8 dihidroxiantraquinona, todos están presentes. La ausencia de sodio indica la formación de un Material Molecular en cadenas tipo poliméricas, donde las moléculas de ftalocianina se unen entre sí a partir de 1,8 dihidroxiantraquinona, que se encuentra coordinado al átomo metálico, lo que se corrobora con la ausencia de la banda $C\equiv N$ en el IR.

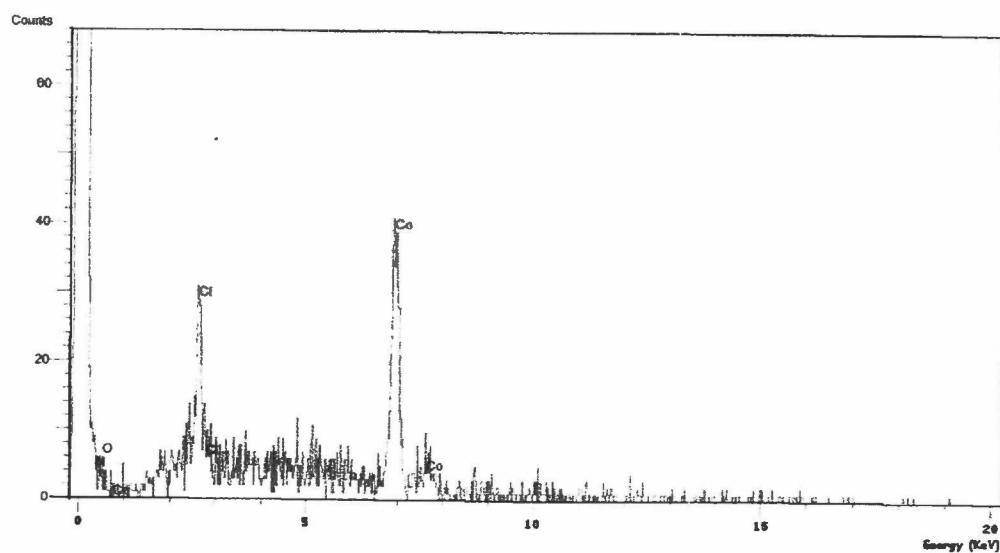


Figura 18. EDS de "A"

Además de los grupos funcionales buscados, como se mencionó anteriormente, existe contaminación de agentes externos en el material molecular. Los puntos blancos en el MEB (figura 17) indican mal formación en esas secciones del material. El pico central corresponde como se puede ver al elemento Cloro (Cl) que pertenece al agua con la que se lavan las celdas y los electrodos que a pesar de ser destilada debe tener ciertos residuos de sales minerales a base de cloruros.

En el caso específico de "D", tenemos una superficie diferente, son dos tipos diferentes de apariencias. La primera placas lisas y homogéneas donde es evidente el ordenamiento de las moléculas, es similar a un metal. La otra parte es más brumosa y probablemente tenga un orden molecular menos polimérico. La figura correspondiente a este material molecular es la 19.

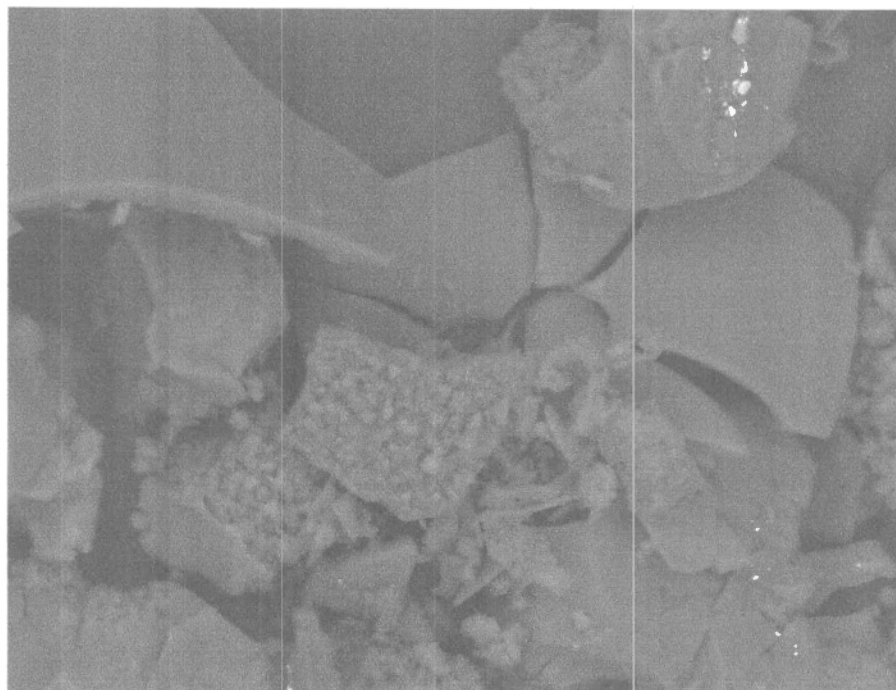


Figura 19. MEB de "D"

De igual forma que en el caso anterior, se busca la presencia de los elementos parte de los grupos funcionales encontrados en el IR, es por eso que con este análisis se puede asegurar por completo la formación del nuevo material molecular. El EDS muestra la composición elemental y deja ver que el fierro y el nitrógeno están presentes, una vez más por el lado del Ftalocianinato y el Oxígeno por parte de la 2,6 dihidroxiantraquinona. La figura 20 corresponde al EDS para "D". La ausencia de sodio indica la formación de un Material Molecular en cadenas tipo poliméricas, donde las moléculas del Ftalocianinato se unen con las del 1,8 dihidroxiantraquinona, que se encuentra coordinado al átomo metálico, lo que se corrobora con la ausencia de la banda $C\equiv N$ en el IR.

Una vez más existe cloro presente en el análisis elemental de nuestro material molecular. Al parecer el agua de la ciudad de México posee una concentración de cloro muy alta y por eso tenemos contaminación de ese tipo en nuestro material formado. Esto es una prueba más de que a pesar de creer que se tiene el control de todas las variables, es necesario siempre tomar medidas de seguridad para poder completar al 100% la calidad de los procesos químicos.

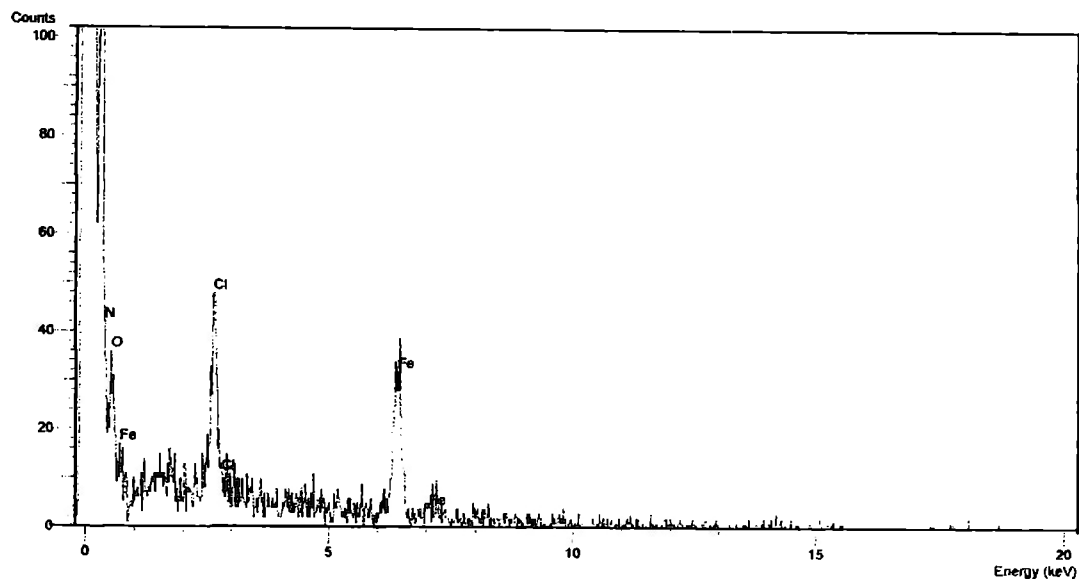


Figura 20. EDS para "D"

Para "B" la figura 21 presenta una formación de material molecular mucho más brumoso y con apariencia de polvo. Es casi homogéneo y algunas zonas muestran apilamientos más grandes otras. En la región izquierda de la fotografía se puede ver claramente una superficie más liza pero menos volumétrica que puede indicar la formación de moléculas unidimensionales o de bajo dimensionamiento. El lado derecho de la foto muestra bloques mayores de polvo acumulado en grupos y orientados con un ángulo similar pero en diferentes direcciones.

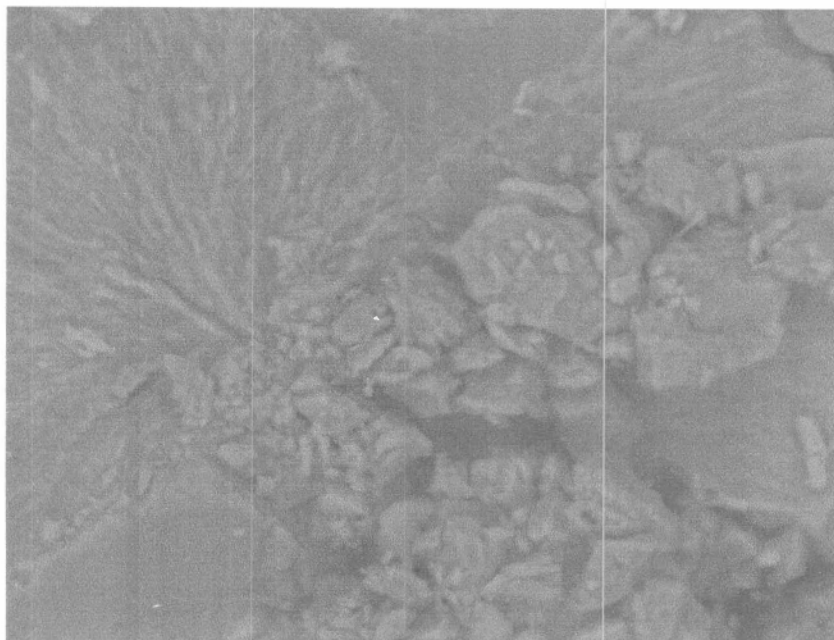


Figura 21. MED de "B"

De igual forma, para apoyar y sustentar lo que el IR nos indicó, es necesario encontrar los elementos que forman parte de este material molecular. El EDS de la Figura 22 ayuda en ese sentido y la presencia de nitrógeno y cobalto significa que la parte cedida por la ftalocianina está presente. El otro lado nos deja ver que el oxígeno es parte fundamental del material, muestra suficiente de que la 2,6 dihidroxiantraquinona donó su lado también. Entre ambos compuestos dan lugar a una cadena de orden anisotrópico de gran tamaño y simetría. La formación de este material molecular fue, de igual forma, exitosa.

En la figura 22 se puede observar también la presencia de cloro, una vez más. Ya se explicó anteriormente la razón por la cual este elemento está presente a pesar de no ser parte de la materia prima, el agua con que se lavan las celdas. Además de cloro, está presente silicio (Si) que tampoco está considerado como parte de la materia prima pero que sí forma parte de los materiales para aislar la celda del exterior. En las entradas de las celdas, tanto de araña como simple se colocan tapones que evitan la entrada de agentes exteriores, las celdas son sometidas a fuerzas provocadas por la bomba de vacío y para evitar "atascamiento" se utiliza una cera a base de silicio en las paredes. Probablemente la temperatura se elevó en la celda y produjo que el silicio, la cera, se deslizara hacia la

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

solución de compuestos orgánicos o inorgánicos, a cualquiera de los dos. La otra posibilidad es que al retirar el electrodo de la celda se haya rozado con la superficie de la misma y se haya embarrado de la cera de silicio. Esta última es mucho más probable y lógica dado que el cuidado de las celdas y su aislamiento es exhaustivo y de gran calidad.

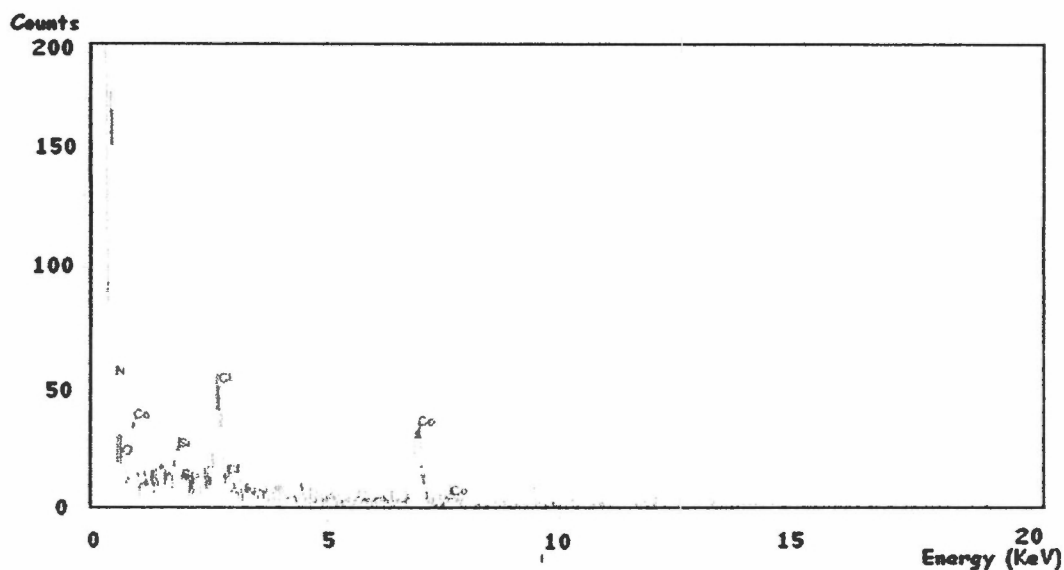


Figura 22. EDS de "B"

Por último, "C" tiene una apariencia mucho más interesante que los anteriores materiales moleculares, se divide en zonas pero la más importante esta en el lado inferior izquierdo, dónde un cristal se posa para dejar ver la magnificencia de su forma. Se puede ver una superficie plana, muestra de que la electrosíntesis se completo al 100% y de que el Ftalocianinato con la 2,6 dihidroxiantraquinona coordino casi perfectamente para dar lugar a figuras como esta. El intercambio electrónico debe llevarse a cabo de forma clara sobre este material. La Figura 23 enseña el material al cual se hace referencia.

Para corroborar el análisis de Infrarrojo, EDS en la Figura 24 identifica nitrógeno, fierro y oxígeno, correspondientes al Ftalocianinato y a la 2,6 dihidroxiantraquinona, respectivamente. La ausencia del grupo ciano indica la formación de un Material Molecular en cadenas tipo poliméricas, donde las moléculas de ftalocianina se unen entre sí a partir de 1,8 dihidroxiantraquinona, que se encuentra coordinado al átomo metálico, lo que se

corroborar con la ausencia de la banda $C\equiv N$ en el IR. La presencia del potasio se explica como una ligera contaminación con la materia prima en este material.

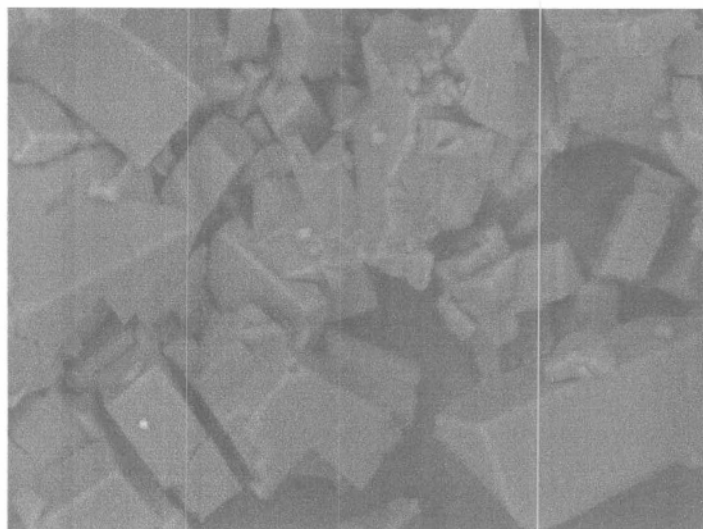


Figura 23. MEB de "C"

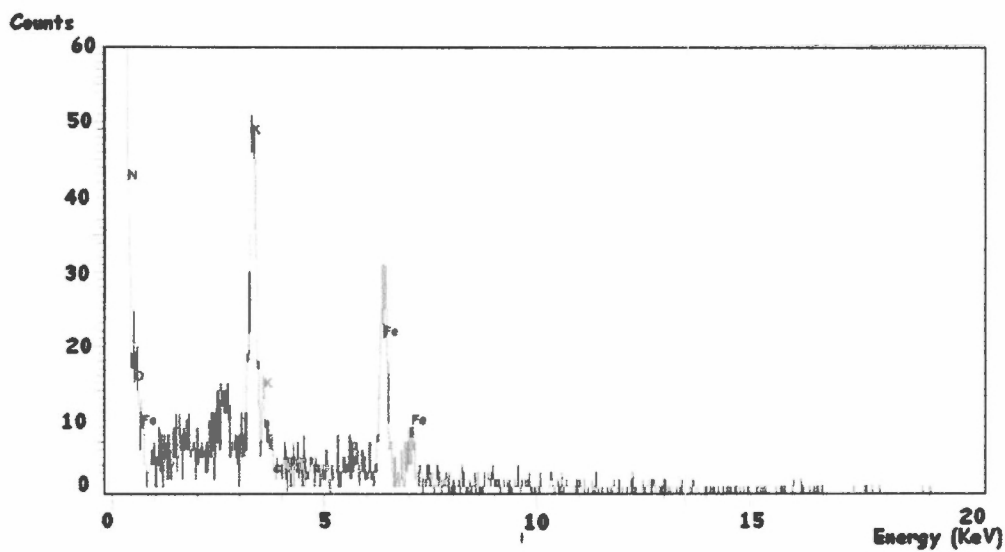


Figura 24. EDS de "C"

Con el análisis de EDS y la MEB podemos asegurar que tenemos cuatro materiales moleculares. Tres de ellos, "A", "B" y "D" son de apariencia amorfa y características

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

similares. El cuarto, “C”, y más interesante aparenta ser cristales con una superficie mucho más plana.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente:

1. Se formaron cuatro materiales moleculares nuevos a partir de 1,8 dihidroxiantraquinona con Ftalocianinato de fierro, 1,8 dihidroxiantraquinona Ftalocianinato de cobalto, 2,6 dihidroxiantraquinona con Ftalocianinato de fierro y 2,6 dihidroxiantraquinona con Ftalocianinato de cobalto.
2. Los materiales moleculares formados por 1,8 dihidroxiantraquinona con Ftalocianinato de cobalto, 2,6 dihidroxiantraquinona con Ftalocianinato de cobalto y 1,8 dihidroxiantraquinona con Ftalocianinato de fierro son de apariencia amorfa. El material molecular formado por 2,6 dihidroxiantraquinona y Ftalocianinato de fierro presenta apariencia cristalina.
3. La regla de Saito y Ferraris no es absoluta, funciona para compuestos similares al TTF pero no para todos. Los rangos propuestos indican el camino que se podría buscar para encontrar materiales moleculares con características similares a las del TTF.
4. El hecho de que un material molecular posea aceptores y donadores cuyos potenciales de reducción y oxidación, respectivamente, se salgan de los límites positivos o negativos propuestos sólo significa que las características estructurales y electrónicas no serán exactamente las mismas a las del TTF, pero de ninguna manera quiere decir que la formación o funcionamiento se verán canceladas

BIBLIOGRAFÍA

1. Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. *J. Mater. Chem.*, (1995),5,1481 – 1496.
2. Hünig, S. N, N'- Dicyanoquinone Diimines (DCNQTs): Unique acceptors for conducting materials. *J. Mater. Chem.*,(1995),5,1469 – 1479
3. Mott, N.F. *Phil. Mag.*, (1961), 6, 287
4. Saito, G., Ferraris, J. P. *Buil. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 26, 214J.
5. <http://www.rainbowqt.com.br/0b91fec0.gif>
6. Cázares, A. Síntesis, caracterización y evaluación de materiales moleculares. Conductores formados a partir de donadores orgánicos y contraiones inorgánicos. UNAM, México 2004.
7. Rovira, A. C.- Conductores y superconductores moleculares. Institut de Ciencia de Materials De Barcelona (CSIC).
8. Torrence, J. B., *Acc. Chem. Res.* 1979, 12, 79
9. Yacamán M. J., Reyes J. *Microscopía Electrónica, Una visión del microcosmos.* CONACYT, FCE, México 1995.
10. Sánchez. M. E., ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES CONDUCTORAS DE COMPLEJOS METÁLICOS MACROCICLICOS. SINTESIS QUIMICA Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL. MEDICIONES EN PELICULA DELGADA Y EN PASTILLA. Tesis Doctorado. 1999.
11. Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. *J. Mater. Chem.*, (1995), 5,1481 – 1496.
12. Hünig, S. N, N'- Dicyanoquinone Diimines (DCNQTs): Unique acceptors for conducting materials. *J. Mater. Chem.*,(1995),5,1469 – 1479
13. Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. *J. Mater. Chem.*, (1995), 5,1481 – 1496.
14. Hünig, S. N, N'- Dicyanoquinone Diimines (DCNQTs): Unique acceptors for conducting materials. *J. Mater. Chem.*,(1995),5,1469 – 1479
15. Sánchez Vergara, M. E., Gómez Lara, J., Ortiz Rebollo, A. Synthesis, characterization and evaluation of electrical properties of [Cu(TAABLn)] compounds. *Journal Coordination Chemistry.* Vol.00, 1-13, 2001.

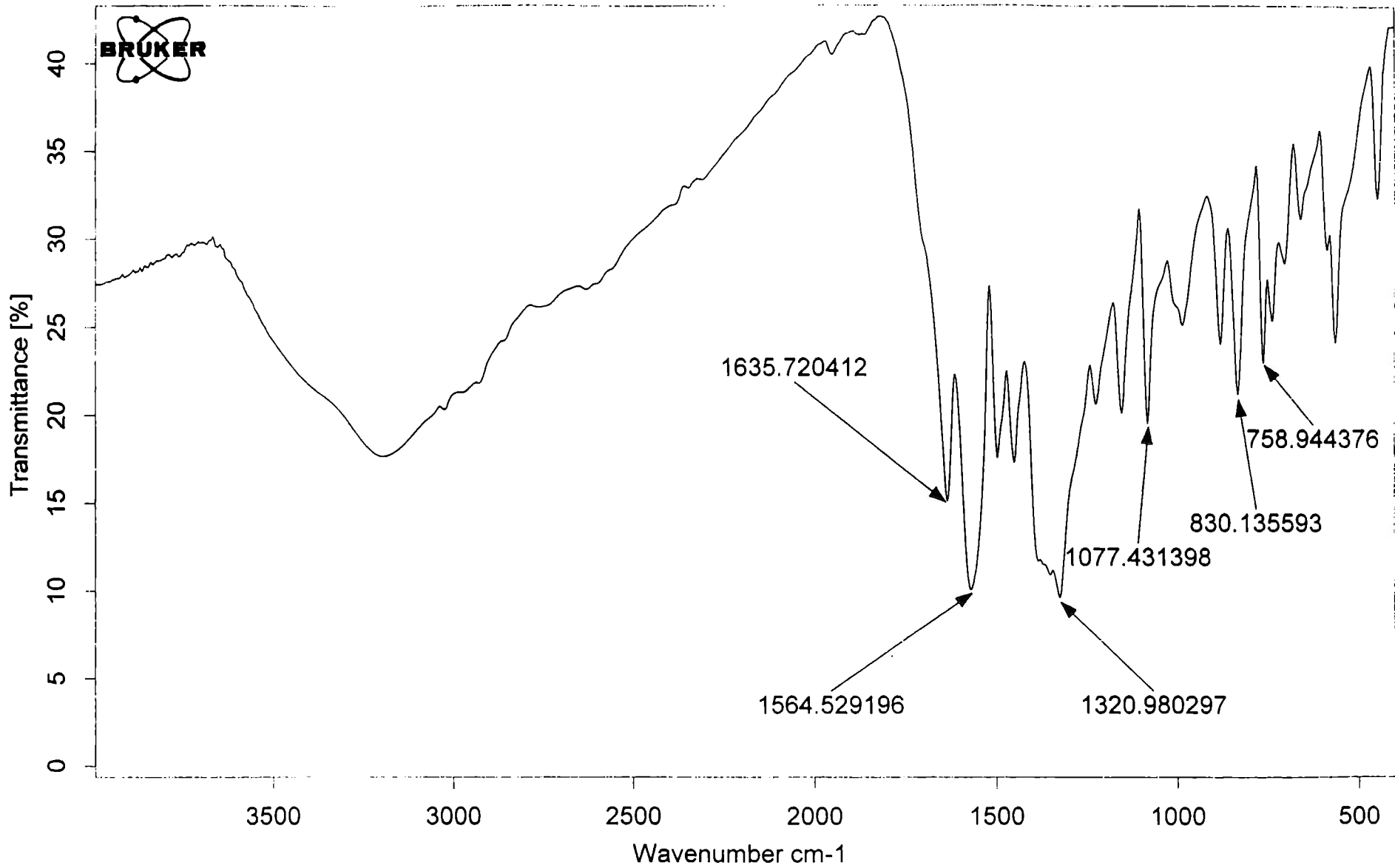
16. Simon, J., Tournillac F. Molecular Materials II. Towards Electronics Finalities. *New Journal of Chemistry*, (1997), 11, 383 – 399.
17. Simon, J. Mise au point. Molecular Materials I. Generalities. *New Journal of Chemistry*, (1986), 10, 295 – 311
18. María-Elena Sánchez, Marie-Liesse Doublet, Christophe Faulmann, Isabelle Malfant, Patrick Cassoux, Lyudmila A. Kushch, and Eduard B. Yagubskii. Anion Conformation and Physical in BETS Salts with the Nitroprusside Anion and its Related Ruthenium Halide (X = Cl, Br) Mononitrosyl Complexes: θ -(BETS)₄[Fe(CN)₅NO], (BETS)₂[RuBr₅NO], and (BETS)₂[RuCl₅NO]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2797-2804.
19. I. Malfant, C. Faulmann, L. Kushch, M.E. Sánchez, L. Pilia, B. Garreau de Bonneval, P. Cassoux, M.L. Doublet. New salts derived from organic donor molecules with long-living excited states counter-ions. *Synthetic Metals*, 133-134, (2003). 377-380.
20. M. E. Sánchez Vergara, C. Alvarez Toledano, M. Rivera, A. Ortiz. Synthesis, Characterization and Determination of electrical behavior of Cobalt Molecular Materials PcCo(CN)L (L= ethylenediamine, 1,4-diaminebutane, 1,12-diaminododecane and 2,6-diamineanthraquinone) *Journal Coordination Chemistry* (en revision)
21. Skoog, D. Holler, F. Nieman, T. Principios de Análisis Instrumental, 5ta Ed. McGraw-Hill, España 2001, 271, 288, 297, 298, 593.
22. Cázares, A. Síntesis, caracterización y evaluación de materiales moleculares. Conductores formados a partir de donadores orgánicos y contraiones inorgánicos. UNAM, México 2004, 41,42,43.
23. Leznoff, C.C., Lever, A. B. P., Eds.; VCH Publ. Phthalocyanines. Properties and Applications. Inc. New York. Vol. 1, 1990; Vol. 2, 1992; Vol. 3, 1993; Vol. 4, 1996.
24. Thomas, A.L. Phthalocyanines. Research and Application; CRC Press. Boca Raton. 1990.
25. Pecháčková, I. The Legend of the Golem, Meander 2000.

Síntesis y caracterización de Materiales Moleculares

26. Metz, J., Hanack, M. Synthesis, Characterization and Conductivity of (μ -Cyano)Phthalocyaninato) Cobalt (III). *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 828-830
27. Amelinckx, S., van Dyck, D., van Landuyt, J., van Tandeloo, G. Electrón Microscopy. Principles and fundamentals. VHC A Wiley company.

ANEXO 1

ESPECTROSCOPIA IR

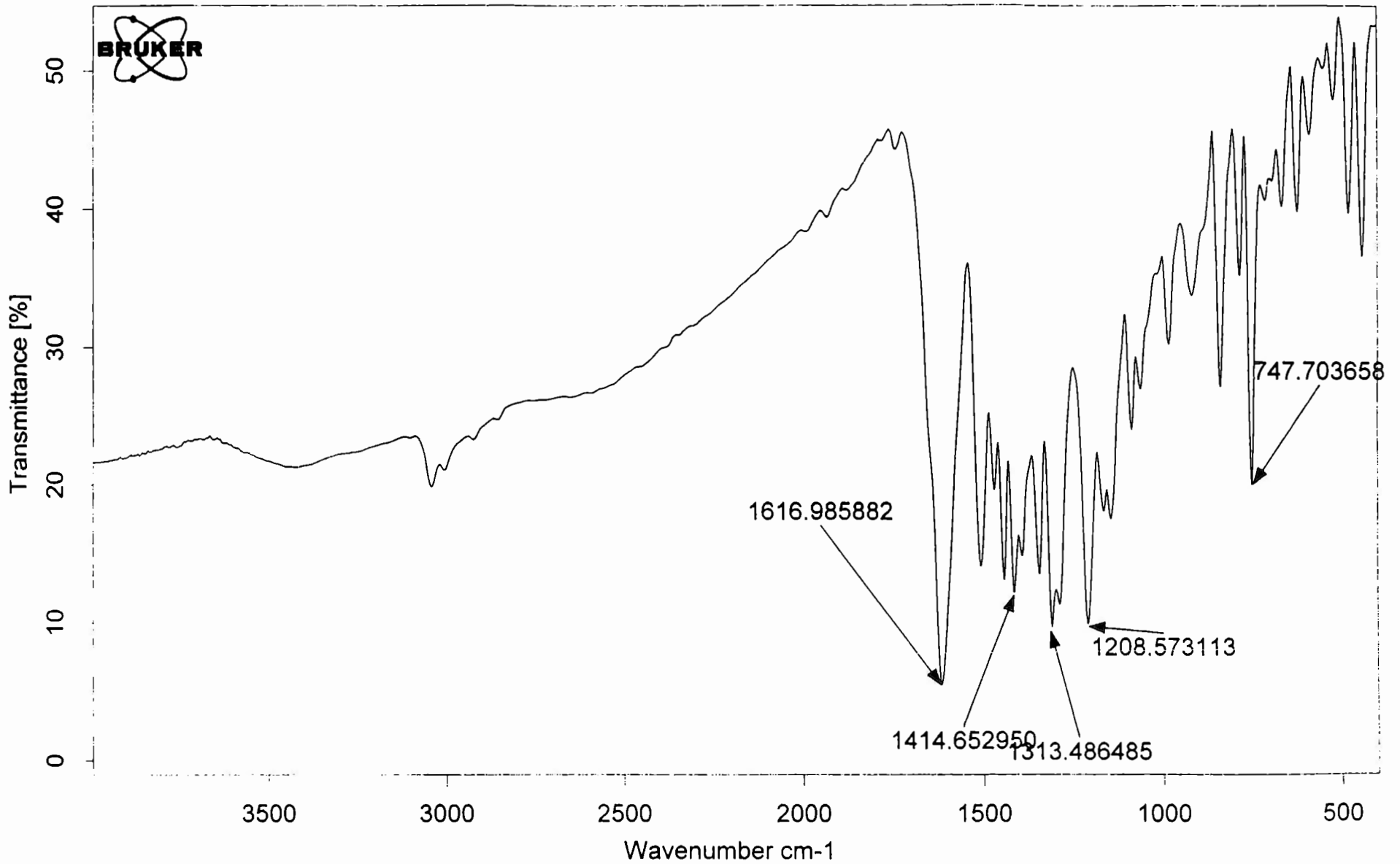


C:\ITESM\CURSO\DATOS\SK26DHidrAntr.0

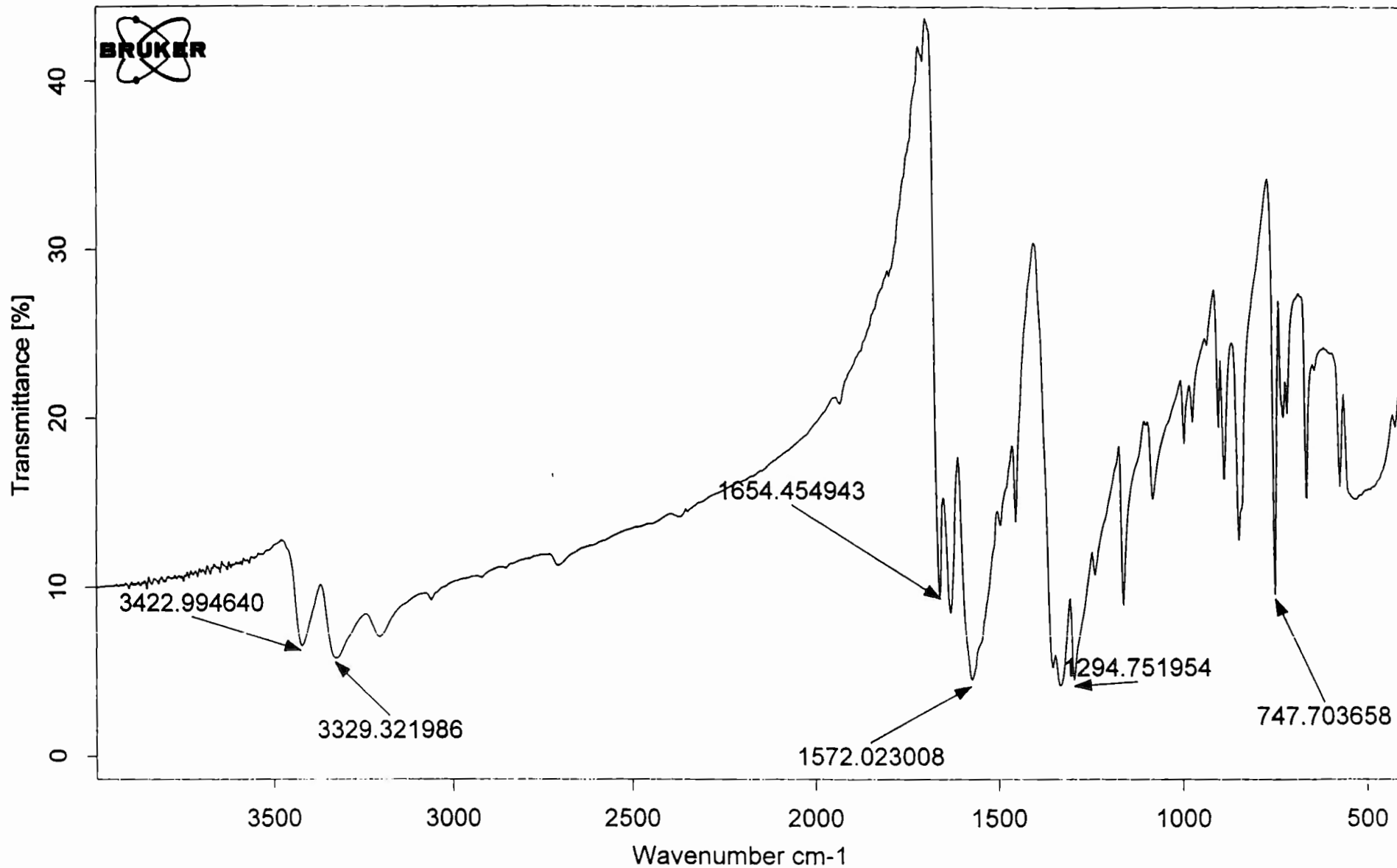
SK26DHidrAntr

PASTILLA

02/10/2003



| | | | |
|--------------------------------------|---------------|----------|------------|
| C:\ITESMICURSO\DATOS\SK18DHidrAntr.0 | SK18DHidrAntr | PASTILLA | 02/10/2003 |
|--------------------------------------|---------------|----------|------------|

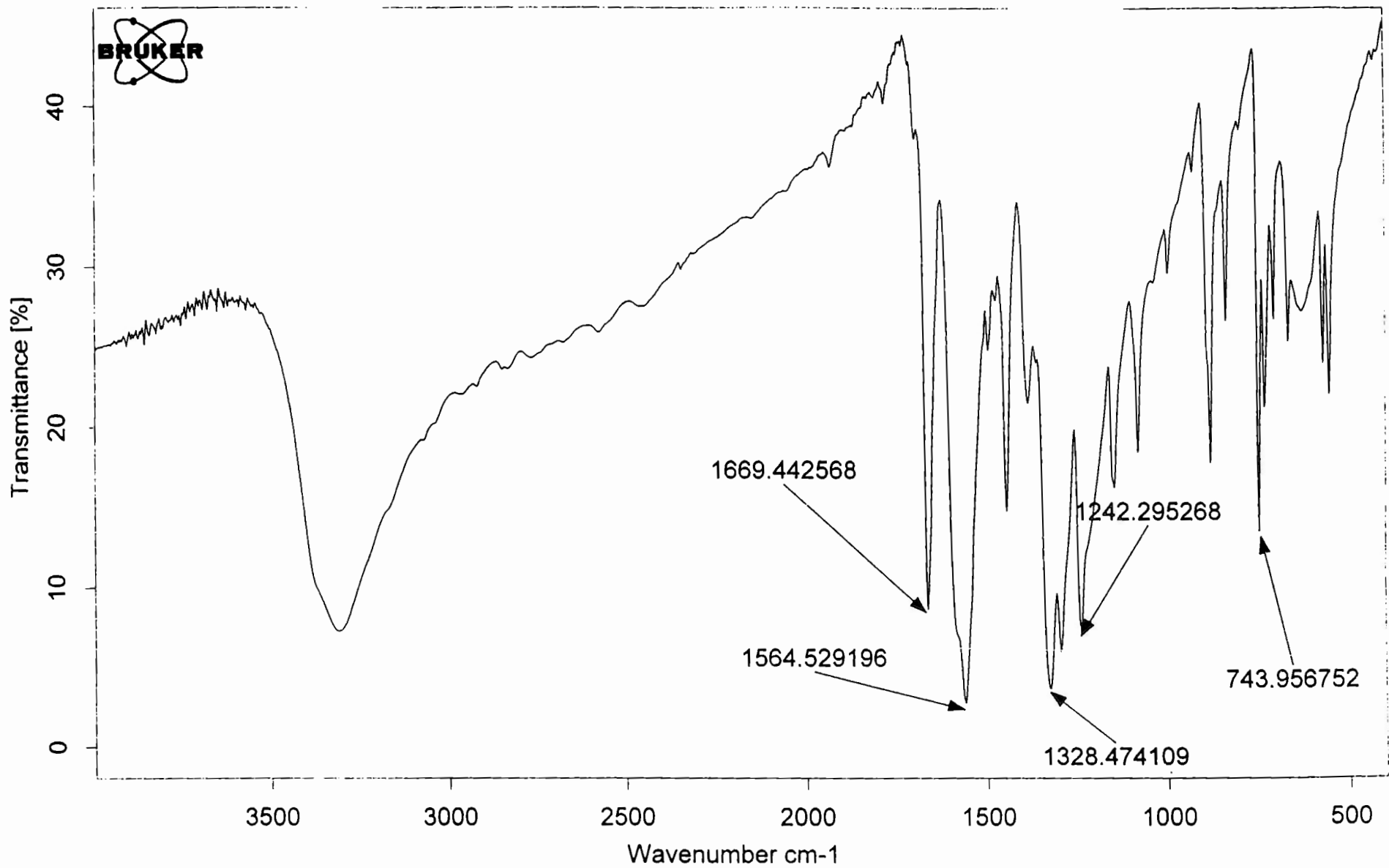


C:\ITESM\CURSO\DATOS\26DAminAntr.0

26DAminAntr

PASTILLA

07/10/2003

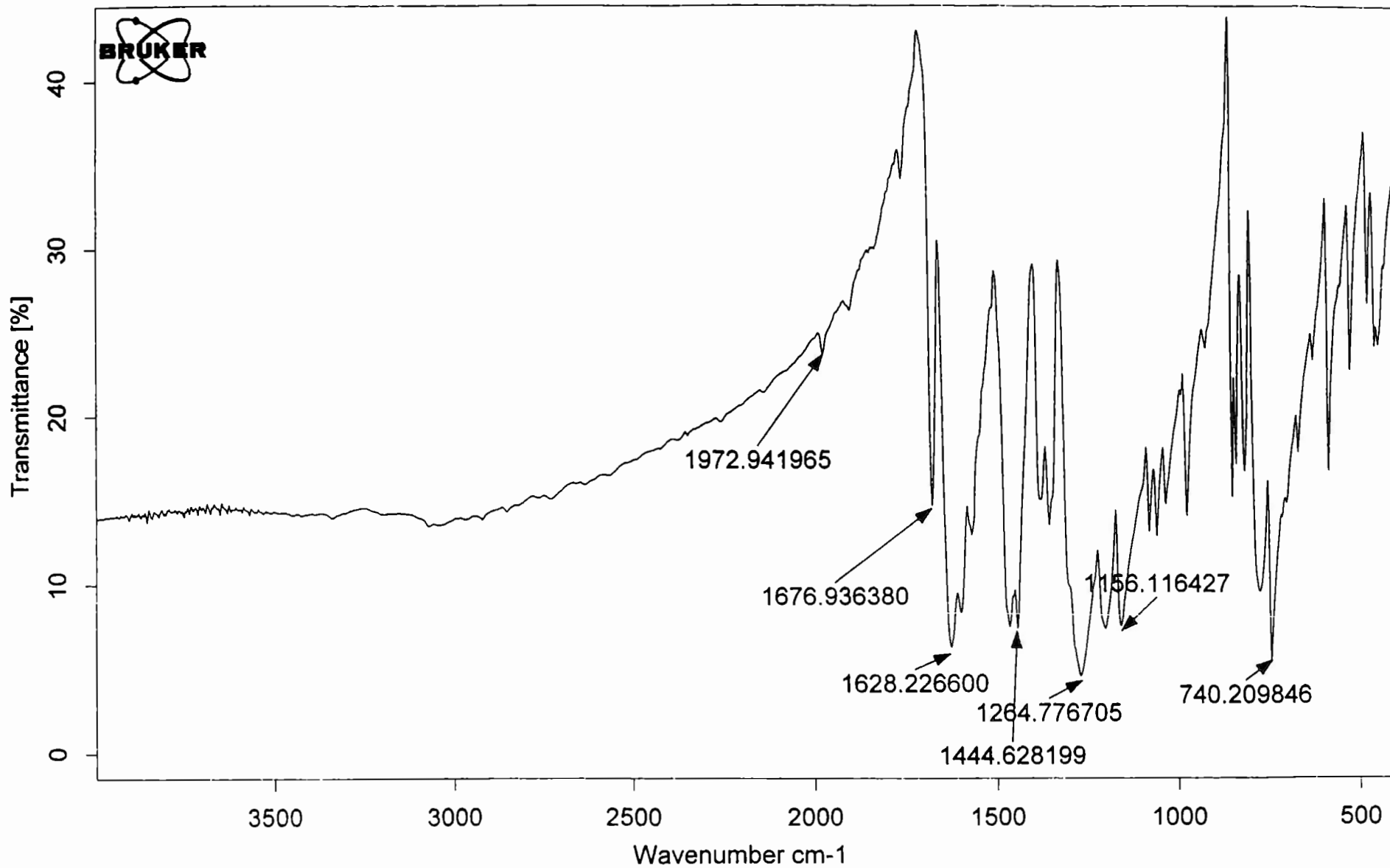


C:\ITESM\CURSO\DATOS\26DHidrAntr.0

26DHidrAntr

PASTILLA

02/10/2003

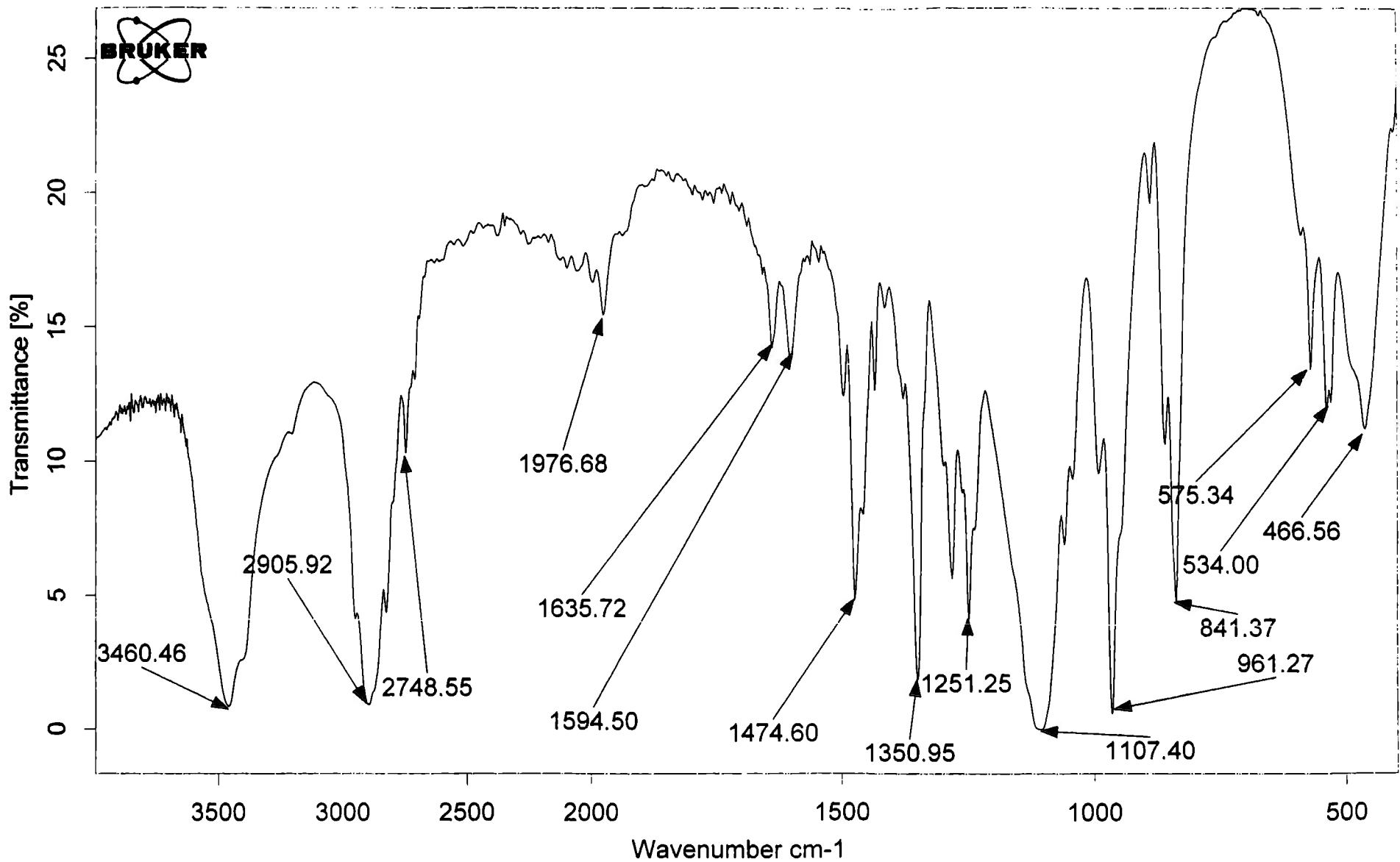


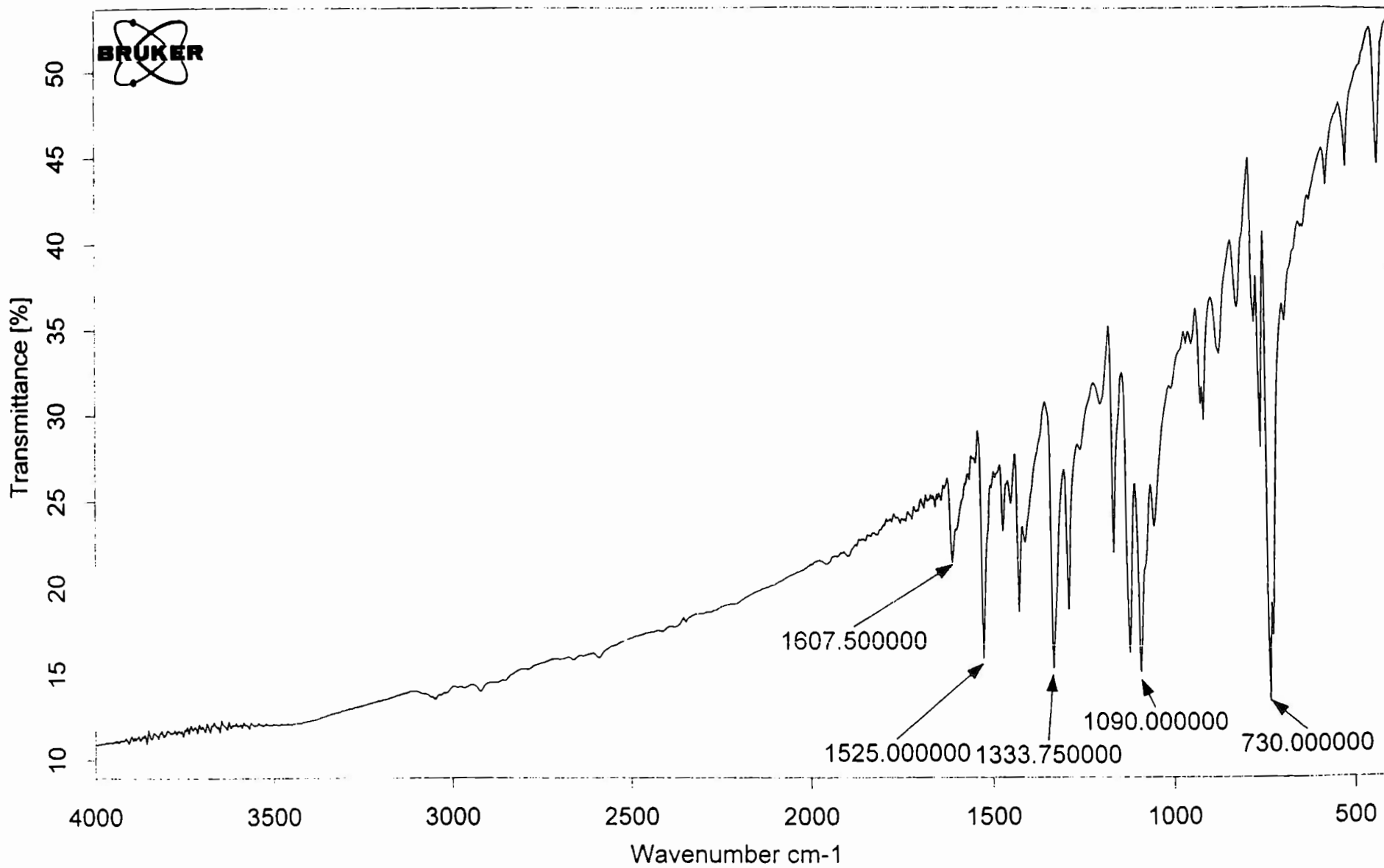
C:\ITESM\CURSO\DATOS\18DHidrAntr.0

18DHidrAntr

PASTILLA

02/10/2003



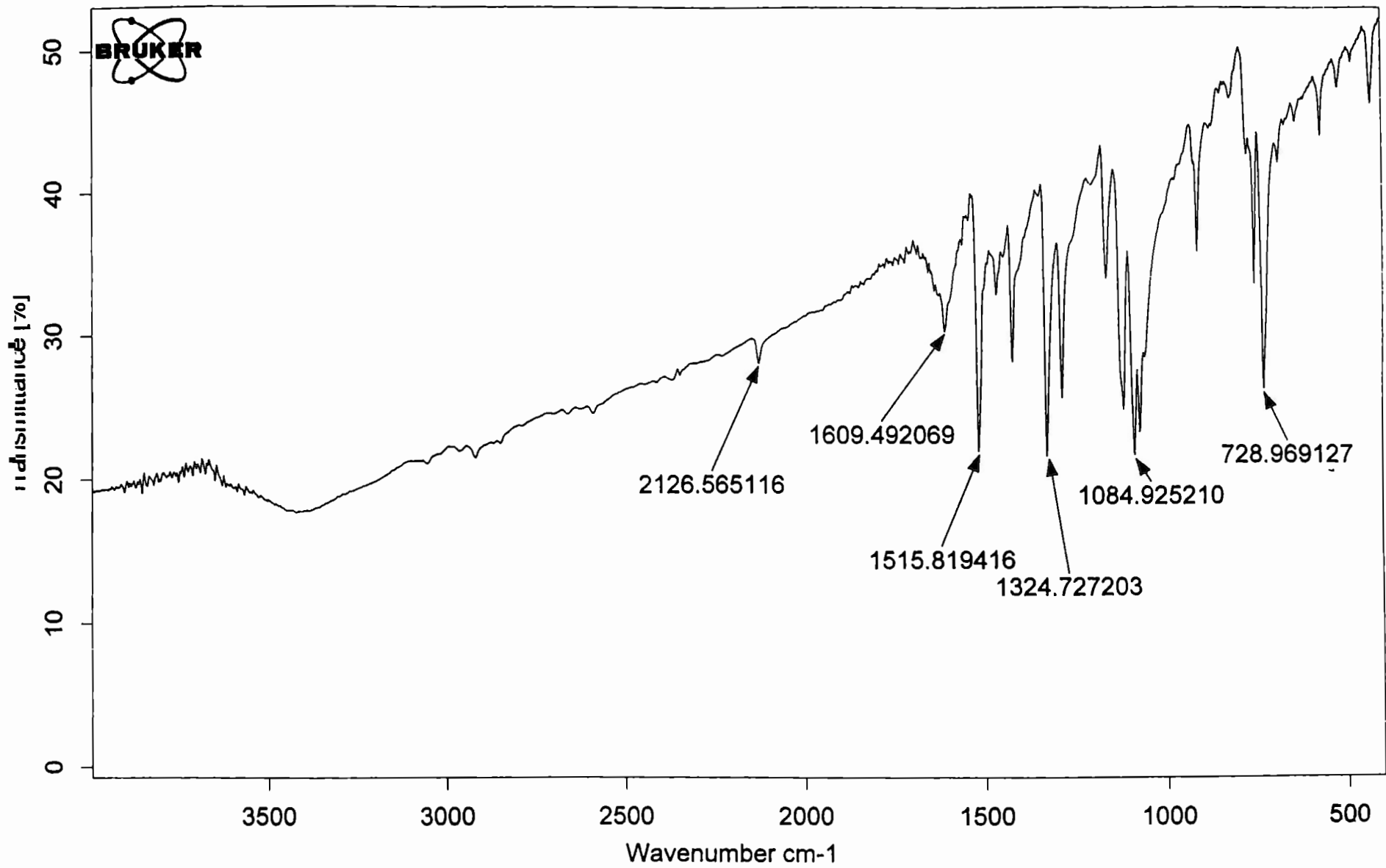


C:\NTESMICURSO\DATOS\FtCoII.0

FtCoII

PASTILLA

02/10/2003

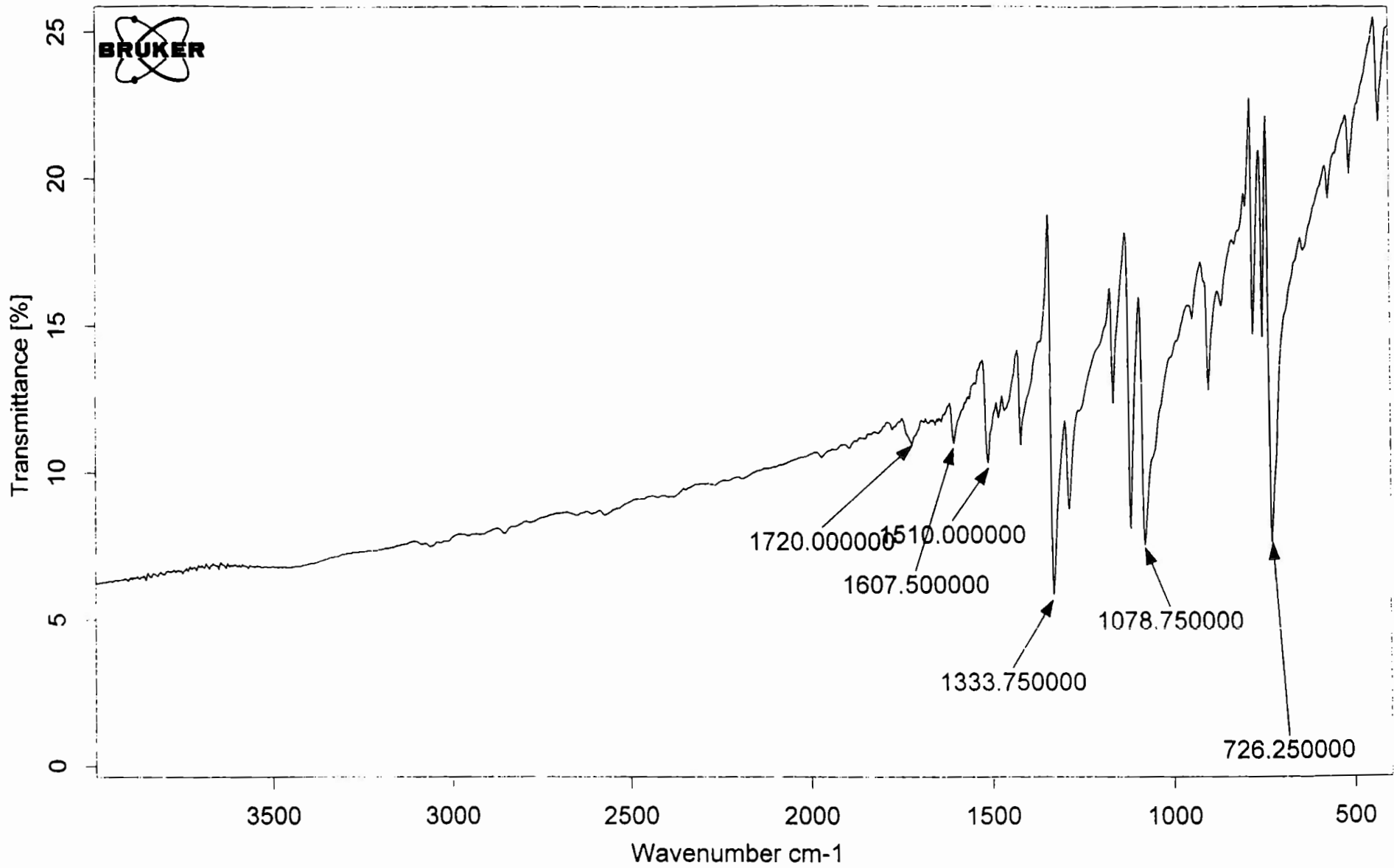


C:\ITESMICURSO\DATOS\FtoCoIIICN2K.0

FtoCoIIICN2K

PASTILLA

02/10/2003

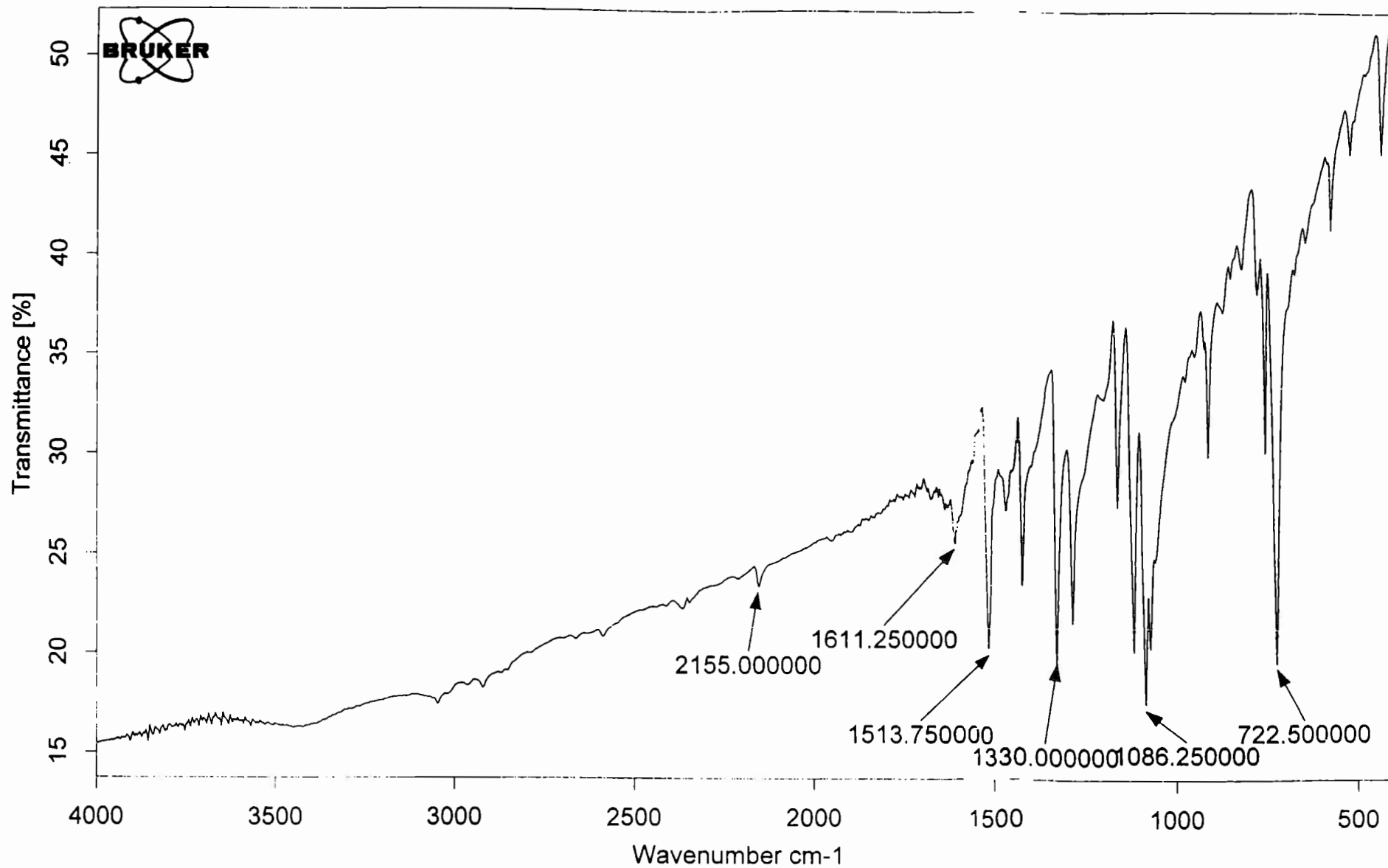


C:\ITESM\CURSO\DATOS\FtFeIIICI.0

FtFeIIICI

PASTILLA

07/10/2003

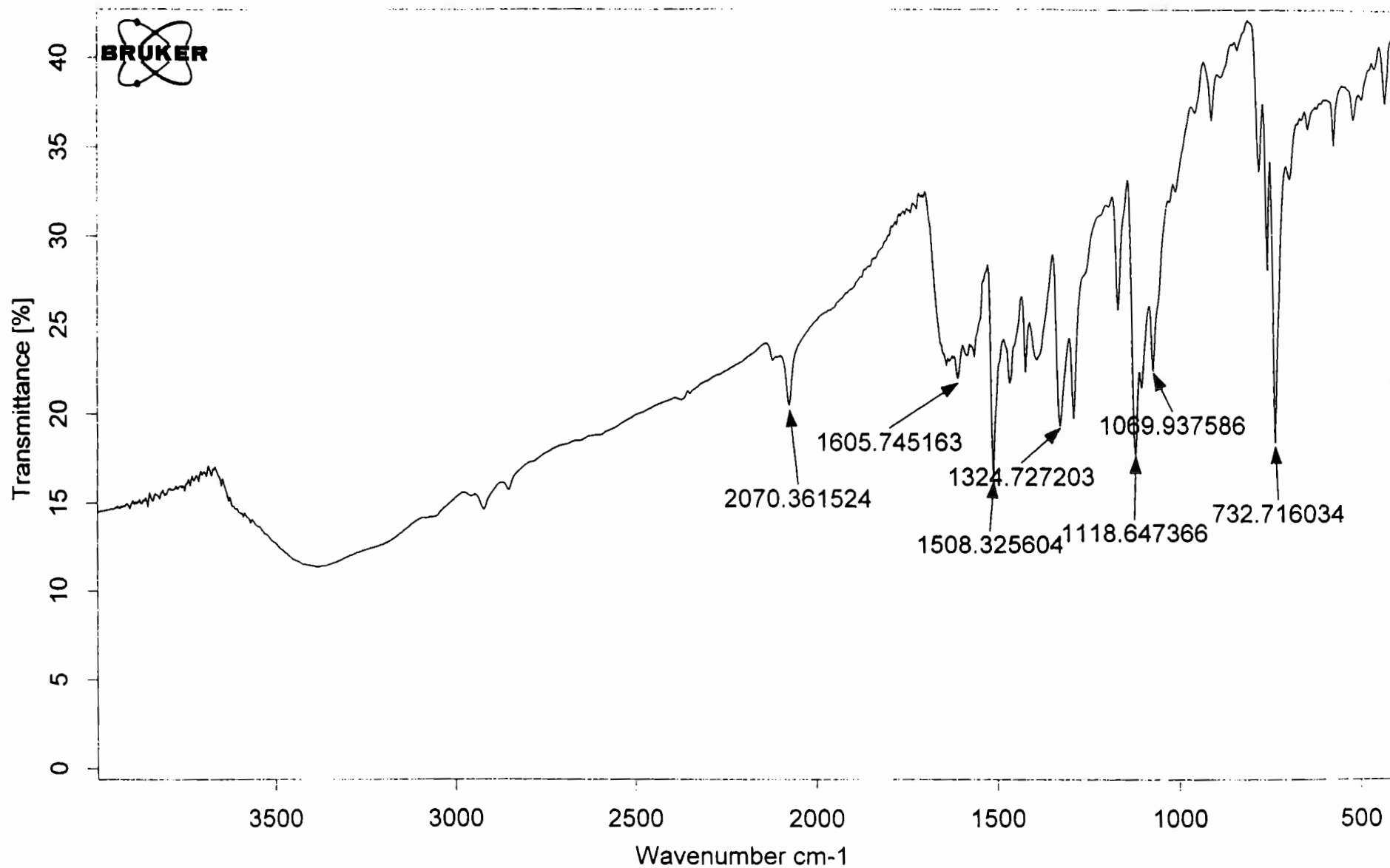


C:\ITESM\CURSO\DATOS\FtCoCN)n.0

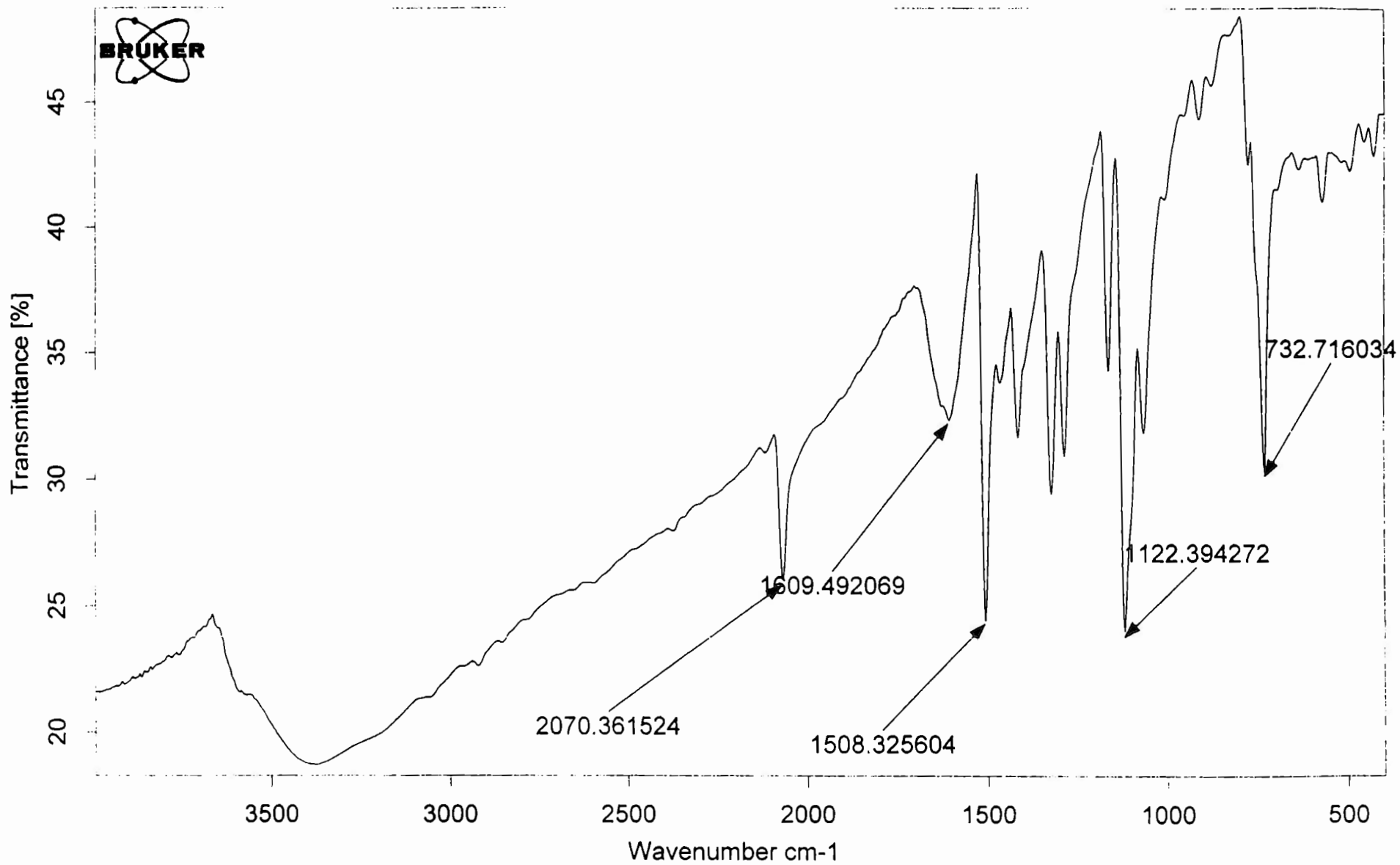
(FtCoCN)n

PASTILLA

02/10/2003



| | | | |
|----------------------------------|-----------|----------|------------|
| C:\NITESMICURSO\DATOS\FtFeCN)n.0 | (FtFeCN)n | PASTILLA | 07/10/2003 |
|----------------------------------|-----------|----------|------------|

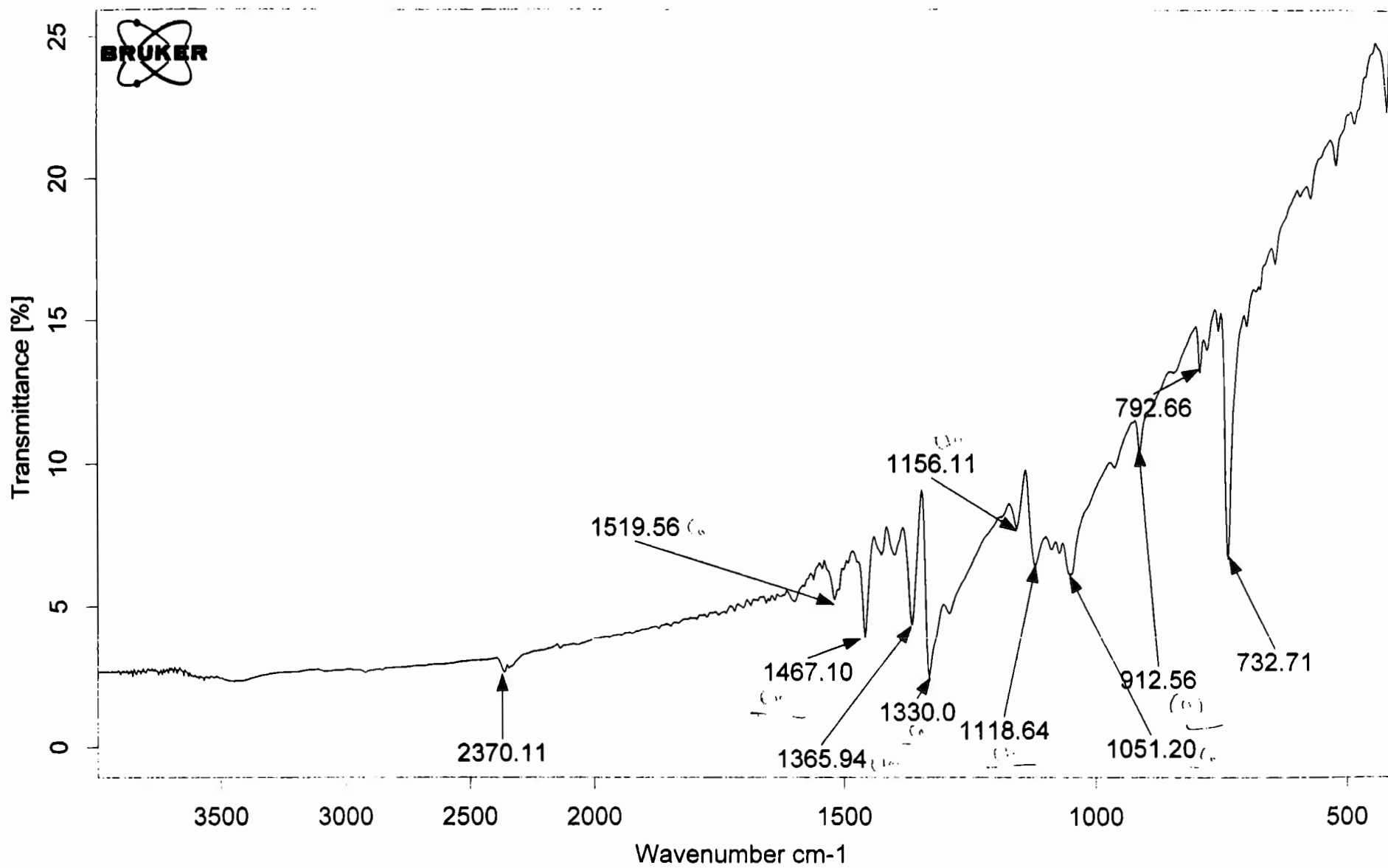


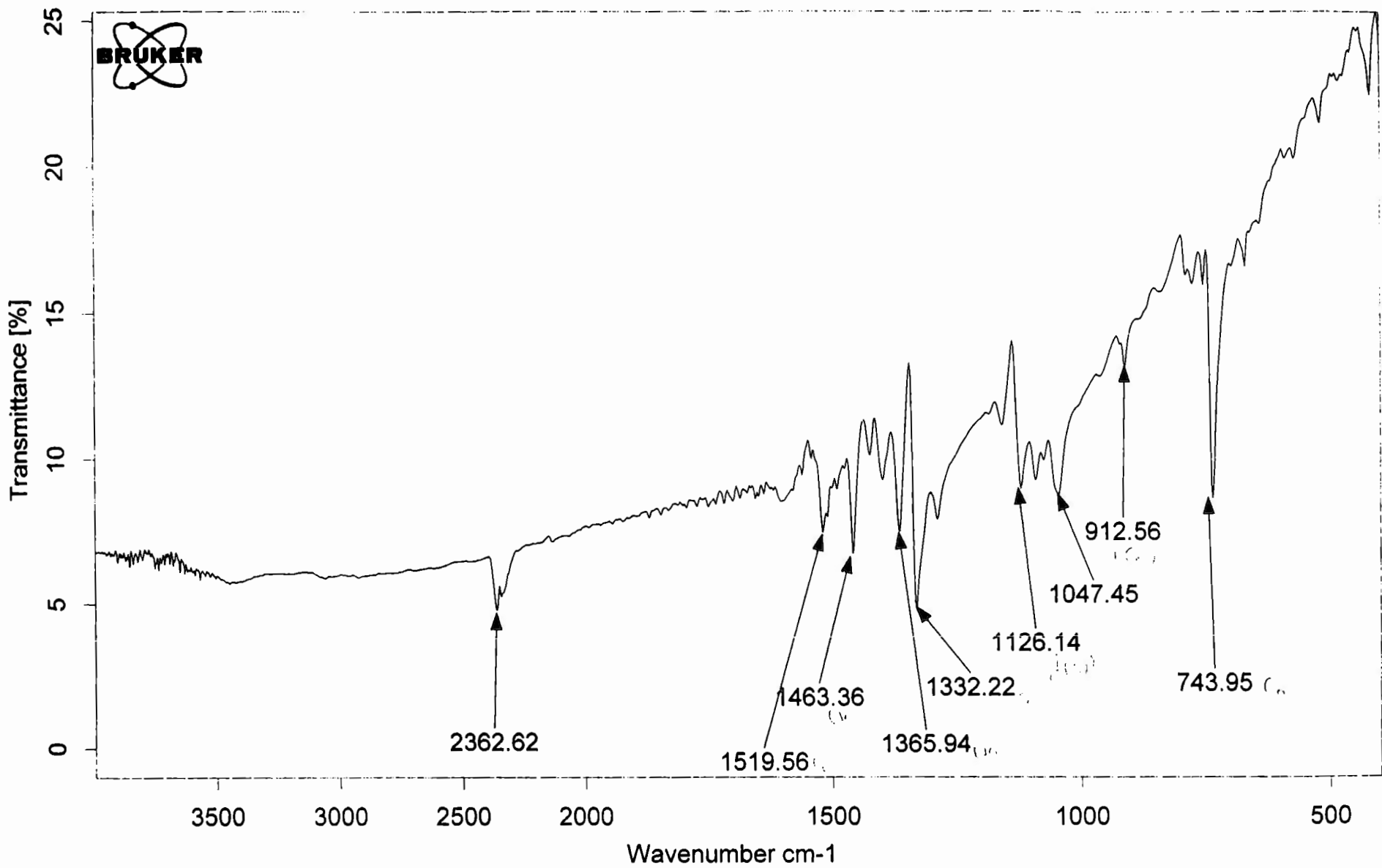
C:\ITESM\CURSO\DATOS\IFtFeIIICN2K.0

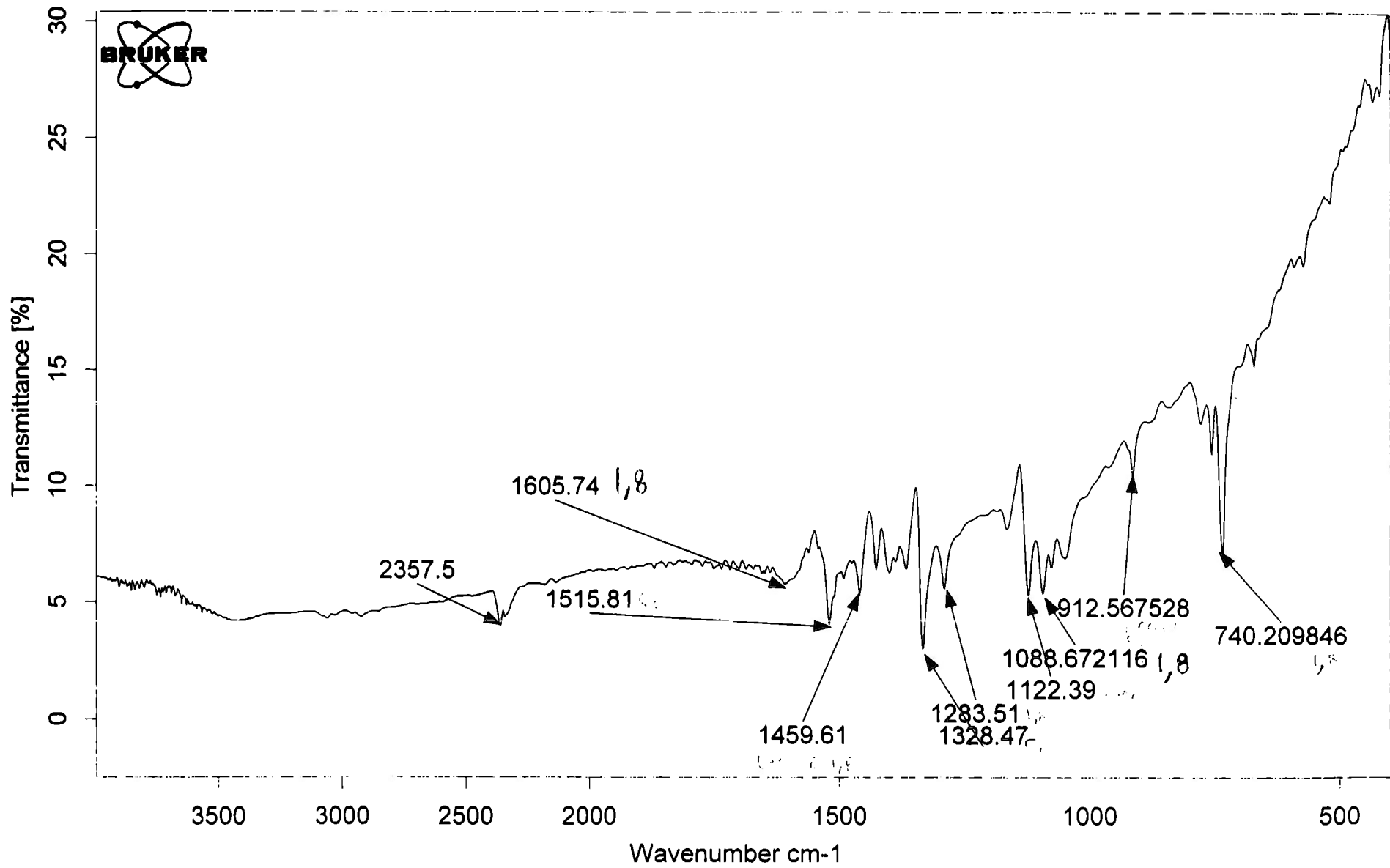
FtFeIIICN2K

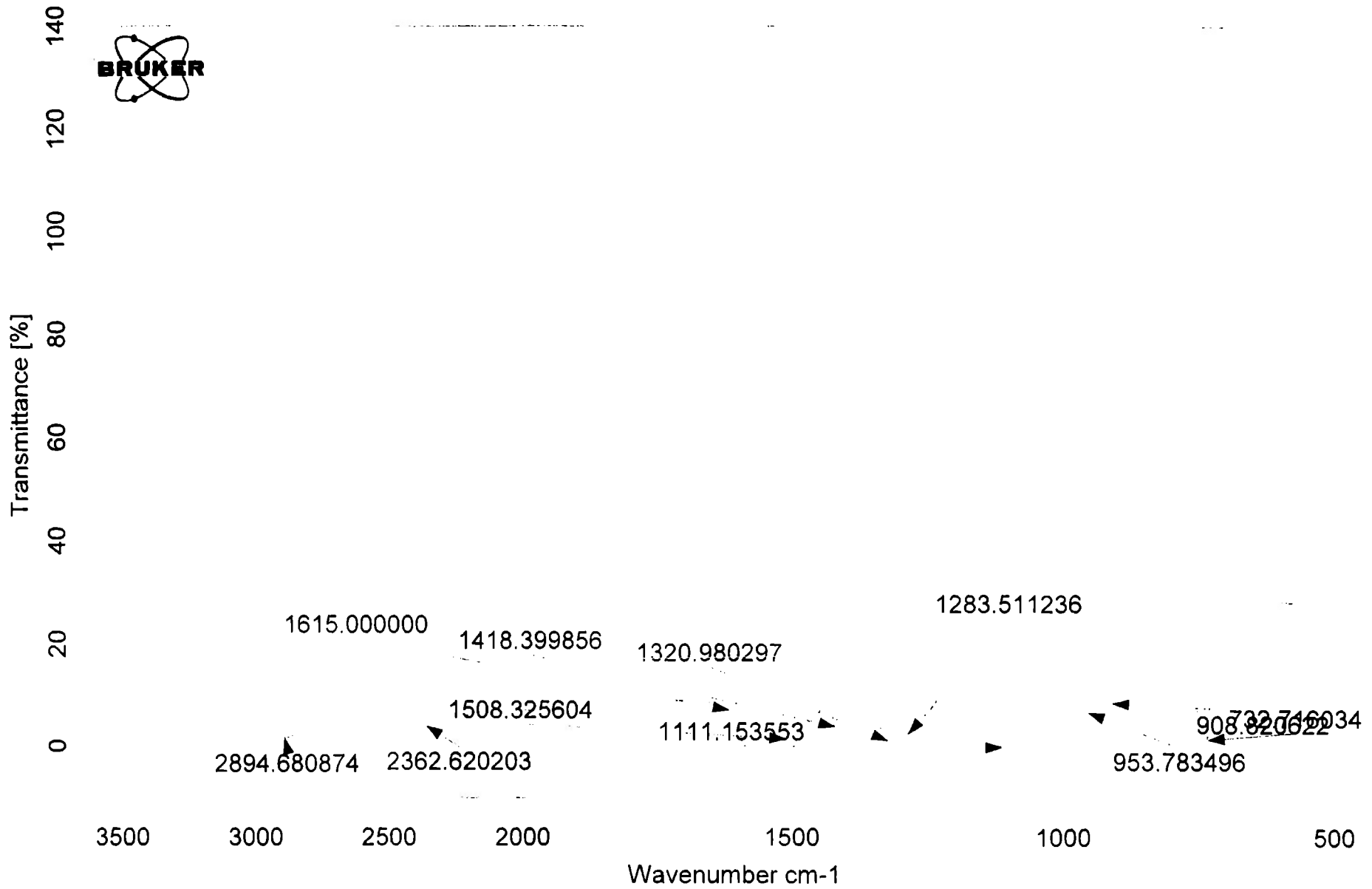
PASTILLA

21/10/2003

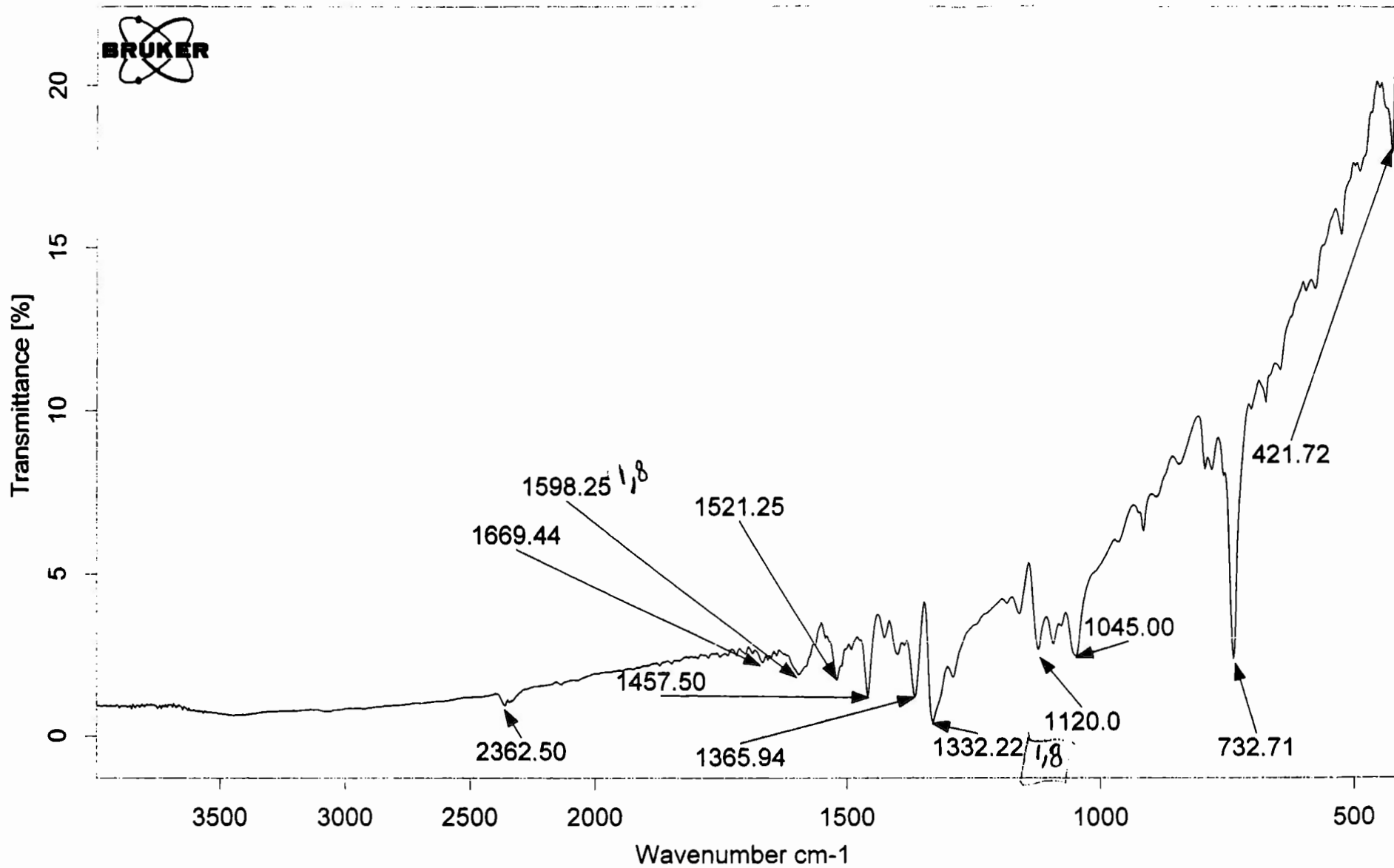








| | | | |
|--|---------|----------|------------|
| C:\ITESM\CURSO\DATOS\Resultados Alex y Diego\Celda11.0 | Celda11 | Pastilla | 20/02/2004 |
|--|---------|----------|------------|

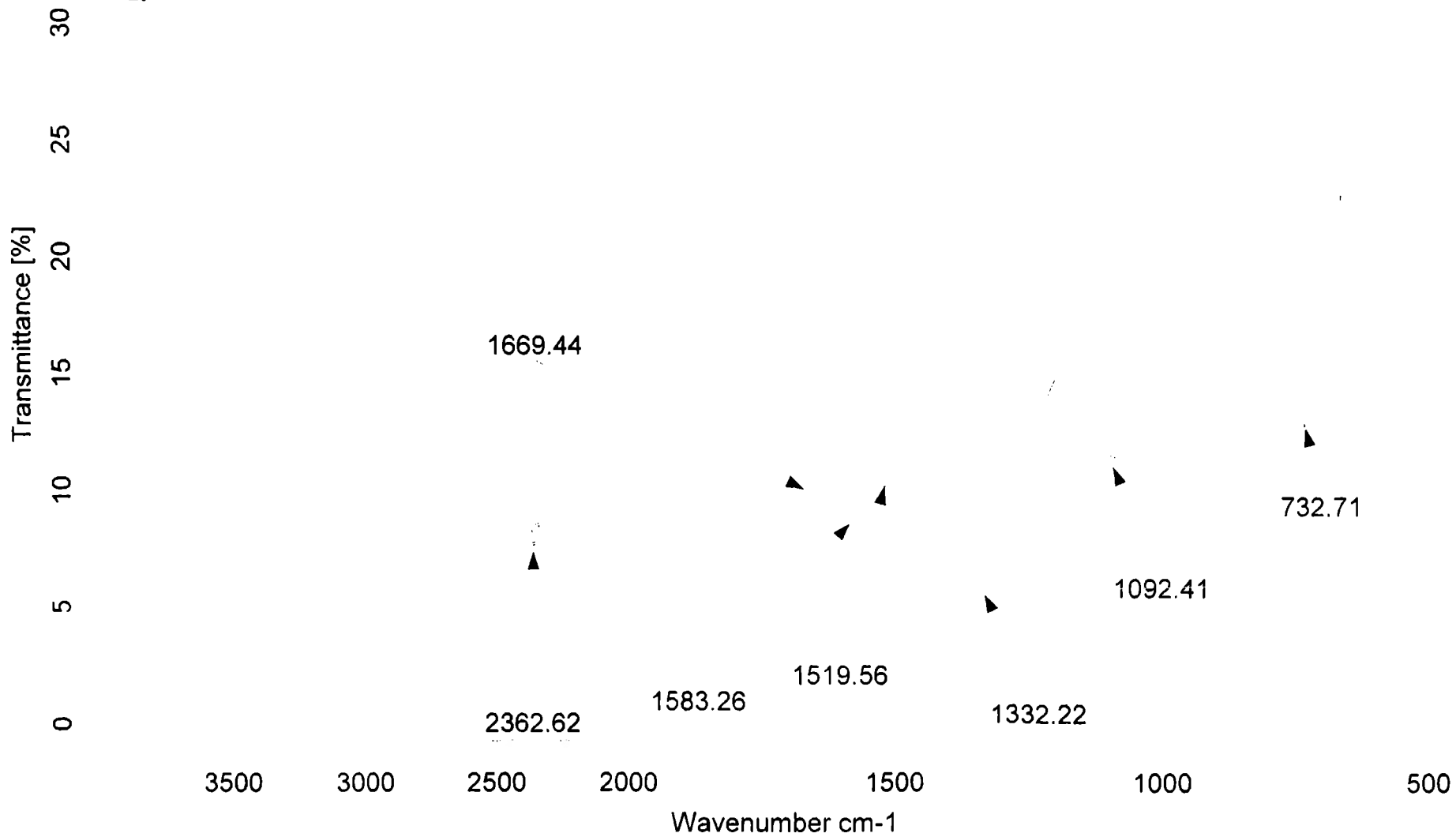


C:\ITESM\CURSO\DATOS\Resultados Alex y Diego\Celda 10.0

Celda 10

PASTILLA

30/10/2003



C:\ITESM\CURSO\DATOS\Resultados Alex y Diego\Celda21.0

Celda21

Pastilla

20/02/2004

ANEXO 2

ARTÍCULOS PUBLICADOS Y CONGRESOS

ELECROSÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES DE ANTIMONIO, FIERRO Y COBALTO,
CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS CONDUCTORAS

A. Valencia Serpel, D. A. Santamaría Razo, M. E. Sánchez Vergara

*Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Ciudad de México,
Calle del Puente 222, Col. Ejidos de Huipulco, 14380, México D.F. E-mail:
00715874@academ01.ccm.itesm.mx, 00715523@academ01.ccm.itesm.mx, mesv@itesm.mx,
Tel: (+52-55) 483-21-99, Fax: (+52-55) 483-21-63.*

Los materiales moleculares son aquellos formados por condensación y organización de unidades moleculares. La microestructura de estos materiales resulta fundamental, dado que están formados generalmente por apilamientos regulares de moléculas, que pueden generar direcciones preferenciales para la conductividad; por esta situación a menudo estos materiales son llamados sólidos *casí unidimensionales* o materiales de cadenas lineales de baja dimensión. El presente trabajo se refiere a la síntesis, caracterización y evaluación de propiedades eléctricas en materiales de hierro y cobalto, formados mediante una reacción de oxido-reducción en una celda de electrosíntesis y a partir de especiesceptoras y donadoras electrónicas. La caracterización de los materiales se llevó a cabo por técnicas de análisis como Voltametría Cíclica, Espectroscopía IR y Análisis de Energía Dispersiva (EDS).

Molecular materials are those formed by condensation and rearrangement of molecular units. These materials' microstructure is special because they are generally formed by a regular molecular pattern that can generate preferential ways for electrical conduction. That is why they are sometimes called quasi-one-dimensional solids or low-dimensional linear chains. The present work deals with the synthesis, characterization, and evaluation of the electrical properties of iron and cobalt molecular materials. They were formed through an oxidation-reduction reaction in an electrosynthetic cell from electronic acceptor and donor species. Material characterization was made through Cyclic Voltametry, IR Spectroscopy and Energy-Dispersive Spectrometry (EDS).

INTRODUCCION

En los pasados 25 años, ha habido una considerable cantidad de esfuerzos dedicados a encontrar nuevos materiales para electrónica; al inicio de estos estudios, sólo se exploró el campo de los materiales inorgánicos, mientras que los derivados orgánicos, metal-orgánicos y organometálicos fueron casi ignorados. Sin embargo; las potencialidades de estos últimos se volvieron evidentes, cuando en publicaciones de 1972, Wold y colaboradores [1] reportaron que la sal, cloruro de tetratiofualeno (TTF) era un conductor a temperaturas relativamente bajas (figura 1). Por otro lado; Cowan y colaboradores [2], describieron al compuesto tetratiofualeno-tetraciano- π -quinodimetano (TTF-TCNQ), como el primer metal orgánico (Figura 2), ya que su conductividad se aproxima a la del cobre a temperatura ambiente.

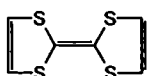


Figura 1. TTF

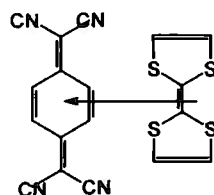


Figura 2. TTF-TCNQ

Los Materiales Moleculares están formados por condensación y organización de unidades moleculares que pueden ser especies orgánicas, organometálicas o metal-orgánicas y que posteriormente; son individualmente caracterizadas en sus propiedades como: naturaleza química, potenciales redox, orbitales más altos ocupados y más bajos desocupados y polarizabilidad, entre otras. A causa de su verdadera naturaleza, las propiedades de los materiales moleculares pueden ser derivadas de las características de las unidades moleculares que los integran.

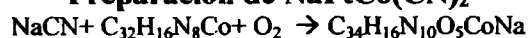
En la actualidad se ha generado un creciente interés por materiales de este tipo, debido a que exhiben propiedades eléctricas diversas, tales como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores [3] y pueden además; ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos entre otras cosas [4].

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las materias primas fueron obtenidas de fuentes comerciales sin purificación previa a su empleo. Para la preparación de materiales moleculares se utilizaron celdas de electrosíntesis con electrodos de platino, acopladas a una fuente de corriente directa de 0 a 15 μ A con variaciones de 0.1 μ A. La caracterización de los materiales moleculares se realizó utilizando Espectroscopía IR, empleando pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker modelo Tensor 27. La Microscopía Electrónica de Barrido fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de barrido Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440 acoplado a un espectrómetro de Energía de Dispersión de rayos X (EDS), trabajando a 20 KeV.

Para la electrosíntesis de los Materiales Moleculares se modificaron diversas variables como fueron: temperatura, tipo de solvente, concentración de las soluciones de especie aceptora y donadora y corriente eléctrica suministrada. Lo anterior, dependiendo la característica de cada material a preparar. Los Materiales Moleculares fueron preparados a partir de derivados de las ftalocianinas de cobalto y hierro [5], así como del 1,8 y 2,6 dihidroxiantraquinona.

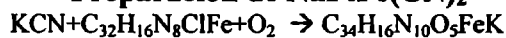
Preparación de NaFtCo(CN)_2



En 60 mL de etanol absoluto, se suspenden 0.57 g (1 mmol) de

ftalocianina de cobalto(II) y 0.98 g (20 mmol) de cianuro de sodio. La mezcla se pone a reflujo durante 72 h bajo atmósfera de oxígeno. Al cabo de 3 días, el sólido de color azul intenso es filtrado y lavado con agua destilada, para posteriormente separarlo de la insoluble ftalocianina de cobalto por extracción Soxhlet con acetona. El producto es secado al vacío con CaCl_2 . Rendimiento de la reacción 82%.
 Análisis calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{CoNa}$: C, 56.20; H, 2.20; N, 19.28; O, 11.02. Análisis obtenido: C, 56.36; H, 2.78; N, 19.89; O, 11.76.
 IR(KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2070$, $\nu(\text{C}-\text{H}) = 1616\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{C}) = 1508\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1118\text{cm}^{-1}$

Preparación de $\text{NaFtFe}(\text{CN})_2$



Pesar 1.28 g de Cloruro de Ftalocianina de Hierro (III) y 1.47 g. de Cianuro de Potasio con 70 ml de etanol. Colocar en reflujo durante 72 horas. Filtrar, lavar y secar al vacío. Recristalizar con etanol. Se obtuvieron 0.728 g del producto con un rendimiento del 56%. Análisis calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{FeK}$: C, 55.20; H, 3.20; N, 19.28; O, 10.82. Análisis obtenido: C, 55.36; H, 3.78; N, 19.89; O, 11.76.

IR(KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2155$, $\nu(\text{C}-\text{H}) = 1611\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{C}) = 1513\text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1120\text{cm}^{-1}$

RESULTADOS

Para llevar a cabo la síntesis de Materiales Moleculares es necesario previamente, caracterizar los compuestos precursores, a partir de voltametría cíclica, utilizando una solución del compuesto de partida con una concentración 0.1M de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TTA) como electrolito soporte. La voltametría fue realizada utilizando tres electrodos: electrodo de trabajo (platino), electrodo de referencia (plata)

y un contraelectrodo (platino). En la Figura 3 se presenta la voltametría del compuesto de partida: $\text{NaFtCo}(\text{CN})_2$. A partir de la gráfica es posible observar que no se nota en el compuesto una tendencia ni a la oxidación ni a la reducción. Resultados similares se obtuvieron para el compuesto de hierro y 1,8 dihidroxiantraquinona.

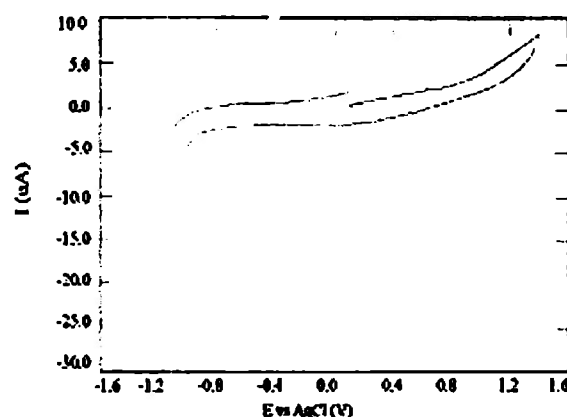


Fig. 3. voltametría cíclica para el compuesto $\text{NaFtCo}(\text{CN})_2$

Aunque a partir de los estudios electroquímicos no se obtuvieron los potenciales de oxidación y reducción para las diferentes especies donadoras yceptoras electrónicas que participaron en la reacción de electrosíntesis, esta fue llevada a cabo con el fin de sintetizar Materiales Moleculares de hierro y cobalto, derivados de los compuestos de partida.

Electrosíntesis de Materiales Moleculares

Los Materiales Moleculares obtenidos, fueron resultado de un proceso de electrosíntesis, el cual consiste en hacer pasar una corriente controlada, en el rango de μA , por una celda electroquímica a temperatura constante (25°C). Dentro de la celda se genera el Material Molecular que es depositado en el ánodo de la celda electroquímica. En la Tabla 1 se presentan los parámetros de operación para cada celda de Material Molecular sintetizado.

| Material | Anodo | Cátodo | Disolvente | I μA |
|----------|-------------------------|--|-------------------|---------|
| 1 | NaFtCo(CN) ₂ | 1,8 dihidroxi- antraqui- nona | Aceto- nitrilo | 1.2 |
| 2 | KFtFe(CN) ₂ | 1,8 dihidroxi- antraqui- nona | Aceto- nitrilo | 1.8 |

Tabla 1. Parámetros de operación para celdas de electrosíntesis

La caracterización de los materiales sintetizados se inició utilizando la Espectroscopía IR para identificar sus principales grupos funcionales: C≡N, C=O, C-O y O-H. En cada uno de los Materiales Moleculares preparados, se localizaron las longitudes de onda correspondientes a dichos grupos. La Figura 4 muestra el espectro IR para el **material 1**.

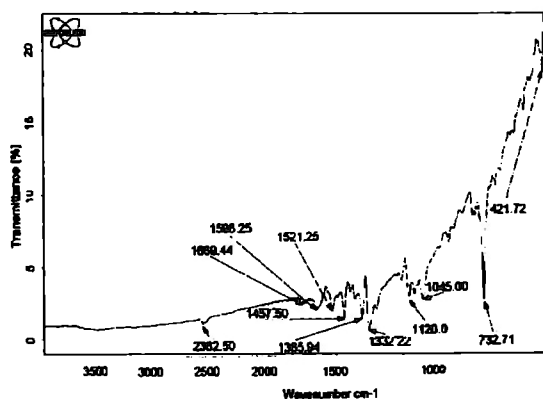


Figura 4. Espectroscopía IR para el material 1 en pastilla de KBr

Con la finalidad de decidir entre la formación de un material nuevo y la mezcla de materias primas, es necesario analizar simultáneamente, los espectros IR de cada una de las materias primas empleadas, así como el espectro del Material Molecular obtenido; la presencia y/o ausencia de ciertas bandas, correspondientes a grupos funcionales característicos, se muestran en la siguiente tabla:

| Señales IR | CN ⁻ | C=O | C-O | OH |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| NaFtCo(CN) ₂ | 2158 cm ⁻¹ | ----- | ----- ----- | ----- |
| 1,8-dihidroxi- antraquinona | ----- | 1600 cm ⁻¹ | 1084 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |
| Compuesto 1 | ----- | 1605 cm ⁻¹ | 1088 cm ⁻¹ | ----- |

Tabla 2. Espectroscopia de IR para el material 1

De los resultados se observa la posible formación de un nuevo Material Molecular debido a que aparecen las señales de los grupos funcionales C=O y C-O con longitudes de onda 1605 cm⁻¹ y 1088 cm⁻¹ respectivamente. Estas bandas en el espectro IR corresponden a las señales características de la materia prima: 1,8 dihidroxiantraquinona. Por otro lado; la ausencia de la longitud de onda 2158 cm⁻¹ referente al grupo C-N del ftalocianinato de cobalto, sustenta la hipótesis de la formación de un nuevo material molecular en donde el 1,8 dihidroxiantraquinona se ha situado en la quinta y sexta posición de la esfera de coordinación del átomo de cobalto. Por otro lado, para el **material 2**, los resultados se presentan en la Tabla 3.

| Señales IR | CN ⁻ | C=O | C-O | OH |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KFtFe(CN) ₂ | 2158 cm ⁻¹ | ----- ----- --- | ----- ----- - | ----- ----- - |
| 2,6-dihidroxi- antraquinona | ----- ----- --- | 1600 cm ⁻¹ | 1328 cm ⁻¹ | 3359 cm ⁻¹ |
| Compuesto 2 | ----- ----- --- | 1609 cm ⁻¹ | 1320 cm ⁻¹ | ----- ----- - |

Tabla 3. Grupos funcionales en Material 2.

La presencia de los grupos funcionales C=O y C-O, con longitudes de onda 1600 cm⁻¹ y 1328 cm⁻¹ respectivamente, corresponden a las señales características del 2,6 dihidroxiantraquinona. Con lo anterior, se supone que hay formación de Material Molecular, siendo esto corroborado por la ausencia de la longitud de onda 2158 cm⁻¹ correspondiente al grupo C-N característico del Ftalocianinato de

Fierro. Una vez más, se logró la coordinación de la antraquinona en la quinta y sexta posición de la esfera de coordinación del fierro.

Posterior a los análisis IR, se llevaron a cabo estudios de composición química de los materiales, utilizando EDS. La Figura 5 corresponde al EDS del **material 1**, resultados similares fueron obtenidos para el **material 2**.

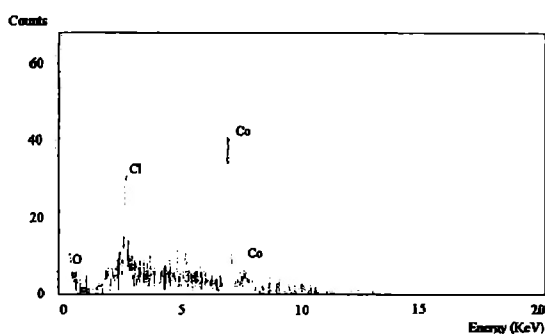


Figura 5. EDS del Material Molecular formado a partir de NaFtCo(CN)_2 y 1,8 dihidroxiantraquinona

A partir del análisis EDS se encontró tal y como se esperaba y de manera complementaria a la espectroscopia IR, la presencia de átomos tanto de cobalto y nitrógeno correspondientes al derivado de ftalocianina, como la presencia de oxígeno de la 1,8 dihidroxiantraquinona. La ausencia de sodio indica la formación de un Material Molecular en cadenas tipo poliméricas, donde las moléculas de ftalocianina se unen entre sí a partir de 1,8 dihidroxiantraquinona, que se encuentra coordinado al átomo metálico, lo que se corrobora con la ausencia de la banda $\text{C}\equiv\text{N}$ en el IR.

Del análisis EDS, mostrado en la Figura 6, se nota la presencia del fierro y nitrógeno, correspondientes a la ftalocianina, y la señal del oxígeno de 1,8 dihidroxiantraquinona. La ausencia de potasio indica la formación de Materiales Moleculares en cadenas, donde el átomo metálico de la

ftalocianina, se coordina con 1,8 dihidroxiantraquinona.

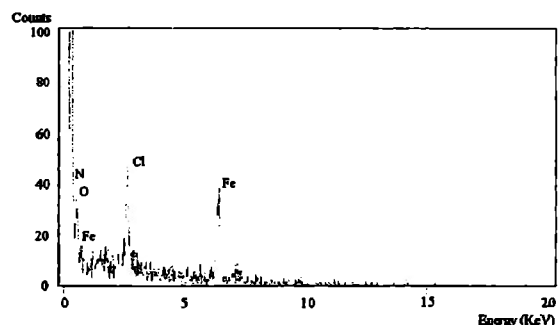


Fig 8. EDS para el material formado a partir de los compuestos; KFtFe(CN)_2 y 1,8 dihidroxiantraquinona

CONCLUSIONES

Se sintetizaron por medio de electrosíntesis, dos nuevos Materiales Moleculares a partir de derivados de ftalocianinas de fierro y cobalto y 1,8 dihidroxiantraquinona. Los materiales caracterizados vía espectroscopia IR y EDS, se encuentran en forma de cadenas poliméricas formadas por la coordinación del átomo metálico de la ftalocianina, con el compuesto orgánico 1,8 dihidroxiantraquinona.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se llevó a cabo gracias al apoyo de CONACYT al proyecto J 36715 U con título *Síntesis, Caracterización y Evaluación de Propiedades en Materiales Moleculares. La Electrosíntesis y su Aplicación en el Diseño de Materiales Moleculares.*

REFERENCIAS

- [1] Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. *J. Mater. Chem.*, (1995), 5,1481 – 1496.

[2] Hünig, S. N, N'-Dicyanoquinone Diimines (DCNQTs): Unique acceptors for conducting materials. *J. Mater. Chem.*,(1995),5,1469 – 1479

[3] Simon, J., Tournillac F. Molecular Materials II. Towards Electronics Finalities. *New Journal of Chemistry*, (1997), 11, 383 – 399.

[4] Sánchez Vergara, M. E., Gómez Lara, J., Ortíz Rebollo, A. Synthesis, characterization and evaluation of electrical properties of [Cu(TAABLn)] compounds. *Journal Coordination Chemistry*. Vol.00, 1-13, 2001.

[5] Metz,J., Hanack, M. Synthesis, Characterization and Conductivity of (μ -Cyano.)Phthalocyaniato Cobalt (III). *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), 105, 828-830.



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA

IBEROMET VIII
24-28/MAYO/2004



El Comité Científico del VIII CONGRESO EN METALURGIA Y MATERIALES,
Certifica que el trabajo en extenso:

"ELECTROSÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES DE ANTIMONIO, FIERRO Y
COBALTO CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS CONDUCTORAS"

De los Sr(es): A. Valencia , D. Santamaría, M. Sánchez.

Ha sido aprobado y será expuesto en Iberomet VIII.

Atentamente,

Dr. Víctor Cárdenas
COORDINADOR GENERAL

Ing. Homero Yanchapaxi
COORDINADOR UPS

CEC

