

120-12



**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS  
SUPERIORES DE MONTERREY**

CAMPUS CIUDAD DE MÉXICO

ESCUELA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

MAESTRÍA EN SISTEMAS DE MANUFACTURA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
MOLECULARES”.**

P R E S E N T A

**OLGA LETICIA PRADO DE LA PAZ**

ASESOR: DRA. MARIA ELENA SÁNCHEZ VERGARA



**TECNOLÓGICO  
DE MONTERREY.**

**BIBLIOTECA**

MÉXICO, D. F., **Campus Ciudad de México** MAYO DE 2005

TESIS/EGIA  
TA 417.23  
P73  
2005

JLC

610135935



**TECNOLÓGICO  
DE MONTERREY**

**Campus Ciudad de México**

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY**

**CAMPUS CIUDAD DE MÉXICO**

**Escuela de Graduados en Ingeniería y Arquitectura**

**Maestría en Sistemas de Manufactura**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES”**

**AUTOR:** Olga Leticia Prado de la Paz

**ASESOR:** Dra. María Elena Sánchez Vergara

México D.F., mayo de 2005



**TECNOLÓGICO  
DE MONTERREY**

Hacemos constar que en la Ciudad de México, el día 5 de mayo de 2005 el alumno:

**Olga Leticia Prado de la Paz**

Sustentó el examen oral en defensa de la Tesis titulada:

**“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES”**

Presentada como requisito final para la obtención del Grado de:

**Maestro en Ciencias con Especialidad en Sistemas de Manufactura**

Ante la evidencia presentada en el trabajo de tesis y en este examen, El Comité Examinador, presidido por el **DR. JOSÉ RAMÓN ÁLVAREZ BADA**, ha tomado la siguiente resolución:

Aprobado por la comisión de  
tesis

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. María Elena Sánchez Vergara**  
Director de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Irma Salgado Escobar**  
Lector

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos**  
Lector

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Arturo Ponce Pedraza**  
Lector

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Pedro Ponce Cruz**  
Director del programa MSM

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES”**

por

Olga Leticia Prado de la Paz

ha sido aprobada mayo de 2005

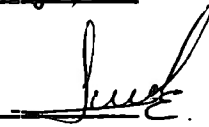
APROBADA POR LA COMISIÓN DE TESIS:

Dr. José Ramón Álvarez Bada



, Presidente

Dra. Irma Salgado Escobar



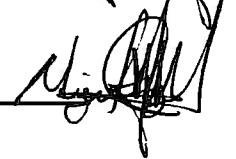
, Sinodal

Dr. Arturo Ponce Pedraza



, Sinodal

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos



, Sinodal

ACEPTADA:



Pedro Ponce Cruz.

Director del Programa de Maestría

---

# Resumen

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo fundamental la formación de materiales moleculares por medio de la técnica de electrosíntesis. En el sistema se emplearon celdas de electrosíntesis y electrodos de platino, llevándose a cabo reacciones electroquímicas de óxido-reducción. La corriente eléctrica utilizada en las celdas fue del orden de micro-amperes. El proceso redox efectuado se llevó a cabo mediante un intercambio electroquímico entre una especie donadora y una especie aceptora. Estas especies se obtuvieron comercialmente y a partir de síntesis convencionales. La caracterización de los materiales moleculares sintetizados fue realizada usando técnicas de voltametría cíclica, la cual se utilizó para determinar las probabilidades de éxito en la formación de los materiales moleculares a partir de la capacidad oxidante o reductora de los compuestos precursores; espectroscopía infrarroja, a partir de la cual es posible determinar los tipos de enlaces presentes en los productos y en los precursores; cromatografía en capa delgada con la cual se puede verificar la presencia de nuevos productos y no de los compuestos de partida; análisis de microscopía electrónica de barrido, con la cual se determinó la morfología del material molecular formado, así como el análisis de espectroscopía de energía dispersiva, dónde se muestra cualitativamente los elementos que forman los enlaces presentes en el producto, y que finalmente están en concordancia con los elementos de partida. Por medio de estas técnicas de caracterización es posible confirmar la obtención de materiales moleculares como resultado del proceso de electrosíntesis.

---

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Acrónimos y Símbolos</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Definición del problema.....	5
1.3 Objetivos.....	6
1.4 Justificación.....	7
1.5 Hipótesis.....	7
1.6 Metodología.....	9
<b>2 Marco Teórico</b>	<b>13</b>
2.1 Materiales moleculares.....	14
2.2 Teoría de formación de orbitales moleculares y diagramas de niveles de energía.....	38
2.3 Formación de la banda de conducción .....	41
2.4 Teoría de bandas.....	43
2.5 Conductividad eléctrica.....	47
2.6 Síntesis de materiales moleculares .....	50
2.7 Caracterización química y estructural de los materiales moleculares.....	51
<b>3 Método Experimental</b>	<b>65</b>
3.1 Electrosíntesis orgánica.....	66
3.2 Electrocrystalización.....	67
3.3 Equipo y material empleado en la experimentación.....	68
3.4 Síntesis de compuestos donadores.....	71
3.5 Síntesis de compuestos aceptores.....	81
3.6 Voltametría cíclica.....	84
3.7 Montaje de celdas de electrosíntesis.....	87
3.8 Condiciones y resultados experimentales.....	91
3.9 Caracterización de materiales moleculares.....	94
<b>4 Análisis de Resultados</b>	<b>96</b>
4.1 Voltametría cíclica .....	97
4.2 Espectroscopía infrarroja .....	114
4.3 Cromatografía en capa delgada.....	133
4.4 Microscopía electrónica de barrido .....	135



<b>5 Conclusiones</b>	<b>146</b>
<b>6 Trabajo a futuro</b>	<b>149</b>
<b>7 Referencias Bibliográficas</b>	<b>150</b>
<b>8 Apéndices</b>	
<b>A Microscopias de fuerza atómica</b>	<b>155</b>
<b>B Espectros infrarrojos</b>	<b>158</b>
<b>9 Vitae</b>	<b>173</b>

---

# Lista de Tablas

1.1.1	Cronología de síntesis de los materiales moleculares o metales sintéticos.....	4
2.1.1	Tabla comparativa entre materiales conductores orgánicos y otros conductores.....	50
3.8.1	Celdas de electrosíntesis montadas, donadores y aceptores, disolventes, intensidad de corriente y producto formado.....	93
4.1.1	Potenciales de oxidación y reducción de compuestos de partida.....	111
4.1.2	Diferencias de potencial.....	112
4.2.1	Bandas de absorción de espectro infrarrojo en compuestos donadores.....	119
4.2.2	Bandas de absorción de espectro infrarrojo en compuestos aceptores.....	121
4.2.3	Bandas de absorción de espectro infrarrojo en compuestos finales.....	123
4.2.4	Bandas de absorción de enlaces en espectro infrarrojo reportados en la literatura .....	124
4.2.5	Tipos de enlaces presentes en compuestos finales.....	127
4.2.6	Bandas de absorción de otros enlaces presentes en compuestos finales y modos vibracionales.....	130

---

# Lista de Figuras

1.6.1	Metodología experimental.....	12
2.1.1	Material molecular.....	14
2.1.2	Apilamientos segregados.....	15
2.1.3	Diagrama de conducción eléctrica.....	16
2.1.4	Planicidad de la molécula.....	17
2.1.5	Anisotropía.....	18
2.1.6	Transferencia de carga.....	19
2.1.7	Transferencia de carga completa e incompleta .....	19
2.1.8	Configuración electrónica de D y A neutros .....	20
2.1.9	Configuración electrónica de iones- radicales $D^+A^-$ .....	20
2.1.10	Interacciones intra-block e inter-block de un bloque no enlazado $(DA)_n$ y de varios bloques enlazados $(DA)_{n-i}(D^+A^-)_i$ .....	22
2.1.11	Configuraciones del estado electrónico de un bloque $(D-A)_2$ .....	23
2.1.12	Diagrama de interacción entre un bloque $(D-A)_2$ .....	24
2.1.13	Diagrama de ancho de banda contra repulsiones coulombianas.....	25
2.1.14	Donadores eléctricos derivados del TTF.....	26
2.1.15	Donadores eléctricos derivados del BEDT- TTF-.....	27
2.1.16	Aceptores eléctricos.....	28
2.1.17	Forma canónica aromática del dicatión $TTF^{2+}$ .....	29
2.1.18	Estructura de bandas del TTF-TCNQ.....	30
2.1.19	Tipos de enlaces para la conformación de una estructura cristalina.....	31
2.1.20	Electro-oxidación del BSe.....	32
2.1.21	Bloque de la Molécula de $[BSe]_3[ClO_4]_2$ .....	33
2.1.22	Apilamientos de unidades $[BSe]_3^{2+}$ en el de $[BSe]_3[ClO_4]_2$ y los enlaces S-S y Se-Se....	33
2.1.23	Empaquetamiento $[BSe]_3[ClO_4]_2$ vista desde la dirección z .....	34
2.1.24	Estructura cristalina del BEDT-TTF.....	35
2.1.25	Arreglo cristalino del $(H_2BBIM)(H_3BBIM^+)_2(Cl^-)_2$ vista en los planos a-c y a-b.....	36
2.1.26	Arreglo cristalino del $(H_2BBIM)(H_3BBIM^+)_2(Cl^-)_2$ .....	37
2.1.27	Estructura cristalina del $(BEDT-TTF)_2Br(DIA)_2$ .....	37

2.2.1	Formación de orbitales moleculares $\pi$ .....	38
2.2.2	Contacto entre orbitales electrónicos de $(TM)_2X$ .....	39
2.2.3	Formación de orbitales moleculares .....	40
2.2.4	Diagrama de niveles de energía del NO .....	41
2.3.1	Interacción entre orbitales para formar una banda de conducción .....	42
2.3.2	Representación de la formación de bandas de energía.....	43
2.4.1	Teoría de bandas .....	44
2.4.2	Estructura electrónica y de bandas bidimensional del $[BSe]_3^{2+}$ .....	46
2.5.1	Temperatura contra conductividad del TTF-TCNQ.....	49
3.3.1	Celda de electrosíntesis.....	69
3.3.2	Sistema de electrosíntesis.....	70
3.4.1	Síntesis del benzo [2,1-c1:3,4 -c'] bis (1,2,3-tiaselenazol) BSe.....	72
3.6.1	Equipo de voltametría cíclica.....	85
3.8.1	Fotografía del compuesto final recuperado por filtración de la celda 8 con 2.6 diaminoantraquinona - $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . .....	92
3.9.1	Equipos de microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de energía dispersiva.....	94
3.9.2	Celda de electrosíntesis del microscopio de fuerza atómica.....	96
4.1.1	Voltametría cíclica de tetratiofulvaleno (TTF) .....	101
4.1.2	Voltametría cíclica de 2,6 diaminoantraquinona .....	103
4.1.3	Voltametría cíclica de 4-N,N-dialquilaminofenilmetano .....	105
4.1.4	Voltametría cíclica de $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .....	107
4.1.5	Voltametría cíclica de $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ .....	109
4.1.6	Voltametría cíclica de $K_3[Cr(C_2O)_5NO]$ .....	110
4.2.1.	Vibraciones de tensión y deformaciones de las moléculas .....	128
4.3.1	Cromatografía en capa delgada.....	134
4.4.1	Microscopio electrónico de barrido.....	135
4.4.2	Micrografía del compuesto final celda 2 .....	137
4.4.3	Análisis de espectroscopía de energía dispersiva celda 2.....	138
4.4.4	Micrografía del compuesto final celda 3 .....	138
4.4.5	Análisis de espectroscopía de energía dispersiva celda 3.....	139
4.4.6	Micrografía del compuesto final celda 6 .....	140
4.4.7	Análisis de espectroscopía de energía dispersiva celda 6.....	141

4.4.8	Micrografía del compuesto final celda 7 .....	141
4.4.9	Análisis de espectroscopía de energía dispersiva celda 7.....	142
4.4.10	Micrografía del compuesto final celda 8 .....	142
4.4.11	Análisis de espectroscopía de energía dispersiva Celda 8.....	143
4.4.12	Micrografía del compuesto final celda 9 .....	144
4.4.13	Micrografía del compuesto final celda 9 .....	144
4.4.14	Análisis de espectroscopía de energía dispersiva celda 9.....	145

## Lista de Acrónimos y Símbolos

CQ	Caracterización química
CE	Caracterización estructural
CTC	Complejo de transferencia de carga
TTF-TCNQ	Tetratiofulvaleno-tetracianoquinodimetano
TTF	Tetratiofulvaleno
TCNQ	Tetracianoquinodimetano
DMTCNQ	2,5 dimetil tetracianoquinodimetano
TMTSF	Tetrametiltetraselenofulvaleno
(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	Hexafluoruro de fosforo ditetrametiltetraselenofulvaleno
DMET	Dimetiletilénditio-diselenoditiofulvaleno
BEDT-TTF = ET	Bisetilenditio-tetratiofulvaleno
(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	Perclorato de ditetrametiltetraselenofulvaleno
TMTSF	Tetrametiltetraselenofulvaleno
TMTSF-DMTCNQ	Tetrametilselenofulvaleno-dimetilcianoquinodimetano
BEDO-TTF	Bisetilenditio-tetratiofulvaleno
TTT	Tetratotetraceno
TEET	Tetraetilbisetilenditio-tetratiofulvaleno
DCNQI	Dicianoquinonadiiminas
(DMET -TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	Diyoduro de oro de dimetiletilénditiodiselenoditiofulvaleno
k-(ET) <sub>2</sub> Cu(N(CN) <sub>2</sub> )X	Haluro de cobre III nitrodiciano dibisetilenditio-tetratiofulvaleno
(ET) <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O)Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	Benzonitrilo de ferrato III trioxalato oxonio tetrabisetilenditiotetratiofulvaleno
BSe	Benzo[2,1-C1:3,4 -C']bis(1,2,3-tiaselenazol)
TMTSF-DMTCNQ = TM	Tetrametilselenofulvaleno-dimetiltatracionoquinodimetano
2BBIM	2,2'-bi-1H-benzimidazol
DIA	Diiodoacetileno
VC	Voltametría cíclica

IR	Espectroscopía infrarroja
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EED	Espectroscopía de energía dispersiva
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica
$\sigma_{RT}$	Valor absoluto de la conductividad a temperatura ambiente
W	Ancho de banda
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\mu$	Movilidad de los portadores de carga
e	Portadores de carga
$\delta$	Transferencia parcial de carga
$\rho$	Transferencia electrónica
U	Repulsiones coulombianas
$\psi$	Función de onda
E <sub>i</sub>	Energía de la configuración de transferencia de carga en el bloque i
$\alpha$ y $\beta$	Espines de los electrones en los orbitales moleculares
Q	Coulomb
t	Longitud entre átomos
T	Transmitancia
I	Intensidad de radiación de muestra testigo
I <sub>0</sub>	Radiación incidente
A	Absorbancia
OA	Orbital atómico
OM	Orbital molecular
OMAO	Orbital Molecular más Alto Ocupado
OMIV	Orbital Molecular Inferior Vacío
SIR	Sales iónico-radicalarias
SCR	Sales de cationes radicales
SAR	Sales de aniones radicales

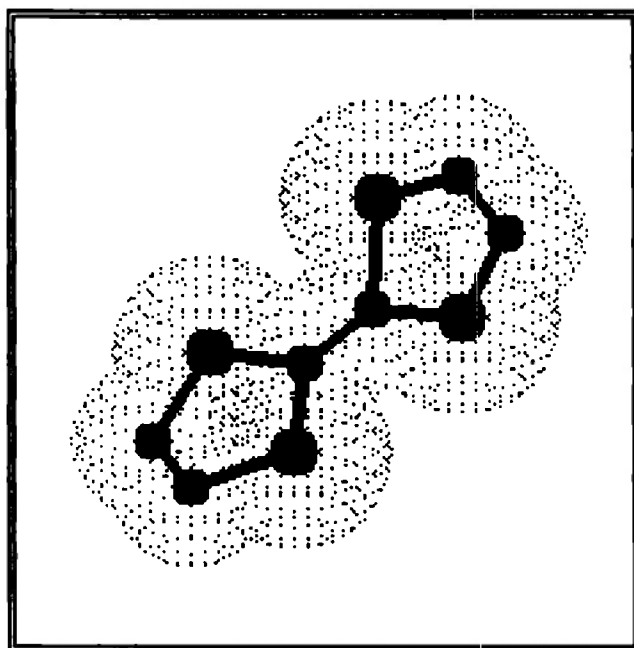
pHmetro	Medidor de pH
cd	Corriente directa
$E^\circ$	Potencial estándar de reducción
$E_n$	Energía de activación del semiconductor
$E_{redox}$	Potencial redox
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$i_{pc}$	Intensidad de pico catódica
$i_{pa}$	Intensidad de pico anódica
ECS	Electrodo de calomelanos saturado
HOPG	Electrodo de grafito altamente orientado
I/A	Intensidad de corriente eléctrica
E/V	Potencial eléctrico en voltos
V	Volts
A	Ampers
$E_{reducción(aceptor)}$	Potencial de reducción del compuesto aceptor
$E_{oxidación(donador)}$	Potencial de oxidación del compuesto donador



# CAPÍTULO 1

## Introducción

# MATERIALES MOLECULARES CONDUCTORES



Molécula tridimensional de tetratiofulvaleno.

## 1.1 Antecedentes

En los últimos 20 años la obtención y desarrollo de conductores orgánicos se ha convertido en uno de los campos más activos en la investigación de la ciencia e ingeniería de los materiales, ganando enorme interés entre los actuales investigadores quienes han demostrado que los compuestos orgánicos considerados tradicionalmente como materiales aislantes presentan propiedades eléctricas y son capaces de no sólo conducir la electricidad como los metales, si no también de ser superconductores [1] y buenos candidatos para usarse como dispositivos optoelectrónicos [2].

El primer compuesto orgánico en el que se observaron indicios de conductividad fue el bromuro de perileno con conductividad de  $10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  reportado por Akamatu en 1954 [3]. Históricamente se marcan dos etapas de relevancia en el estudio de este tipo de materiales, una en 1973 con la síntesis del primer complejo de transferencia de carga (CTC); el tetratiofulvaleno-tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ) [1,4], formado por el donador electrónico tetratiofulvaleno (TTF) preparado en 1970 y el aceptor electrónico tetracianoquinodimetano (TCNQ). Dicho complejo (TTF-TCNQ) mostró un comportamiento metálico ( $\sigma_{\text{max}} = 10^4 \text{ Scm}^{-1}$  a 59 K) convirtiéndose en el primer conductor orgánico conocido. En éste momento la actividad en el campo de los conductores moleculares se incrementó. La segunda etapa de relevancia fue a partir de 1980 fecha en la cual se obtuvieron: el hexafluoruro de fosforo ditetrametiltetraselenofulvaleno ((TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>) [5] primer superconductor orgánico a partir del tetrametiltetraselenofulvaleno (TMTSF) con un anión centrosimétrico y el dimetilelénditio-diselenoditiofulvaleno (DMET) [6,7] híbrido del TMTSF y bisetilenditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF) [8]. En 1981 se sintetizó el perclorato de ditetrametiltetraselenofulvaleno ((TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>) [9] primer superconductor molecular a presión ambiente [10,11]. Por otro lado, las sales de Bechgaard

son un conjunto de sales de cationes radicales formadas por el tetrametiltetraselenofulvaleno (TMTSF) con aniones simétricos ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{NbF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  y  $\text{TeO}_3^-$ ) que muestran transición superconductor a bajas presiones y se comenzaron a sintetizar con el descubrimiento de la superconductividad a temperatura crítica ( $T_c$ ) de 12.5 K [12]. La temperatura crítica es la temperatura bajo la cual el material se convierte en superconductor [13]. Las sales de Bechgaard requieren presión aplicada (5-12 kbar) para suprimir la transición de metal a aislante. Cuando los aniones octaédricos fueron reemplazados por aniones tetraédricos (ejem. perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ )) la superconductividad se observó en las sales de Bechgaard a presión ambiente y a  $T_c$  de 1 a 2 K [14]. La presencia en dichas sales de átomos más grandes como el selenio con orbitales más difusos y más polarizables generan mayores solapamientos intermoleculares en comparación con sus análogos del azufre S [15]. En la última década se han conseguido materiales con superconductividad por encima de  $T_c$  de 12 K y presión ambiental. Actualmente se conocen más de 120 superconductores orgánicos moleculares. A continuación se presenta en la tabla.1.1.1. la cronología de síntesis de materiales moleculares o metales sintéticos [10].

Tabla.1.1.1- Cronología de síntesis de los materiales moleculares o metales sintéticos [10].

CRONOLOGÍA DE SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MOLECULARES O METALES SINTÉTICOS	
Año	Compuesto
1962	TCNQ (tetracianoquinodimetano).
1970	TTF (tetratiofulvaleno).
1973	TTF-TCNQ (tetratiofulvaleno- tetracianoquinodimetano) primer metal orgánico.
1976	TMTSF (trimetilselenofulvaleno).
1978	BEDT-TTF = ET (bisetilenditio-tetratiofulvaleno).
1980	DMET (dimetiletilénditio-diselenoditiofulvaleno) híbrido del TMTSF-DMTCNQ (tetrametilselenofulvaleno-dimetilcianoquinodimetano) T=1K; P=10kbares .
1980	(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> (hexafluoruro de fosforo ditetrametiltetraselenofulvaleno) primer superconductor orgánico.
1980	(TMTSF) <sub>2</sub> X Sales Bechgaard (primeros superconductores orgánicos) a P elevadas.
1981	(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (perclorato de ditetrametiltetraselenofulvaleno) primer superconductor a P ambiente.
1984-86	Serie -(ET) <sub>2</sub> X (X=I <sub>3</sub> , IBr <sub>2</sub> , AuI <sub>2</sub> ) T=1.4, 2.8 Y 5 K.
1987-88	(DMET -TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub> (diyoduro de oro de dimetiletilénditiodiselenoditiofulvaleno)
1989	BEDO-TTF y sus sales radicales (bisetilenditio-tetratiofulvaleno)
1990	k-(ET) <sub>2</sub> Cu(N(CN) <sub>2</sub> )X (X=Cl/Br) T=12.8-11.6 K
1995	(ET) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN primer superconductor con un anión paramagnético T= 8.5 K

## 1.2 Definición del problema.

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la formación de materiales moleculares, por medio de sistemas de electrosíntesis que implican una difusión lenta entre especiesceptoras y donadoras eléctricas, teniendo como resultado complejos de transferencia de carga denominados materiales moleculares, los cuales poseen propiedades de transferencia de carga inusuales. La síntesis de estos materiales moleculares se realizó por medio de la técnica de electrosíntesis, para lo cual se emplearon sistemas tipo H conformados por celdas de electrosíntesis y electrodos de platino donde se llevaron a cabo reacciones electroquímicas de óxido-reducción empleando corriente eléctrica del orden de micro-amperes a través de las celdas. El proceso redox efectuado se llevó a cabo mediante un intercambio electroquímico entre la especie donadora y la especie aceptora; estas especies se obtuvieron comercialmente o a partir de síntesis por métodos convencionales. La caracterización de los compuestos finales se llevó a cabo por medio de técnicas de análisis: voltametría cíclica, empleada para la determinación de los potenciales de ionización de los compuestos de partida, espectroscopia infrarroja para la determinación de los tipos de enlaces presentes tanto en los productos y en los compuestos de partida, cromatografía en capa delgada para verificar que los compuestos obtenidos son un producto nuevo y no una mezcla de sus compuestos de partida, análisis de microscopía electrónica de barrido para la determinación de la morfología del material molecular formado y finalmente análisis de espectroscopía de energía dispersiva donde se muestra cualitativamente los elementos que conforman los enlaces presentes en el producto y su concordancia con los elementos que constituyen las moléculas de los compuestos precursores. A partir de los resultados de todas las técnicas de caracterización es posible entonces confirmar la formación de materiales moleculares.

## 1.3 Objetivos.

### 1.3.1 Objetivo General.

Sintetizar y caracterizar materiales moleculares a partir de compuestos donadores y aceptores electrónicos.

### 1.3.2 Objetivos Particulares.

- a) Sintetizar por medio de celdas de electrosíntesis materiales moleculares formados a partir del 2,2'-bi-1,3-ditioi\_tetratiofulvaleno (TTF) como donador electrónico y el ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ((PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]) como aceptor electrónico.
- b) Sintetizar por medio de celdas de electrosíntesis materiales moleculares formados a partir del donador electrónico benzo[2,1-C1:3,4-C']bis(1,2,3-tiaselenazol) (BSe) y el aceptor electrónico ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ((PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]).
- c) Sintetizar por medio de celdas de electrosíntesis materiales moleculares formados a partir del 2,6 diaminoantraquinona (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como donador electrónico y el ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ((PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]) como aceptor electrónico.
- d) Sintetizar por medio de celdas de electrosíntesis materiales moleculares formados a partir del carbocatión: 4-N,N-dialquilaminofenilmetano (C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>Cl) en el lado anódico y el compuesto aceptor cromato III trioxalato de potasio (K<sub>3</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]•3H<sub>2</sub>O) en el lado catódico de la celda.

- e) Sintetizar por medio de celdas de electrosíntesis materiales moleculares formados a partir del carbocatión: 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ) en el lado anódico y el compuesto aceptor ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ) en el lado catódico de la celda.

## 1.4 Justificación

Lo que hace ser tan importantes a los materiales moleculares es la combinación de características hasta ahora no logradas en los metales comunes o materiales plásticos tales como: conductividad y superconductividad, menor densidad en comparación con los metales comunes, alto control de impurezas y baja generación de calor. Por lo cual, la combinación de compuestos de partida para la modificación y mejora de estas características, los sitúa como un tema actual de investigación.

## 1.5 Hipótesis.

- 1.- A partir de la revisión bibliográfica llevada a cabo, se pretende formar materiales moleculares por medio de celdas de electrosíntesis a partir del 2,2'-bi-1,3-ditiol\_tetratiofulvaleno (TTF) como donador electrónico y el ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ( $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ ) como aceptor electrónico. El compuesto final contendrá en su estructura interna los enlaces químicos característicos de la estructura química de las especies precursoras y se encontrará formado por los elementos químicos azufre (S), hierro (Fe), nitrógeno (N), carbono (C) y oxígeno (O) que a su vez son los elementos constituyentes de los compuestos de partida.

- 2.- Es posible sintetizar por métodos convencionales químicos al donador electrónico benzo[2,1-C1:3,4-C']bis(1,2,3-tiaselenazol) (BSe) y a partir de este compuesto y el aceptor electrónico ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ((PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]) formar materiales moleculares por medio de celdas de electrosíntesis. El compuesto final estará constituido en su estructura interna por enlaces químicos característicos de la estructura química de las especies precursoras y se encontrará formado por los elementos químicos como azufre (S), selenio (Se), hierro (Fe), nitrógeno (N), carbono (C) y oxígeno (O) que a su vez son los elementos constituyentes de los compuestos de partida.
- 3.- Es posible formar materiales moleculares por medio de celdas de electrosíntesis a partir de 2,6 diaminoantraquinona (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como donador electrónico y el ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ((PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]) como aceptor electrónico. El compuesto final contendrá en su estructura interna los enlaces químicos característicos de la estructura de las especies precursoras, se encontrará formado por los elementos químicos como hierro (Fe), nitrógeno (N), carbono (C) y oxígeno (O) que a su vez son los elementos constituyentes de los compuestos de partida y es un compuesto único y no una mezcla de sus precursores.
- 4.- Es posible formar materiales moleculares por medio de celdas de electrosíntesis a partir de los compuestos aceptores: 4-N,N-dialquilaminofenilmetano (C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>Cl) (lado anódico de la celda) y el cromato III trioxalato de potasio (K<sub>3</sub>[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] • 3H<sub>2</sub>O) (lado catódico de la celda). El compuesto final contendrá en su estructura interna los enlaces químicos característicos de la estructura química de las especies precursoras y se encontrará formado



por los elementos químicos nitrógeno (N), carbono (C), cromo (Cr) y oxígeno (O) que a su vez son los elementos constituyentes de los compuestos de partida.

5.- Es posible formar materiales moleculares por medio de celdas de electrosíntesis a partir de los compuestos aceptores: 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ) (lado anódico de la celda) y ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ) (lado catódico de la celda). El compuesto final contendrá en su estructura interna los enlaces químicos característicos de la estructura química de las especies precursoras y se encontrará formado por los elementos químicos nitrógeno (N), carbono (C), hierro (Fe) y oxígeno (O) que a su vez son los elementos constituyentes de los compuestos de partida.

## 1.6 Metodología

El sistema para la síntesis de materiales moleculares empleado en el presente trabajo de investigación es un sistema de celdas tipo "H" para electrosíntesis. La electrosíntesis presenta ventajas sobre los procesos de síntesis química convencionales como la optimización en el empleo de reactivos de partida, eliminación de reactivos químicos como agentes reductores u oxidantes ya que utiliza electricidad para iniciar la reacción química y minimización de contaminación por subproductos alcanzando altos niveles de pureza en el compuesto final.

En la figura 1.6.1 se presenta la secuencia de pasos que conforma la metodología experimental. Para llevar a cabo la reacción de electrosíntesis se requieren materias primas de los tipos donador y aceptor electrónicos. En aquellos casos en los que no fue posible adquirir comercialmente los compuestos de partida, se llevó a cabo su síntesis por métodos convencionales. Los compuestos de tipo donador empleados para el presente estudio son: a) el tetratiofulvaleno (TTF) y 2,6 diaminoantraquinona (adquiridos comercialmente) y b) benzo[2,1-

C1:3,4-C']bis(1,2,3-tiaselenazol (BSe) (que se sintetizó siguiendo el procedimiento de reacción encontrado en la literatura [16]). Los compuestos de tipo aceptor electrónico empleados para el presente estudio son: a) el 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ), ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ( $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ ) y cromato III trioxalato de potasio ( $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ) (sintetizados por métodos convencionales) y b) el ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ) (adquirido comercialmente).

Una vez que se cuente con los donadores y aceptores electrónicos requeridos, se instalan los sistemas de reacción en celdas de electrosíntesis. En las celdas en donde se presente formación de material se realiza la caracterización del mismo, empleando técnicas de análisis como voltametría cíclica (VC), espectroscopía infrarroja (IR), cromatografía en capa delgada, microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva (EED). La voltametría cíclica consiste en la variación de intensidad de corriente en un electrodo provocada por una señal de potencial; se utilizó para determinar la diferencia de potenciales redox entre aceptores y donadores con el fin de determinar la compatibilidad y las probabilidades de éxito en la formación de los materiales moleculares a partir de la capacidad oxidante o reductora de los compuestos precursores. La técnica de espectroscopía infrarroja permite determinar los tipos de enlaces presentes tanto en los productos como en los precursores, las aplicaciones cualitativas dependen del hecho de que una cierta especie molecular sólo absorbe luz en regiones específicas del espectro y en grados variables característicos de dicha especie en particular y es su "huella dactilar" para propósitos de identificación. La técnica de cromatografía en capa delgada basada en la diferencia de propiedades físicas y químicas de los componentes de la muestra al entrar en contacto dos fases mutuamente inmiscibles, siendo una de ellas estacionaria y la otra móvil se empleó para verificar la presencia de nuevos productos y no una mezcla de los compuestos de partida. El análisis de microscopía electrónica de barrido ayudó a determinar la morfología del

material molecular por medio del uso de un haz de electrones incidentes sobre la superficie de la muestra, formando imágenes detalladas bidimensionales de la superficie. El análisis de espectroscopía de energía dispersiva muestra cualitativamente los elementos químicos presentes en el producto formado, cada elemento químico cuenta con una medida de energía de rayos X característica, por lo que se puede obtener un espectro que proporciona información sobre la composición de la muestra.



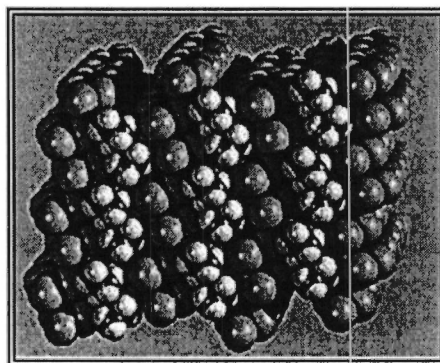
Figura 1.6.1 Metodología experimental.

## **CAPÍTULO 2**

### **Marco Teórico**

## 2.1 Materiales moleculares.

Los materiales moleculares denominados genéricamente como compuestos metalorgánicos o metales sintéticos son compuestos orgánicos formados por estructuras superpuestas de moléculas vecinas (ver figura 2.1.1) con propiedades eléctricas de conductividad y superconductividad únicas originadas a nivel molecular. La síntesis y caracterización de estos novedosos materiales permite ensamblar estructuras en 1-D, 2-D y 3-D con control nanoescalar para ajustar propiedades magnéticas, ópticas y catalíticas [11].



*Figura 2.1.1-* Material molecular, estructura del conductor orgánico (TEET) [17].

### 2.1.1 Clasificación de materiales moleculares.

Los materiales moleculares se clasifican de acuerdo a su composición en dos grandes grupos [1]:

#### 1.- Complejos de transferencia de carga (CTC).

Formados por un donador (D) y un aceptor (A) electrónicos que poseen un potencial de ionización y afinidad electrónica próximas. Para que un CTC tenga carácter metálico debe cumplir con requisitos estructurales y requisitos electrónicos[1,18].

**Requisitos estructurales.****a) Apilamientos segregados (separados).**

Se necesita que en el sólido se formen columnas segregadas<sup>1</sup> (separadas) de donadores (D) y aceptores (A) electrónicos. Ver figura 2.1.2

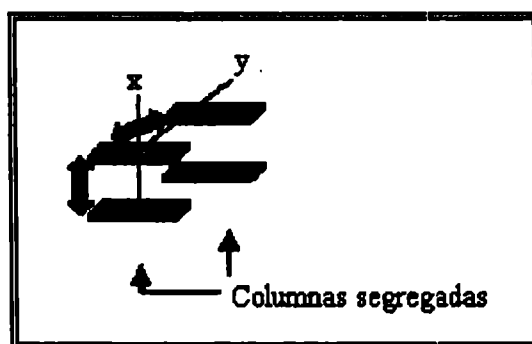
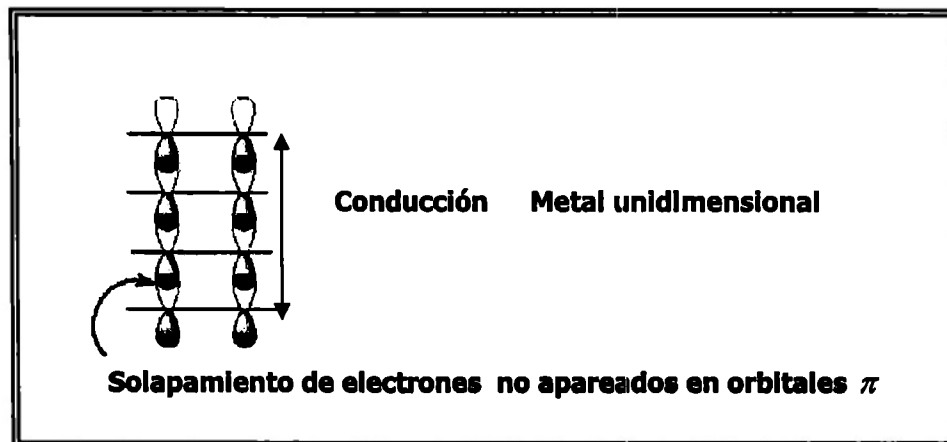


Figura 2.1.2- Apilamientos segregados [19].

Los materiales moleculares presentan apilamientos homogéneos y uniformes unidimensionales o bidimensionales que permiten una transferencia electrónica entre las moléculas. La mayor parte de los sólidos orgánicos de transferencia de carga cristalizan de forma que las moléculas del donador y del aceptor de electrones se encuentran situados por encima y por debajo del plano medio de la molécula. Los orbitales  $\pi$  se alternan en una misma pila (pilas mixtas de donador y/o aceptor) o láminas bidimensionales separadas (estructuras de cadenas o capas de radicales aisladas por cadenas de aniones que interrumpen la deslocalización electrónica) en las que el espaciamiento entre las unidades constituyentes es uniforme [1,18], tal como se puede observar en la figura 2.1.3.

<sup>1</sup> Las moléculas del donador y del aceptor alternan en una misma pila (pilas mixtas) separadas de otras pilas o columnas por un aislante.



*Figura 2.1.3-* Diagrama de conducción eléctrica [19].

Existen dos clases de isómeros de agregación dentro del ensamble del D-A (donador-aceptor). El primer tipo es la clase de complejo de transferencia de carga CTC en el que se conforman apilamientos mezclados de moléculas de aceptor y donador alternadamente, como se muestra en la siguiente ecuación.



La segunda clase de ensamble D-A involucra complejos en los que las moléculas de donador y aceptor forman apilamientos segregados. En este grupo se sitúan los complejos de metales orgánicos y pueden conducir electricidad a lo largo del eje del apilamiento como en una conformación metálica. El apilamiento segregado que caracteriza al metal orgánico debe encontrarse en forma tal que pueda estabilizar el estado excitado de la conformación donador-aceptor y cualquier grado significativo de transferencia electrónica ( $\rho$ ) desde el donador hacia el aceptor. El complejo más conocido de este tipo es el TCQN-TTF con ( $\rho$ ) = 0.5 [20]. La doble línea representa la segregación entre las columnas, como se muestra en la ecuación (2.2).



$$\dots -D-A \parallel D-A \dots \quad (2.2)$$

### b) Moléculas planas.

Los principales componentes de los metales orgánicos que forman las pilas segregadas o láminas bidimensionales son moléculas planas o casi planas, esto implica que las propiedades resultantes de las sales sean anisotrópicas, asociadas con una única dirección del cristal (metales unidimensionales o quasi-unidimensionales). Por ser planas, tienen una dirección privilegiada de apilamiento y su conductividad es mayor en la dirección de apilamiento que en las otras direcciones del sólido [21]. Ver figura 2.1.4.

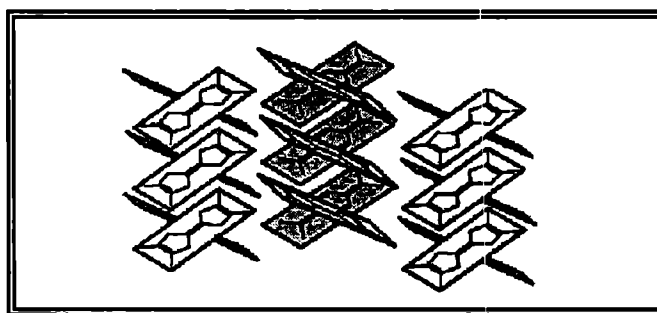


Figura 2.1.4- Planicidad de la molécula [19].

### c) Anisotropía.

La mayoría de las estructuras cristalinas orgánicas son altamente anisotrópicas. Las propiedades anisotrópicas derivadas de la orientación cristalográfica determinan la conductividad o la movilidad de los portadores de carga [22]. Los conductores orgánicos unidimensionales y bidimensionales presentan conductividad sobre el eje de apilamiento ( $t$ ) varios órdenes de magnitud superior a la obtenida en las direcciones perpendiculares a dicho eje. Esta anisotropía es comprensible en estructuras de cadenas o capas de radicales aisladas por cadenas de aniones que interrumpen la deslocalización electrónica [10,23], ver la figura 2.1.5.

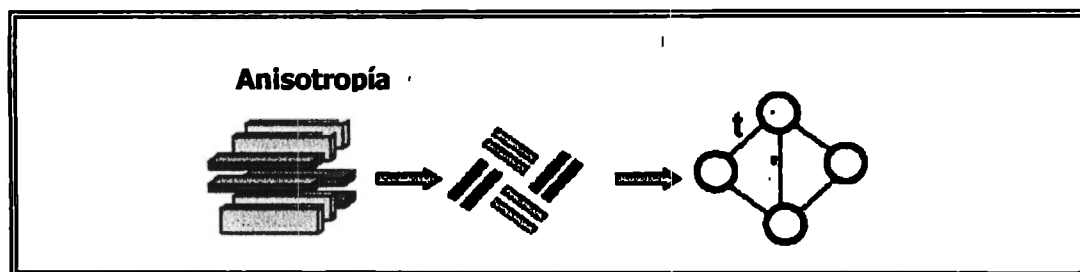


Figura 2.1.5 - Anisotropía [19].

### Requisito electrónico.

#### d) Transferencia parcial de carga ( $\delta$ ).

Con el fin de evitar la obtención de aislantes es preciso que las moléculas del donador no cedan completamente un electrón a las moléculas del aceptor ( $0 < \delta < 1$ ) [1]. Los sólidos de transferencia de carga conductores se obtienen en el intervalo de valores  $0.4 < \delta < 0.7$  [24]. La transferencia de carga debe ser parcial para conseguir compuestos de valencia mixta. Se requieren sólidos parcialmente ionizados en los que existan moléculas neutras ( $D^0A^0$ ) junto a moléculas iónico-radicalarias ( $D^+A^-$ ) [1]. La densidad electrónica permite considerar cargas fraccionarias correspondientes a la fracción de carga de un electrón. Una molécula presenta carga igual a  $e/n$  (donde  $e$  es la carga elemental del electrón), significa que hay una oportunidad entre  $n$ , de que el electrón se encuentre en una zona considerada. Se designan las fracciones de carga por los símbolos  $\delta^+$  y  $\delta^-$ ,  $\delta^-$  significa que la molécula lleva un excedente de carga negativa más pequeña que la carga de un electrón,  $\delta^+$  significa que la molécula lleva un deficiencia de carga negativa más pequeña que la carga de un electrón [25]. Ver la figura 2.1.6.

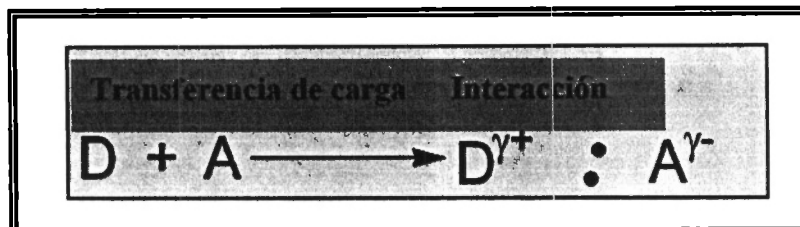


Figura 2.1.6 –Transferencia de carga [19].

En caso de una transferencia de carga completa entre las especies aceptora y donadora electrónica, las interacciones entre capas adyacentes son fuertemente repulsivas generando repulsión entre los electrones de una misma molécula. Por otro lado, en la transferencia de carga incompleta no hay interacciones repulsivas fuertes entre capas adyacentes y no hay repulsión entre los electrones de una misma molécula debido a la distribución no homogénea de carga, ver figura 2.1.7 [1].

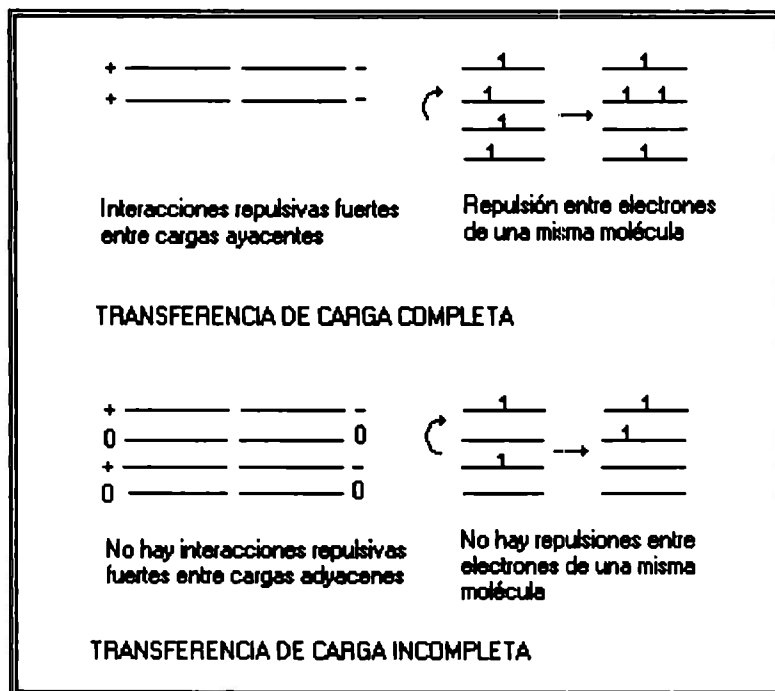


Figura 2.1.7- Transferencia de carga completa e incompleta [1].

Un conjunto de  $n$  moléculas de donador (D) y  $n$  moléculas de aceptor (A), cada uno representado por un par de orbitales de frontera OMAO<sup>1</sup> y OMIV<sup>2</sup> de tipo  $\pi$  y  $\pi^*$  tiene una configuración no enlazada denotada como (DA) $_n$  [20], ver la figura 2.1.8.

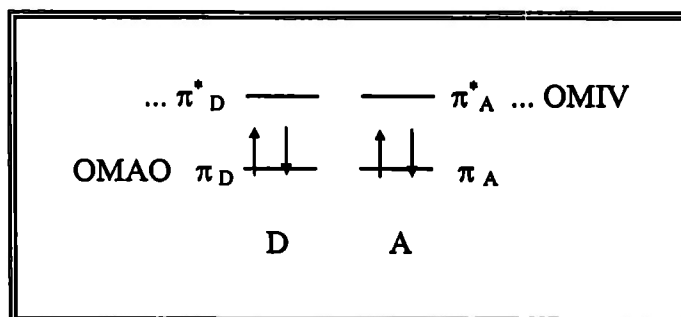


Figura 2.1.8- Configuración electrónica de D y A neutros [20].

La configuración de transferencia de carga es generada por la transferencia de electrones de  $\pi_D$  hacia  $\pi^*_A$ , este ensamble de configuraciones puede ser subdividido en bloques que difieren en sus grados de transferencia electrónica ( $\rho$ ). Si el número de bloques es  $i = 1, 2, 3, \dots n$ , un bloque general será denotado por  $i = (DA)_{n-i}(D^+A^-)_i$ , lo que significa que éste bloque contiene  $i$  pares de moléculas ionico-radicalarias  $D^+A^-$ , juntos se representan en la siguiente configuración [20], ver figura 2.1.9 .

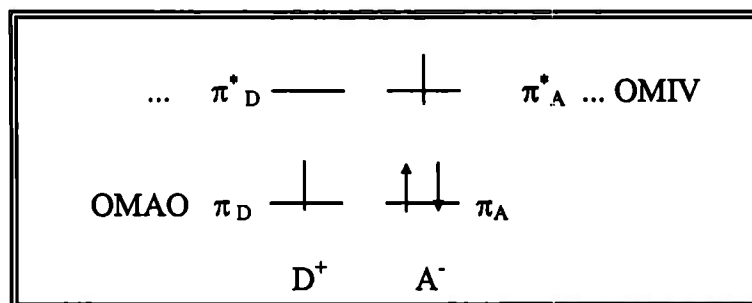


Figura 2.1.9- Configuración electrónica de iones- radicales  $D^+A^-$  [20].

1 OMAO. Orbital molecular más alto ocupado.

2 OMIV. Orbital molecular inferior vacío.

A partir de esta configuración se determina que

$$\rho = i/n \quad (2.3)$$

Donde  $i$  son los electrones transferidos ( $i= 1,2,3\dots n$ ) y  $n$  el número de moléculas de D y A, lo que da lugar a  $(i/n)^2$  formas de transferencia de carga con diferentes sitios de transferencia. Cada forma de transferencia de carga representa una función de onda ( $\psi$ ) originada por la designación de los estados de los espines del electrón y la forma de apareamiento de los espines individuales.

Las interacciones para la configuración entre bloques sucesivos  $[i,i+1]$  (externa) se relacionan uno del otro con la transferencia electrónica desde el OMAO del donador  $\{\text{OMAO(D)},(\pi_D)\}$  hasta el OMIV del aceptor  $\{\text{OMIV(A)},(\pi^*_A)\}$  vía  $\beta_{DA}$   $\{\text{OMAO(D)-OMIV(A)}\}$  y en la configuración perteneciente al mismo bloque (interna) interactúan dos OMAO del donador y dos orbitales OMIV del aceptor vía  $\beta_{DD}-\beta_{AA}$   $\{\text{OMAO(D)-OMAO(D)}\}$  y  $\{\text{OMIV(A)-OMIV(A)}\}$ .  $E_i$  es la energía de una configuración de transferencia de carga en el bloque  $i$ , está relacionada con la diferencia del potencial de ionización del donador ( $E_{\text{donador}}$ ), la afinidad electrónica del aceptor ( $E_{\text{aceptor}}$ ) y con el promedio del par (D-A) de todas las interacciones de tipo Coulomb (Q) en el ensamble.

La figura 2.1.10 describe el patrón de interacciones intra-block e inter-block de un bloque no enlazado  $(DA)_n$  y de varios bloques enlazados  $(DA)_{n-i}(D^+A^-)_i$ . Dos bloques sucesivos interactúan vía  $\beta_{DA}$  y en la configuración perteneciente al mismo bloque interactúan vía  $\beta_{DD}-\beta_{AA}$ . Los apilamientos segregados DD || AA interaccionan vía  $\beta_{DD} - \beta_{AA}$ .

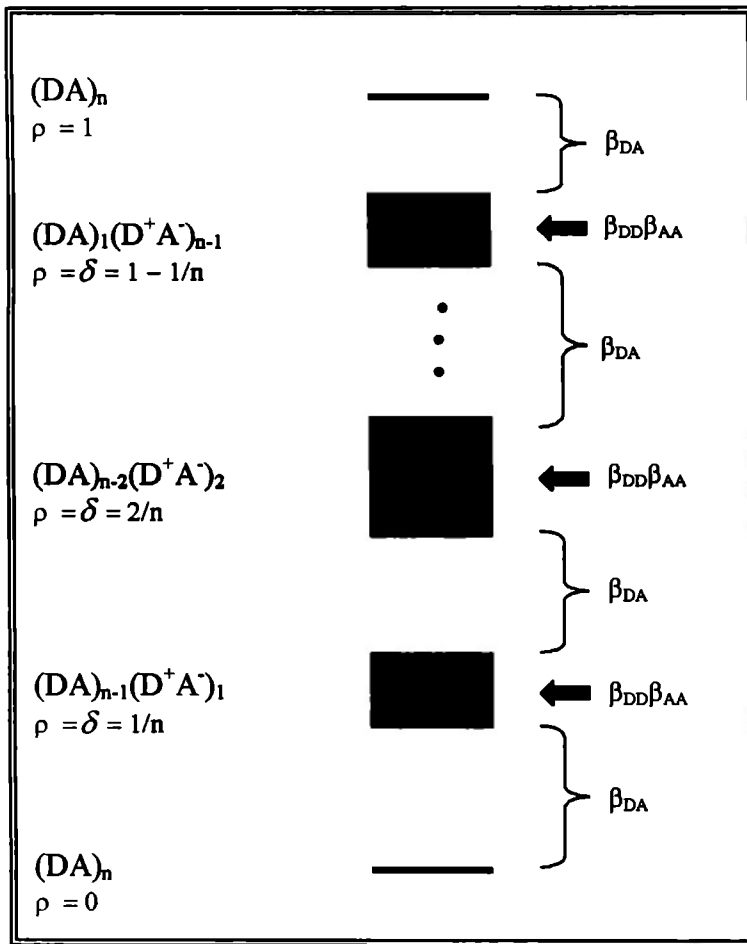


Figura 2.1.10- Interacciones intra-block e inter-block de un bloque no enlazado  $(DA)_n$  y de varios bloques enlazados  $(DA)_{n-i}(D^+A^-)_i$  [20].

En la figura 2.1.11 se representan algunas configuraciones del estado electrónico de un bloque  $(D-A)_2$  y se modela el apilamiento segregado con  $\rho < 1$ . La configuración consiste en la formación de los cuatro bloques no enlazados de  $(D_1D_2A_1A_2)$  para  $\rho = 0$ , las configuraciones de transferencia de carga para  $\rho = \delta = 0.5$  son  $(D_1^+D_2A_1A_2, D_1^+D_2A_1A_2^-, D_1D_2^+A_1A_2, D_1D_2^+A_1A_2^-)$  y para  $\rho = 1$  se tiene  $(D_1^+D_2^+A_1A_2^-)$ .  $E_i(\rho=1) > E_i(\rho=0.5) > 0$  y  $\psi$  que representa las funciones de onda presenta la siguiente ecuación [20].

$$\psi = (1/2) (\alpha\alpha\beta\beta + \beta\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta) \tag{2.4}$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los espines de los electrones en los orbitales moleculares (OM)  $\pi_{D1}$ ,  $\pi_{D2}$ ,  $\pi_{A1}^*$ ,  $\pi_{A2}^*$  respectivamente.

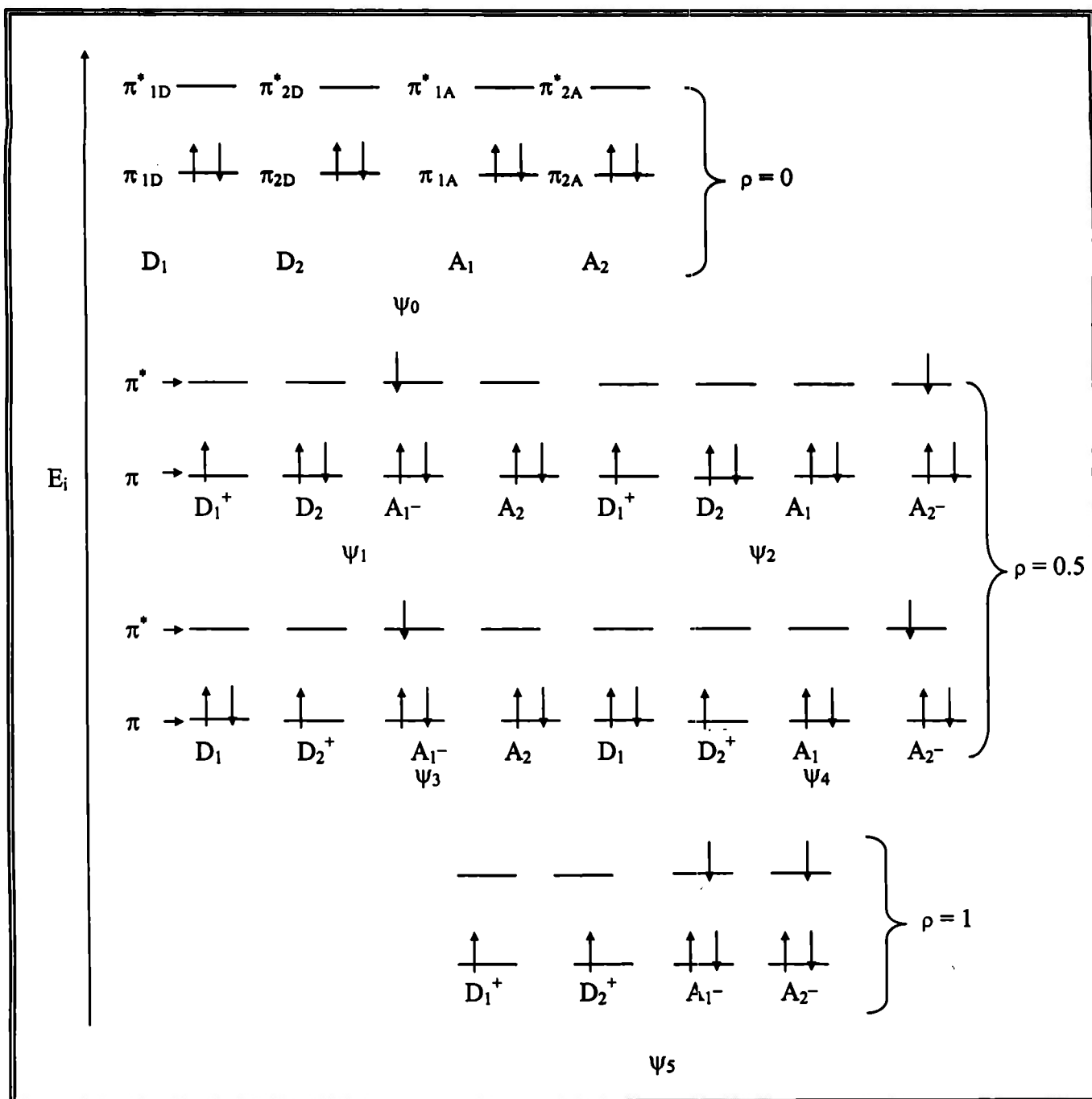


Figura 2.1.11.- Configuraciones del estado electrónico de un bloque  $(D-A)_2$  [20].

En la figura 2.1.12 se muestra un diagrama de interacción entre un bloque  $(D-A)_2$  para la configuración no enlazada de  $\rho=0$  con la función de onda  $(\psi_0)$  y para la configuración  $\rho=0.5$  con  $(\psi_1-\psi_4)$  correspondientes a un apilamiento segregado  $(-D-A | D-A-)$ ,  $(\psi_0)$  permanece sin enlace mientras que la configuración correspondiente a  $(\psi_1-\psi_4)$  se mezcla y distribuye dentro de los estados de transferencia de carga correspondientes a  $E_1 - E_4$ .

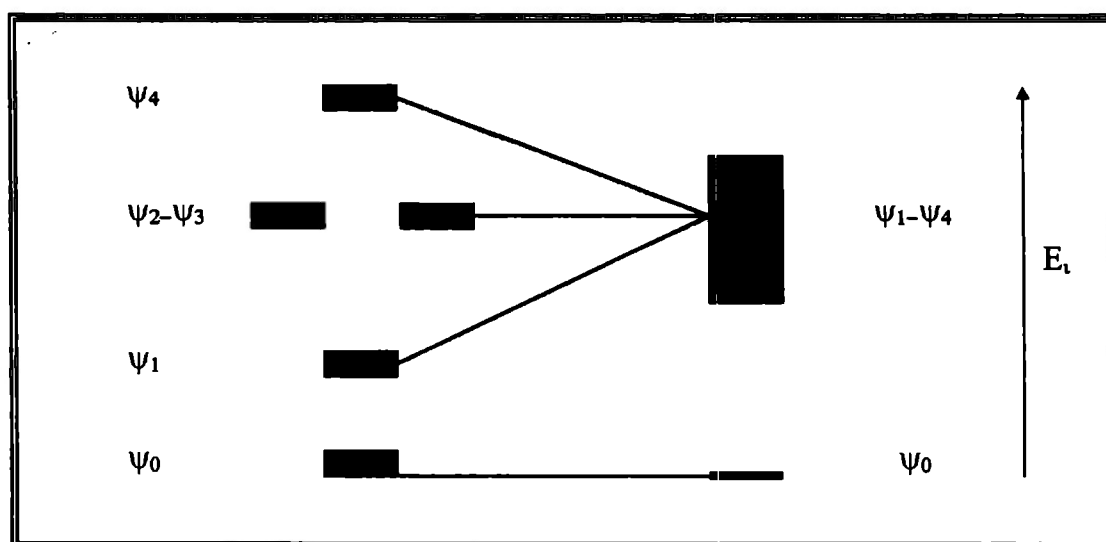


Figura 2.1.12- Diagrama de interacción entre un bloque  $(D-A)_2$  [20].

El grado de transferencia de carga (distinta ocupación de las bandas) afecta sensiblemente a las propiedades electrónicas. Para obtener conductividad metálica se debe cumplir que el ancho de banda ( $W$ ) sea mayor que las repulsiones coulombianas ( $U$ ) entre los electrones de conducción cuando se encuentran en una misma molécula ( $W > U$ ) [10]. Si se cumple la relación contraria, es decir  $U > W$ , los electrones se localizarán en cada una de las moléculas y el comportamiento del sólido será el de un semiconductor aunque tenga las bandas semiocupadas; Este caso se refiere a los denominados *aislantes de Mott* [26]. Para conseguir un valor bajo de  $U$  las moléculas deben ser capaces de estabilizar los electrones y sus cargas asociadas, por lo que deben presentar una distribución no homogénea de carga además de ser polarizables [10], ver la figura 2.1.13.



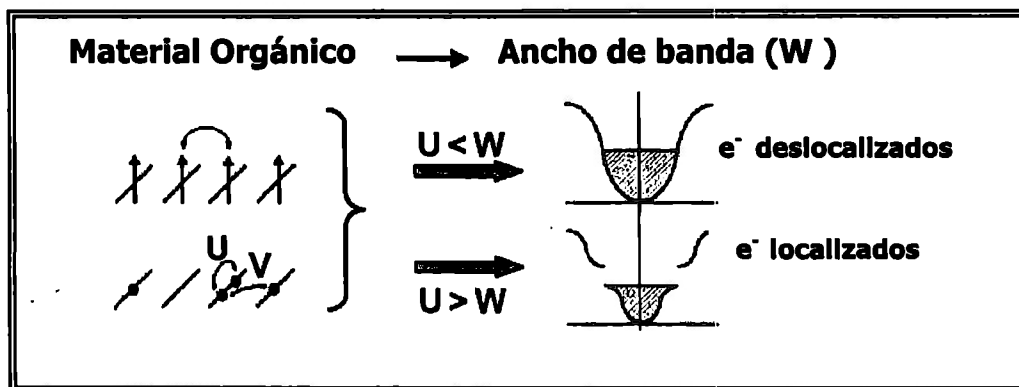


Figura 2.1.13- Diagrama de ancho de banda contra repulsiones coulombianas [19].

En la figura 2.1.14 se ilustran algunos ejemplos de donadores eléctricos (D) [1,10,15]: el donador electrónico más conocido es el TTF, su estructura se encuentra conformada por cuatro átomos de azufre (S) y cuatro hidrógenos (H) (representados en la estructura química como A=S y R=H). La molécula de TSF es derivada del TTF presenta cuatro moléculas de selenio Se en vez de tener átomos de azufre S, la presencia de átomos de selenio más grandes genera mayor solapamiento intermolecular, no solo dentro de una pila sino también entre pilas incrementando la dimensionalidad y estabilidad (representados en la estructura química como A=Se y R=H). La molécula de TMTSF presenta cuatro moléculas de selenio (Se) y cuatro radicales metilo (Me) (representados en la estructura química como A=Se y R=Me) [1].

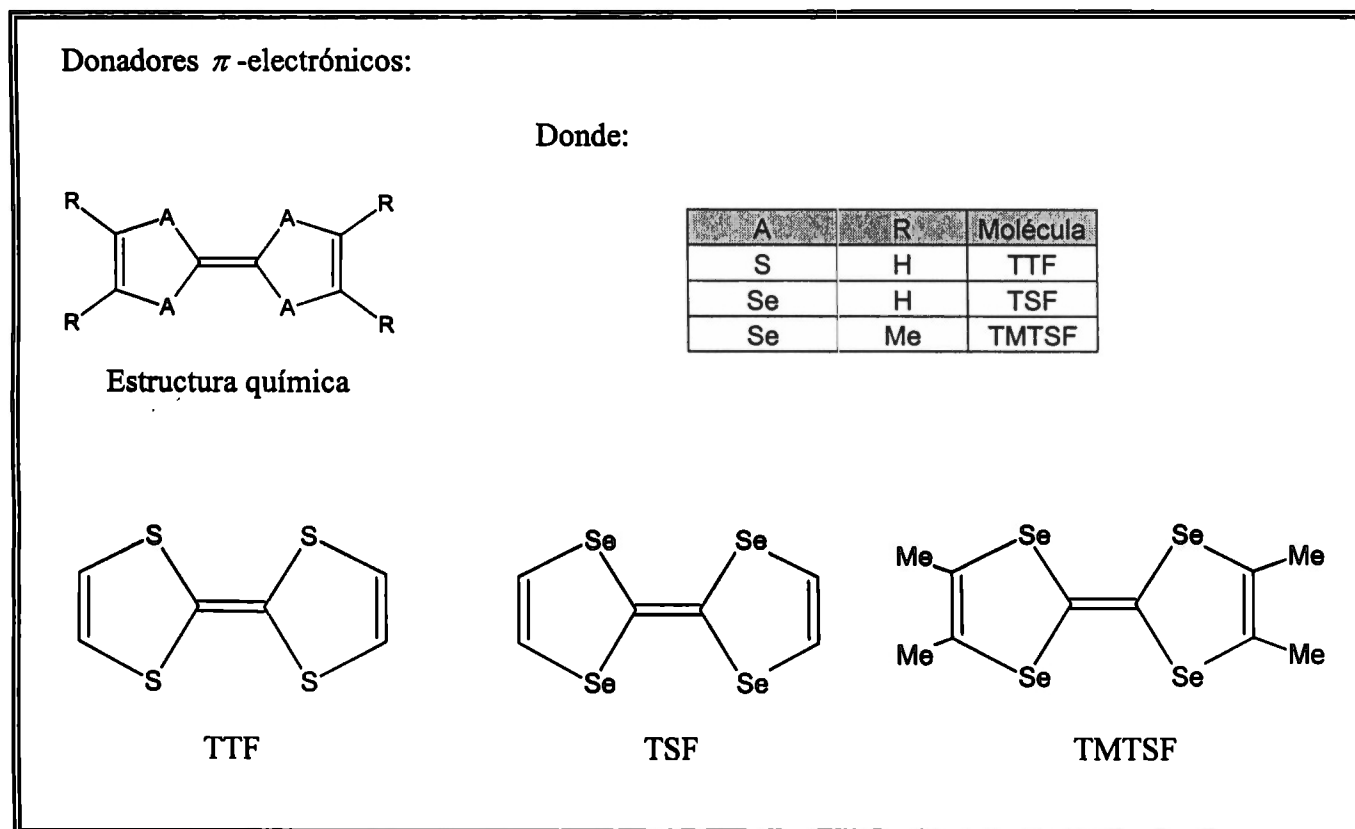
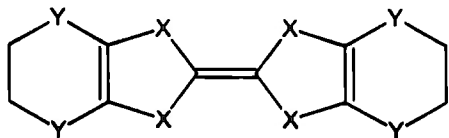


Figura 2.1.14- Donadores electrónicos derivados del TTF [1].

En la figura 2.1.15 se ilustran ejemplos de donadores electrónicos a partir del donador electrónico TTF con la incorporación de heteroátomos externos adicionales en su periferia especialmente oxígeno (O), azufre (S) y selenio (Se) lo cual le confiere estructura bidimensional 2D y flexibilidad en los puentes de etileno [1,10,18]. La estructura del BEDT-TTF se encuentra conformada por ocho átomos de azufre (S) (en la estructura química  $X=S$  y  $Y=S$ ); la molécula de BEDO-TTF presenta cuatro átomos de azufre (S) y cuatro átomos de oxígeno (O) (en la estructura química  $X=S$  y  $Y=O$ ); la molécula de BEDS-TSF en vez de tener átomos de azufre (S) presenta ocho átomos de selenio (Se) (en la estructura química  $X=Se$  y  $Y=Se$ ). Otros derivados similares pero no simétricos son MDT-TTF y DMET [1].

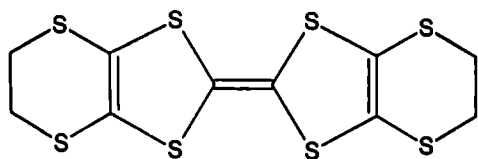
Donadores  $\pi$ -Electrónicos:

Donde:

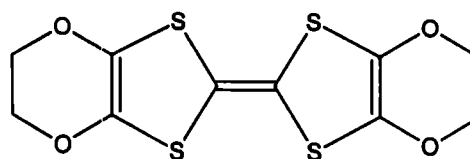


Estructura química

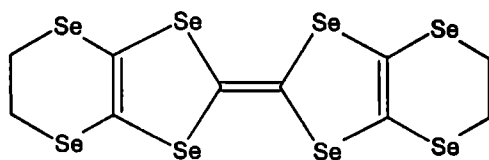
X	Y	Molécula
S	S	BEDT-TTF
S	O	BEDO-TTF
Se	Se	BEDS-TSF



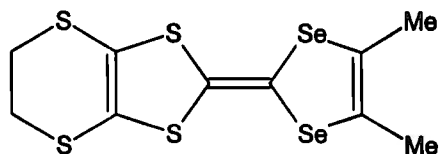
BEDT-TTF



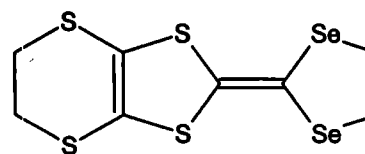
BEDO-TTF



BEDS-TTF



DMET



MDT-TTF

Figura 2.1.15- Donadores electrónicos derivados del BEDT-TTF<sup>[1]</sup>.

En la figura 2.1.16 se ilustran ejemplos de aceptores electrónicos [10,1]. En el caso del TCNQ su estructura se encuentra conformada por cuatro átomos del grupo ciano y dos hidrógenos (H) (en la estructura química  $R=H$ ) y en el caso del 2,5 dimetil tetracianoquinodimetano (DMTCNQ), la molécula en vez de tener átomos hidrógeno presenta dos radicales metilo (en la estructura química  $R=Me$ ).

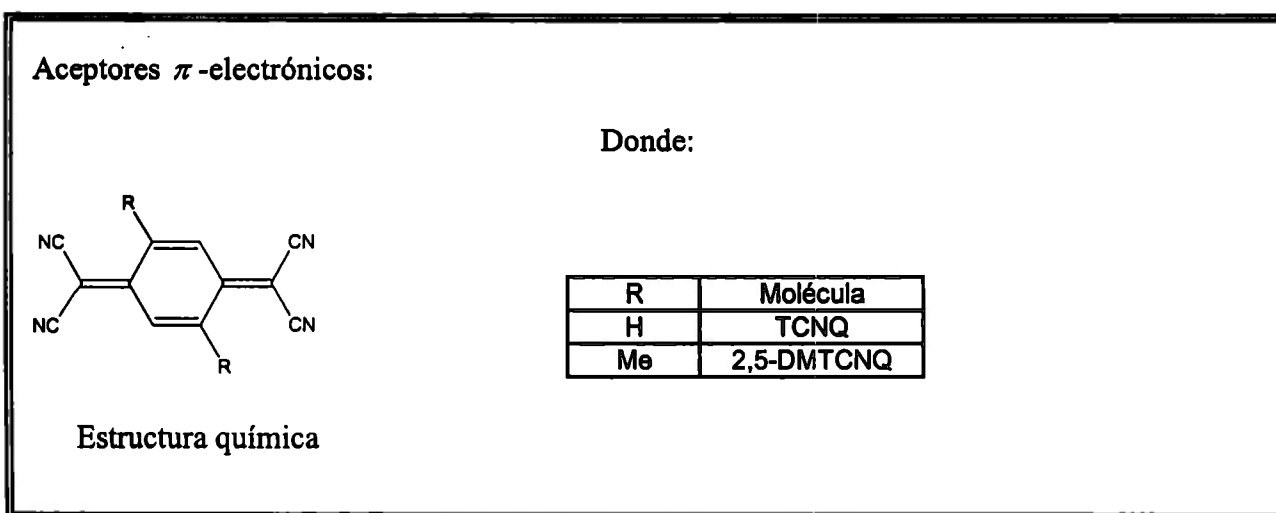


Figura 2.1.16- Aceptores electrónicos [1].

Los complejos de transferencia de carga dan lugar a iones radicales estabilizados por deslocalización de la carga en forma canónica aromática (ver figura 2.1.17) formando sólidos moleculares consistentes en apilamientos paralelos de moléculas superpuestas con distancias interplanares pequeñas entre moléculas adyacentes, con lo anterior se produce un solapamiento de orbitales que da lugar a la formación de una banda<sup>1</sup> como la presentada en el TTF y TCNQ (ver figura 2.1.18) [1].

<sup>1</sup> Banda. Interacción de un gran número de orbitales atómicos que semejan formar una banda sólida de orbitales moleculares.

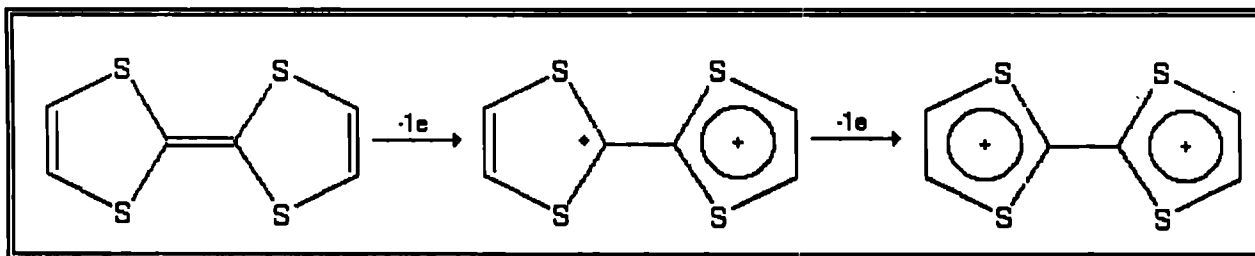


Figura 2.1.17- Forma canónica aromática del dicación TTF<sup>2+</sup> [1,18].

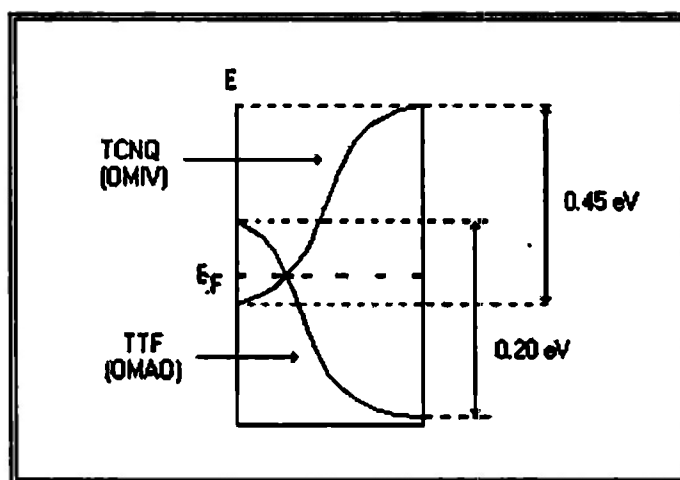


Figura 2.1.18- Estructura de bandas del TTF-TCNQ [1].

## 2.-Sales iónico-radicalarias (SIR).

En la formación de estos sólidos moleculares interviene un tipo de molécula orgánica con carácter donador o aceptor electrónico capaz de originar iones radicales. La neutralidad del sólido molecular la confiere un contraión inorgánico de capa electrónica cerrada<sup>1</sup>.

Las sales iónico-radicalarias (SIR), se dividen en dos categorías de fórmula  $D^+ X^-$  o  $A^+ Y^-$  en donde X y Y representan iones inorgánicos [1,10]. Algunos tipos de SIR se mencionan a continuación.

<sup>1</sup> Capa electrónica cerrada: Presentan su configuración electrónica con dos electrones apareados en su orbital más alto

**a) Sales de cationes radicales (SCR)  $(D)_m(X)_m$ .**Donadores  $\pi$  (D)

- ❖ Arenos
- ❖ Tetratietraceno (TTT)
- ❖ Porfirinas y ftalocianinas
- ❖ Tetratiafulvaleno (TTF) y derivados

## Contraiones(X)

- ❖ Monovalentes de distintas geometrías: tetraédricos ( $XO_4^{-1}$ ), Octaédrico( $XF_6^{-1}$ ), lineales ( $I_3^{-1}$ ), etc.
- ❖ Divalentes( $XF_6^{-2}$ )
- ❖ Poliméricos:  $Mx(CN)_y$ ,  $Cu(NCS)_y$ ,  $Cu[N(CN)_2]Br$ , etc.

**b) Sales de aniones radicales (SAR)  $(A)_m(Y)_m$** Aceptores  $\pi$  (A)

- ❖ Tetracianoquinodimetano y análogos (TCNQ)
- ❖ Dicianoquinonadiiminas (DCNQI)
- ❖ Ditiolatos
- ❖ Quinonas

## Contraiones(Y):

- ❖ Metales.
- ❖ Amonios cuaternarios.
- ❖ Sulfonios, fosfonios.

Los materiales moleculares CTC o SIR se caracterizan por sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y cristalinas, esta última permite calcular la estructura de bandas del sólido. El método de obtención y las condiciones experimentales influyen en la estequiometría de la sal (SAR y SIR), morfología y estructura en estado sólido [11]. Las moléculas de donadores electrónicos tienen la tendencia de formar dímeros de apilamientos en una dirección (1D) o láminas en dos direcciones (2D) para maximizar la deslocalización electrónica. La forma del enlace supramolecular para conformar la estructura soportada por fuertes interacciones entre los átomos y los iones halógeno consiste en moléculas neutras que juegan el rol de bloques de construcción y los iones que juegan el papel de bloques de adhesión [26].

La estructura cristalina se construye por medio de interacciones intramoleculares causadas por el contacto entre heteroátomos que forman los ensamblajes moleculares. Los heterociclos contienen en sus anillos heteroátomos como los átomos de azufre que son útiles como componentes funcionales para estabilizar iones ( $X^{-1}$ ) o especies iones-radicales que presentan interacciones moleculares débiles tales como enlaces puente de hidrógeno (CH-X). Las moléculas complejas se combinan por contactos laterales cortos S--S. Las moléculas planas se combinan por contactos cortos S--N y la conjugación  $\pi$  reduce la repulsión coulombiana. Ver figura 2.1.19 [27].

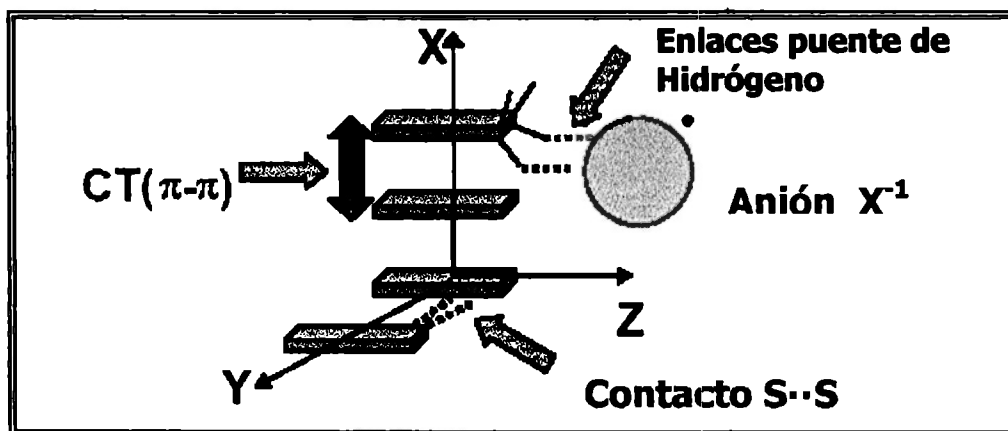


Figura 2.1.19 – Tipos de enlaces para la conformación de una estructura cristalina [19].

En la figura 2.1.20 se representa la zona donadora de una sal iónico-radicalaria y su proceso de electro-oxidación; se tomó como estructura representativa la sal iónico radicalaria  $[\text{BSe}]_3[\text{ClO}_4]_2$  (complejo de transferencia de carga de un tioselenazol, ver figura 2.1.21). La estructura cristalina consiste de apilamientos de enlaces  $\pi$  superpuestos en tripletas de bloques de construcción de  $[\text{BSe}]_3^{2+}$ , en presencia de contraiones tetraédricos introducidos por celdas de electrocristalización. Los cristales del BSe son ortorrómbicos, tienen dos contactos cercanos Se--Se enlazados (ver figura 2.1.22 de un arreglo molecular completo), la estructura interna del radical catión está conformada de dos capas oxidadas (dicatión) por nivel (carga = +1), mientras que la tercer capa corresponde a un anillo neutro (carga = 0) [16,28,29].

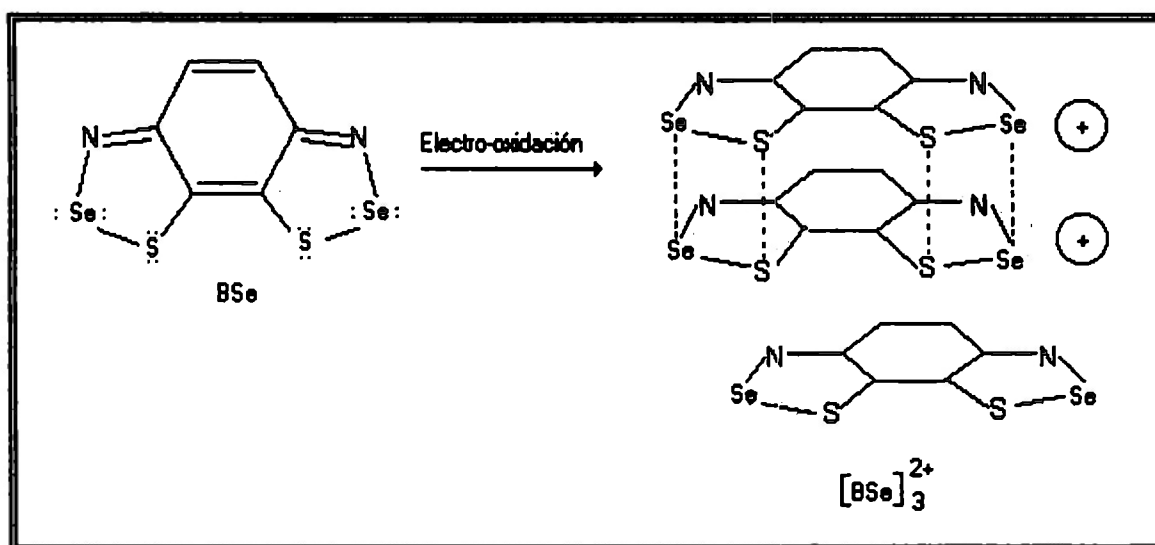


Figura 2.1.20- Electrooxidación del BSe [16,28].



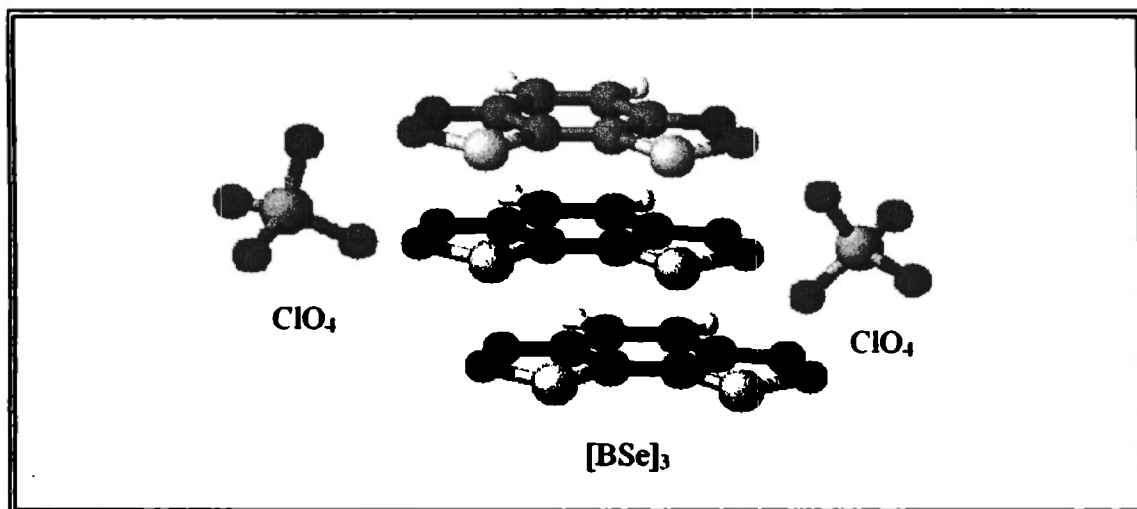


Figura 2.1.21- Bloque de la molécula de  $[\text{BSe}_3][\text{ClO}_4]_2$  [16,28].

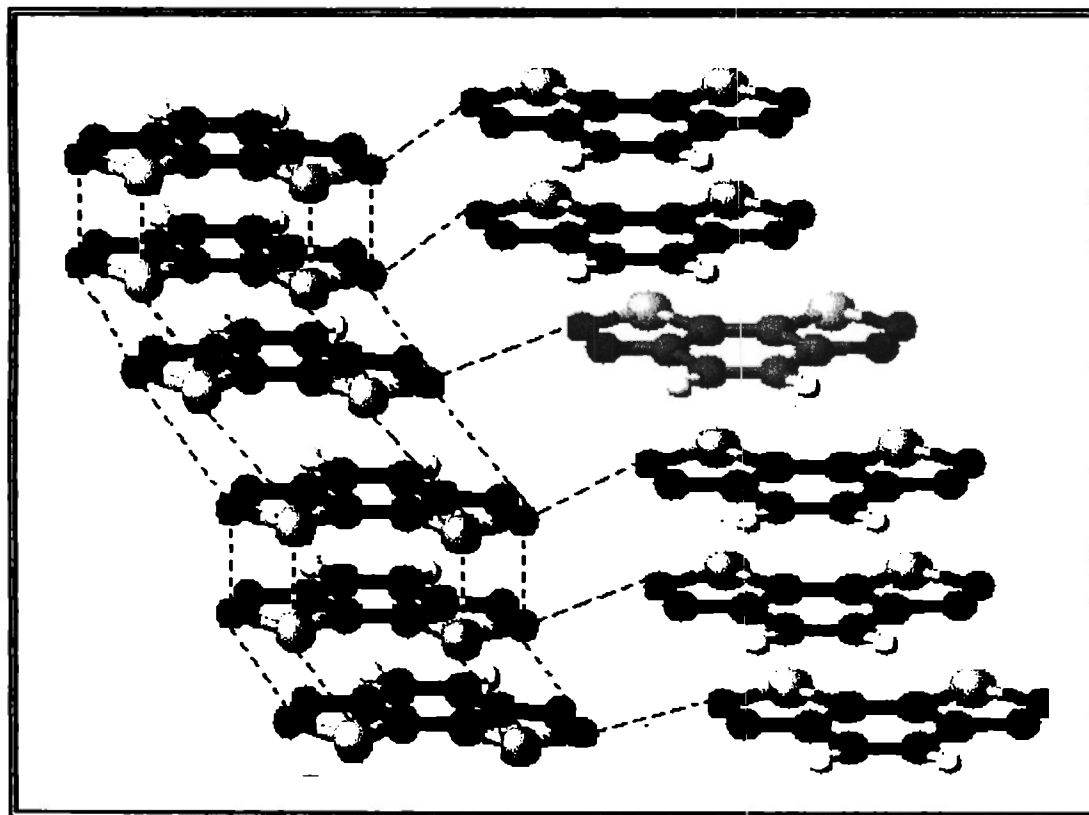


Figura 2.1.22- Apilamientos de unidades  $[\text{BSe}_3]^{2+}$  en el de  $[\text{BSe}_3][\text{ClO}_4]_2$  y los enlaces S-S y Se-Se [16,28].

En la figura 2.1.23 se representa el plano de empaquetamiento de la molécula  $[\text{BSe}]_3[\text{ClO}_4]_2$ , se obtiene una unidad asimétrica conformada por mitades de la molécula neutra bisectada por dos ejes de rotación (b-a) y moléculas completas del catión radical. Las tripletas son alineadas a lo largo de la dirección del eje x y las capas del bloque estructural son intercaladas con el contraión [16].

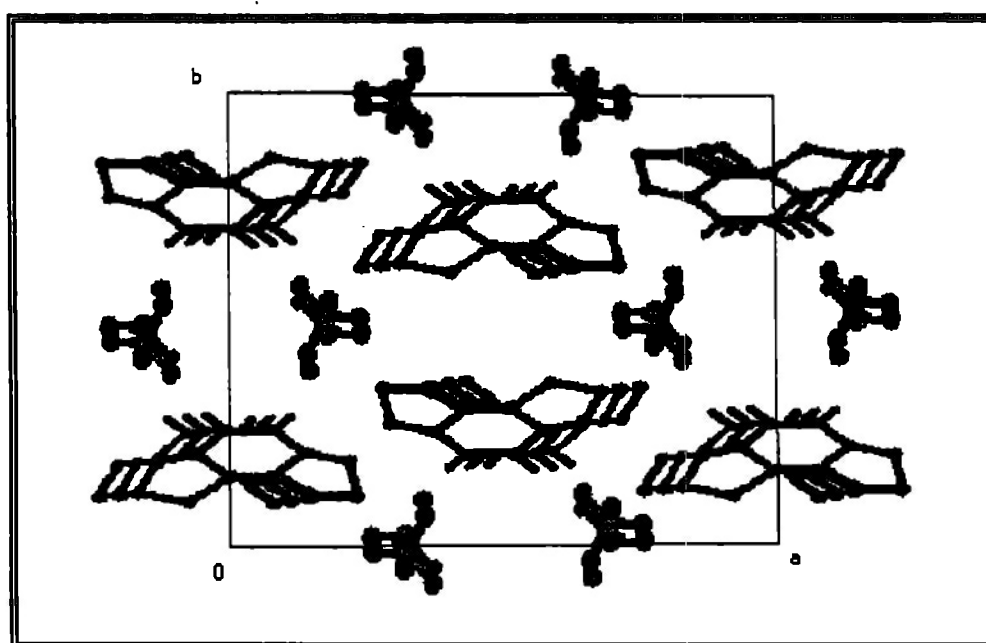


Figura 2.1.23- Empaquetamiento  $[\text{BSe}]_3[\text{ClO}_4]_2$  vista desde la dirección z [16,28].

En la figura 2.1.24 se puede apreciar la estructura cristalina típica de BEDT-TTF (ET), ésta estructura consta de planos de conducción formados por capas de radicales separadas por cadenas de aniones que interrumpen la deslocalización electrónica; el cristal presenta una celda unitaria monoclinica con dos dímeros y dos unidades formulares por celda. La dirección perpendicular al plano de conducción es el eje cristalográfico b, donde las capas de anión son paralelas al plano a-c [11].

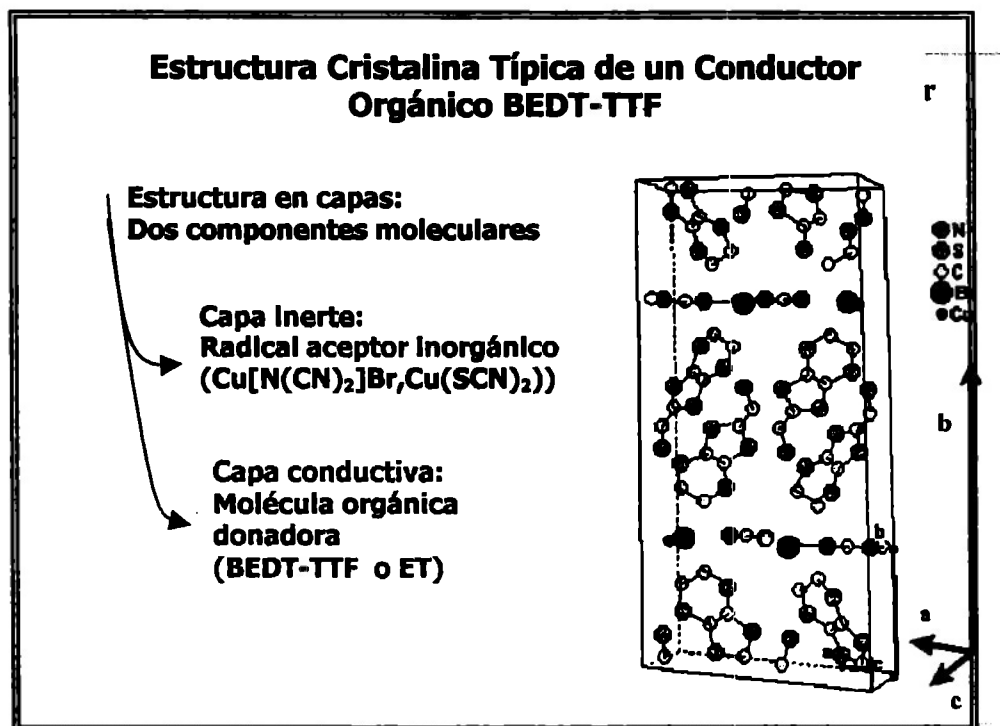
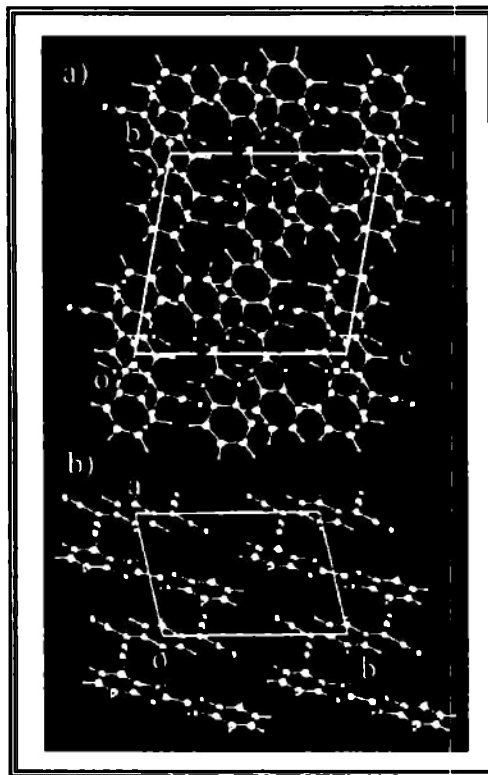


Figura 2.1.24 - Estructura cristalina del BEDT-TTF [19].

Un complejo molecular se forma a partir del ensamble de estructuras moleculares construidas a través de las interacciones de heteroátomos por medio de transferencia de carga (CT) y de interacciones puente de hidrógeno con los iones-radicalarios [30]. La energía de las interacciones de los complejos de transferencia de carga (CTC) ( $2\text{-}20\text{kcal/mol}^{-1}$ ) es comparable con la energía de las interacciones de los enlaces puente de hidrógeno [31].

La figura 2.1.25 ejemplifica las interacciones de transferencia de carga y de los enlaces de puente de hidrógeno coexistentes en un sólido, el anión  $\text{Cl}^-$  se encuentra localizado entre las columnas de los apilamientos mezclados  $(\text{H}_2\text{BBIM})(\text{TCNQ})$ , donde  $2\text{BBIM} = 2,2'$ -bi-1H-benzimidazol [32].



*Figura 2.1.25* – Arreglo cristalino del  $(\text{H2BBIM})(\text{H3BBIM}^+)_2(\text{Cl}^-)_2$  vista en los planos a-c y a-b. [32].

En la figura 2.1.26 se muestran los enlaces puente de hidrógeno supramoleculares, el H2BBIM interactúa en dirección lateral con dos cationes  $\text{H3BBIM}^+$ , a través de cuatro enlaces de puente de hidrógeno  $\text{N-H} \cdots \text{N}$ , ( $3.05 \text{ \AA}$ ) ( $\text{\AA} = \text{Armstrongs}$ ). Los enlaces de puente de hidrógeno del  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$  ( $3.07 \text{ \AA}$ ) se observan entre el catión  $\text{H3BBIM}^+$  y el anión  $\text{Cl}^-$ . Los enlaces de puente de hidrógeno están marcados por líneas punteadas, el sitio del anión  $\text{Cl}^-$  se demarca por un punto verde y del CTC por puntos azules.  $(\text{Cl}^- \cdots \text{H3BBIM}^+ \cdots \text{H2BBIM} \cdots \text{H3BBIM}^+ \cdots \text{Cl}^-)$  [32].

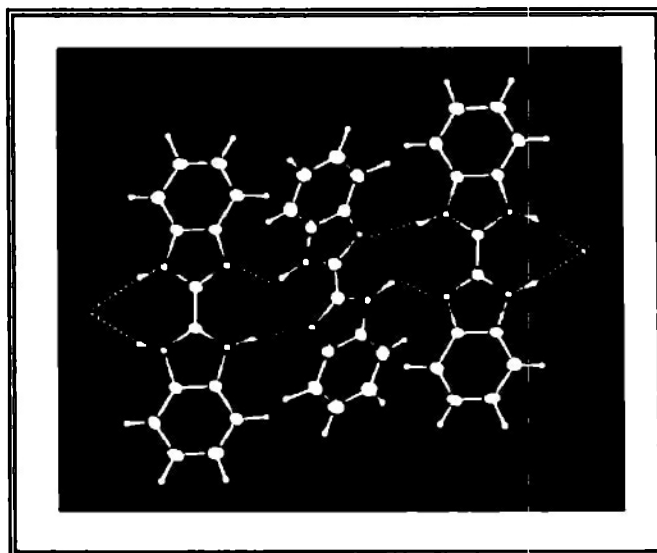


Figura 2.1.26 – Arreglo cristalino del  $(\text{H}_2\text{BBIM})(\text{H}_3\text{BBIM}^+)_2(\text{Cl}^-)_2$  [32].

En la figura 2.1.27 se muestran los enlaces supramoleculares entre el aceptor y donador remarcados en amarillo, en distintas vistas desde los ejes del donador electrónico. El ion bromuro y el diiodoacetileno (DIA) de la estructura cristalina del  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br}(\text{DIA})_2$  forman una cadena de 11.5 Å de longitud unidimensional (1D) [27].

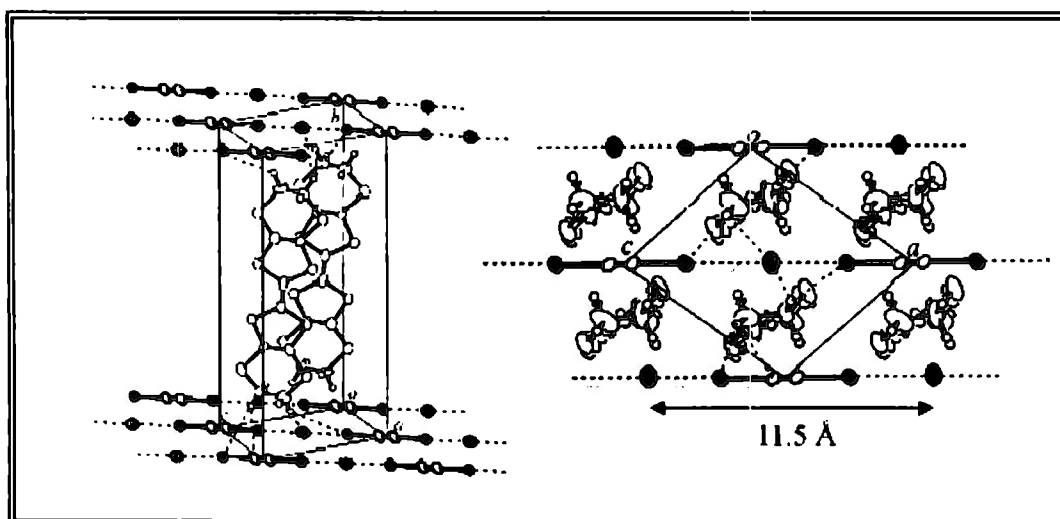


Figura 2.1.27 - Estructura cristalina del  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br}(\text{DIA})_2$  [27].

## 2.2 Teoría de formación de orbitales moleculares y diagramas de niveles de energía.

Cuando los orbitales atómicos están ocupados por electrones sus formas son en realidad representaciones de la densidad electrónica que indican las regiones del espacio en los que hay mayor probabilidad de encontrar los electrones de la molécula. Dos grupos de orbitales  $p$  de dos átomos diferentes pueden solaparse lateralmente formando orbitales moleculares ( $\pi$ ), ver figura 2.2.1 [33].

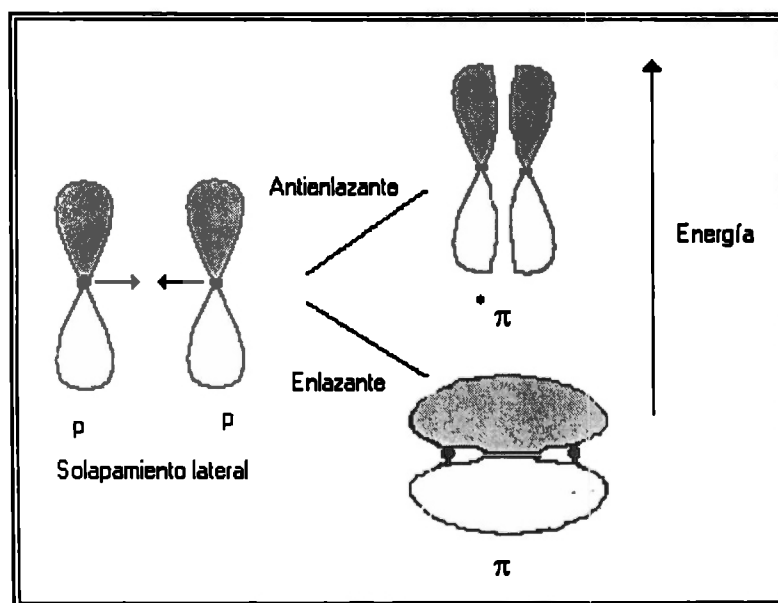


Figura 2.2.1- Formación de orbitales moleculares  $\pi$  [33].

Los electrones están situados en orbitales localizados sobre los átomos individuales o entre ellos, los enlaces son el resultado de la compartición de electrones en orbitales solapados de diferentes átomos. Estos orbitales pueden ser orbitales atómicos puros o híbridos, se recurre a la hibridación cuando debe explicarse la geometría de la molécula o el número de electrones desapareados que se encuentran disponibles para el enlace. Los electrones de los orbitales solapados se encuentran

localizados en los enlaces en vez de estar deslocalizados en la molécula entera. El carácter metálico ocurre como consecuencia de la deslocalización de los portadores de carga vía el solapamiento de orbitales  $\pi$  en moléculas vecinas.

En la figura 2.2.2 se muestra la vista lateral de la estructura cristalina del tetrametilselenofulvaleno-dimetiltetracianoquinodimetano (TMTSF-DMTCNQ = TM) con el contacto entre orbitales electrónicos de un apilamiento orgánico  $(TM)_2X$ . El orbital OMAO se forma de una combinación lineal de orbitales atómicos de moléculas de TM. El solapamiento entre la nube electrónica de las moléculas vecinas es a lo largo de la dirección del eje de apilamiento. El solapamiento de la nube electrónica en el eje de apilamiento es 10 veces mayor que en el eje transversal  $b$  y 500 veces mayor que en la dirección  $c$  de la estructura electrónica.

[34].

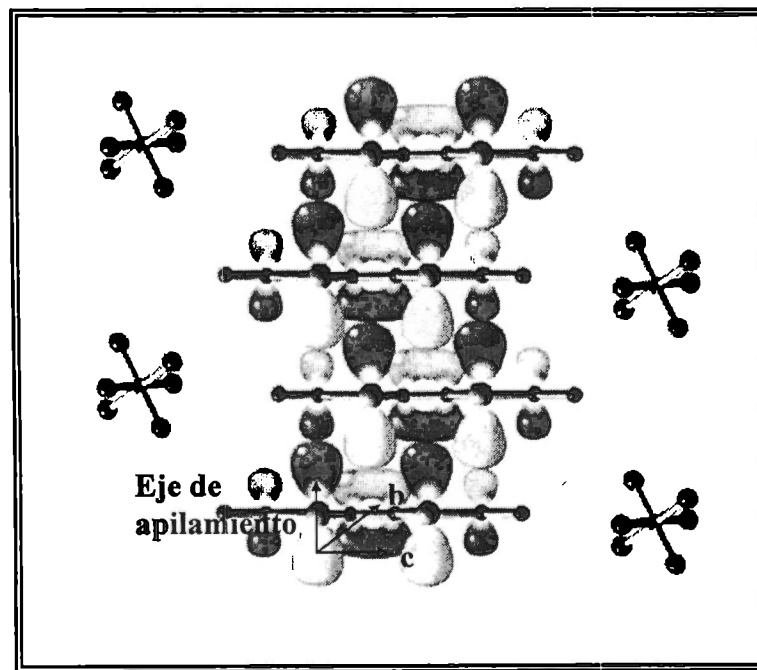


Figura 2.2.2- Contacto entre orbitales electrónicos de  $(TM)_2X$  [34].

La combinación de orbitales atómicos (OA) de diferentes átomos forma orbitales moleculares (OM) de manera que los electrones de esos átomos pertenecen a la molécula considerada como un todo. Al combinarse dos OA se producen dos OM, uno de estos OM es un orbital enlazante con un nivel de energía inferior al de cada uno de los OA (al enlazarse los electrones en un orbital enlazante se obtiene un sistema de mayor estabilidad), el otro es un orbital antienlazante con un nivel de energía superior al de cada uno de los OA que lo formaron (al enlazarse los electrones en un orbital antienlazante que necesita un aporte de energía a la molécula se obtiene un sistema de menor estabilidad), ver figura 2.2.3. El número de orbitales atómicos de una especie depende de su configuración electrónica y la formación de los orbitales moleculares genera diagramas de niveles de energía, ver figura 2.2.4 que ejemplifica el diagrama de energía para el caso de una molécula diatómica. [33].

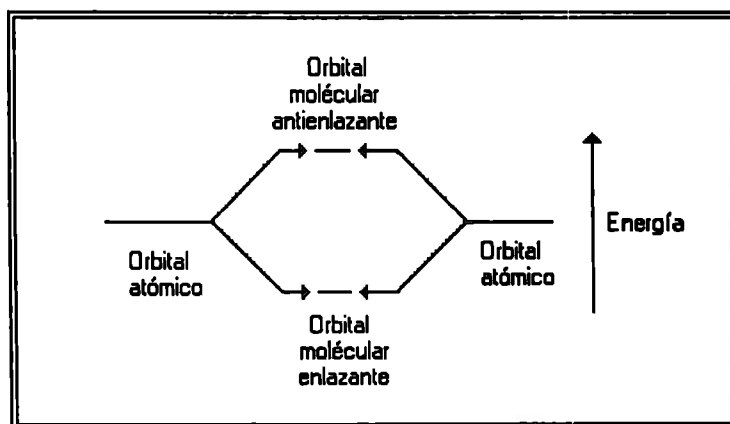


Figura 2.2.3- Formación de orbitales moleculares [33].



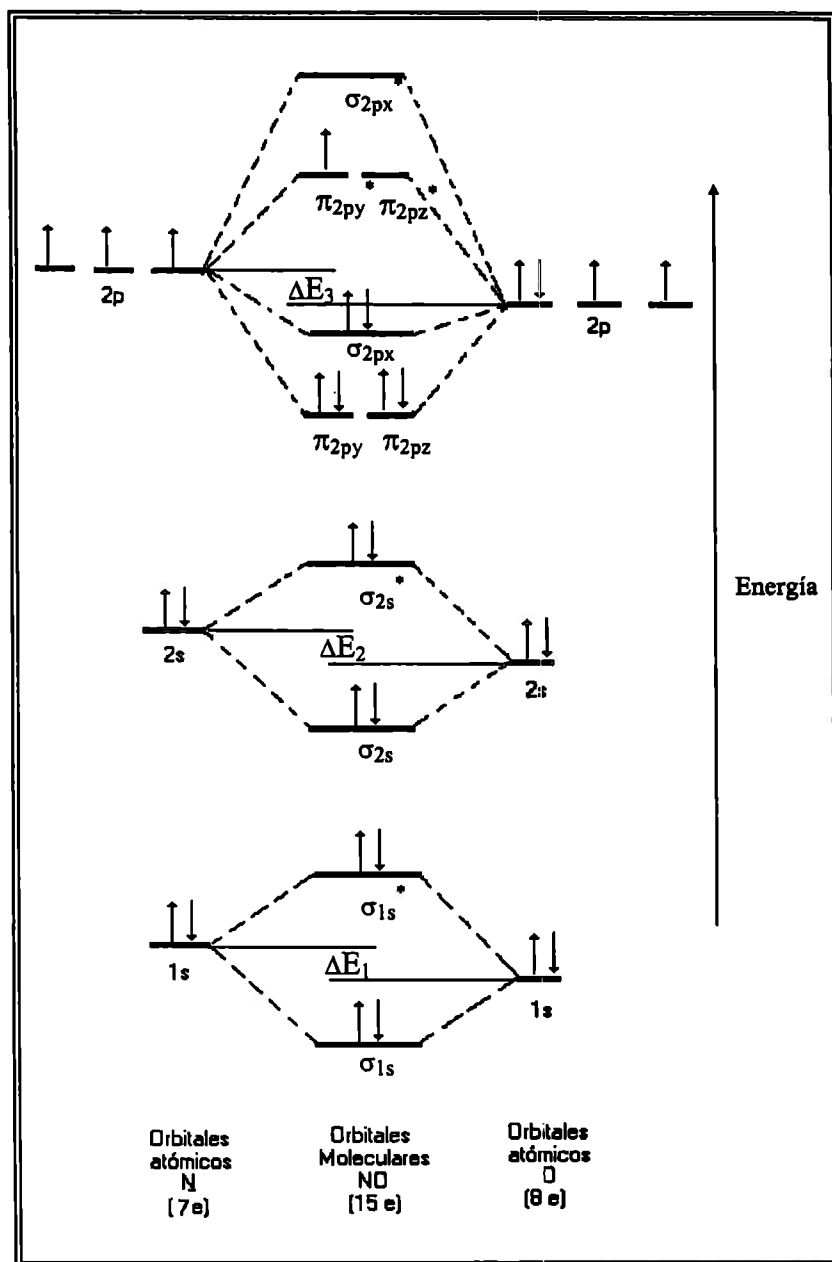


Figura 2.2.4- Diagrama de niveles de energía del NO [33].

### 2.3 Formación de la banda de conducción.

Cuando el número de orbitales que interactúan aumenta (interaccionan  $n$  orbitales atómicos), las energías de los OM resultantes se van comprimiendo hasta que el número de OA es tan grande que los OM forman aparentemente una banda sólida de muchos niveles muy juntos. Por ejemplo,  $10^{23}$  orbitales 3s y 3p (que corresponden a un mol de sodio) generarán  $10^{23}$  OM, la

energía que separa los OM enlazantes de los antienlazantes disminuye, ya que entre más cercanos se encuentren los OA es más fuerte la interacción entre ellos. Los orbitales 3s y 3p tienen energías similares por lo que ambas bandas de OM pueden solaparse y los electrones moverse libremente entre la banda 3s y la banda 3p, por lo que se llama “banda de conducción”. Esta movilidad electrónica da capacidad a muchos metales de conducir corriente y calor en estado sólido, ver figura 2.3.1 [33].

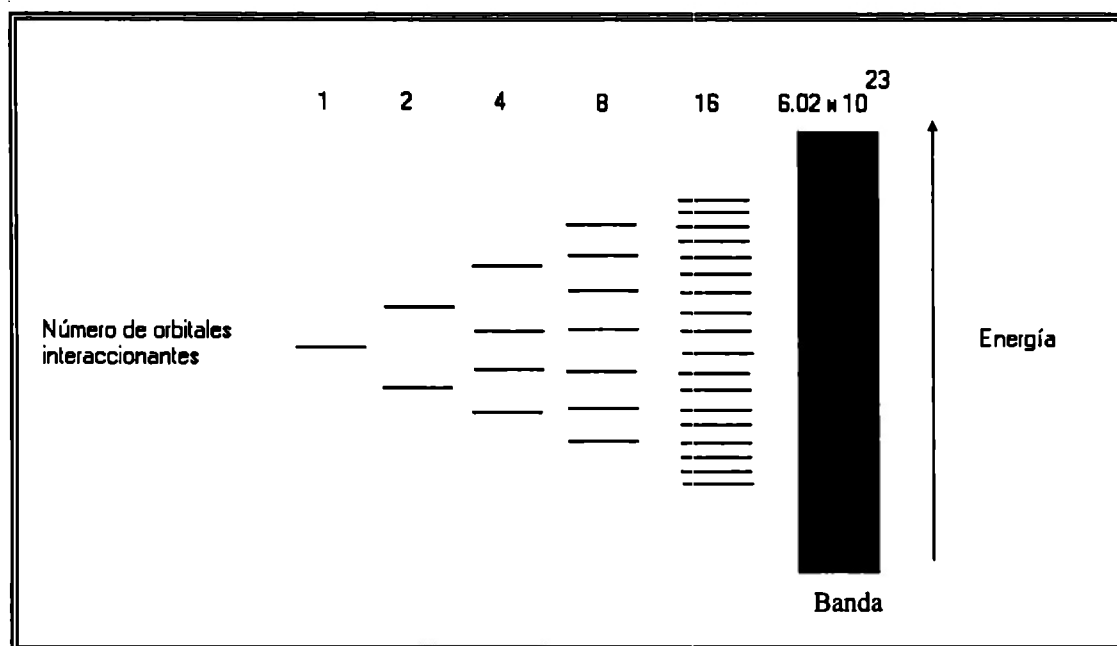


Figura 2.3.1- Interacción entre orbitales para formar una banda de conducción [33].

Los electrones de valencia de una molécula que se encuentran en el orbital molecular más alto ocupado (OMAO) son los más móviles durante la reacción. Al solapar el orbital OMAO al orbital molecular inferior vacío (OMIV) de otra molécula, interaccionan para formar bandas de conducción intermoleculares [33,35]. Ver figura 2.3.2 de la representación de la formación de bandas de energía a partir del solapamiento de  $n$  moléculas radicalarias, en donde  $E_F$  es el nivel de Fermi [1].

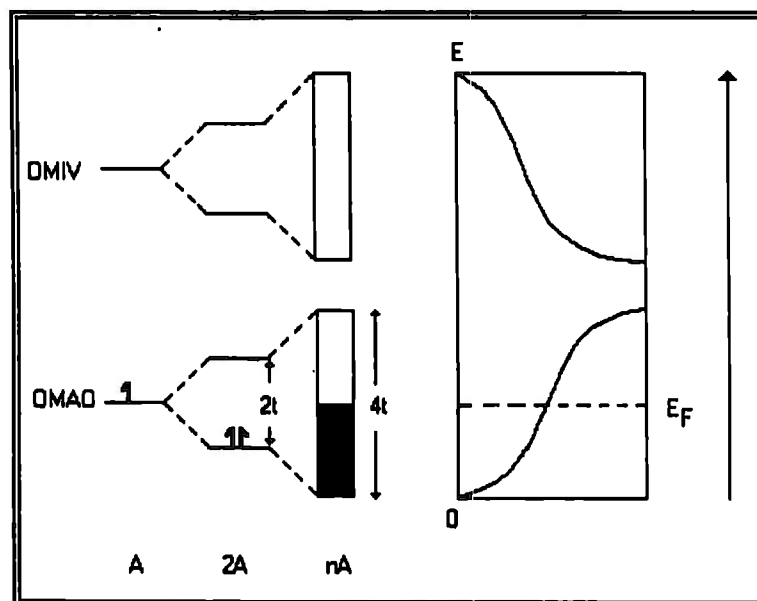


Figura 2.3.2- Representación de la formación de bandas de energía [1].

## 2.4 Teoría de bandas.

En los conductores metálicos las cargas eléctricas se mueven con libertad a través del material ya que los portadores de carga son los electrones libres. Los materiales aislantes carecen de esta propiedad. Cuando los átomos aislados se combinan para formar un sólido metálico, los electrones externos del átomo no permanecen unidos a dichos átomos, sino que adquieren libertad para moverse a través del volumen completo del sólido. Los materiales semiconductores tienen características intermedias entre los conductores y los aislantes. En los sólidos las energías de los electrones están restringidas a valores comprendidos en bandas<sup>1</sup> de energía. En los materiales aislantes, los no metales y semiconductores a temperatura ambiente las bandas parcialmente llenas están separadas de las bandas de conducción por “zonas prohibidas” que representan un salto de energía grande. Cada nivel (valor) de energía puede aceptar dos electrones y éstos no pueden aumentar su energía a menos que existan niveles vacíos a mayores energías hacia los cuales se puedan mover.

<sup>1</sup> Interacción de un gran número de orbitales atómicos que semejan formar una banda sólida de orbitales moleculares.

La teoría de bandas se ilustra en la figura 2.4.1, en un material conductor (metal) la banda de valencia se encuentra parcialmente llena, de tal manera que los electrones se pueden mover con facilidad a niveles vacíos superiores (banda de conducción) y con ello viajar a través del sólido, si se eleva bastante la temperatura de un conductor disminuye su capacidad para conducir la corriente eléctrica ya que al vibrar más rápidamente los electrones se colisionan entre sí desviándose de la banda de conducción hasta el intervalo prohibido, oponiendo más resistencia a los electrones de la corriente. En un material semiconductor la banda de valencia está totalmente ocupada pero la separación energética de la banda de conducción es tan pequeña que los electrones pueden “brincar” con facilidad a los niveles vacíos de ésta, al aumentar moderadamente la temperatura de un semiconductor se proporciona energía suficiente para que electrones puedan moverse hasta la banda de conducción e incrementar la conductividad. Un material aislante presenta la banda de conducción totalmente ocupada pero la separación energética a la banda de conducción es demasiado grande para permitir que un número apreciable de electrones de la banda de valencia sobrepase tal separación energética [33,36].

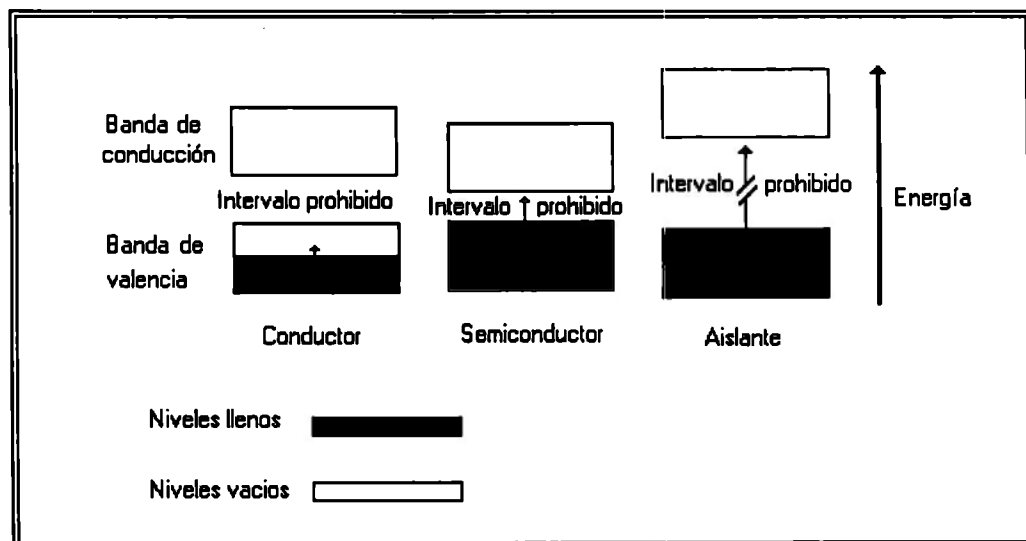


Figura 2.4.1 – Teoría de bandas [36].

Por otro lado, si se desea conseguir un metal o un conductor orgánico el punto de partida debe ser el modelo de bandas que se aplica a los metales clásicos. La primera diferencia importante entre estas dos especies es la elevada anisotropía que presenta el conductor orgánico y el valor absoluto de la conductividad a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ): en los metales clásicos como el cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au),  $\sigma_{RT}$  es del orden de  $10^5$  a  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$ , mientras que en los metales orgánicos  $\sigma_{RT}$  es menor de  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$ . Las condiciones básicas para que en cualquier material tenga lugar el transporte electrónico son la formación de bandas de energía y la ocupación parcial de las bandas en que se encuentra el nivel de Fermi [18].

Las moléculas que forman un sólido conductor deben tener orbitales  $\pi$  situados de tal forma que puedan interactuar en el sólido y formar bandas de energía, además de poder ceder o aceptar electrones con un costo energético bajo. A partir del solapamiento de las bandas llamadas OMAO y OMIV de ( $n$ ) moléculas radicalarias, se genera una banda parcialmente ocupada y radicales estables lo que provoca la conductividad eléctrica. El ancho de banda ( $W$ ) de las bandas formadas deben ser lo mayor posible ya que la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) es directamente proporcional a la movilidad ( $\mu$ ) de los portadores de carga ( $e$ ) y es mayor cuanto más ancha sea la banda [1].

$$\sigma = ne^2\mu \quad (2.1)$$

En la figura 2.4.2 se muestran dos cationes de capa cerrada en el orbital OMIV y un tercer nivel más bajo lateralmente desplazado, al introducir la tercera molécula de capa cerrada, la molécula permite interacciones limitadas; la más importante de ellas es entre el anillo OMAO del anillo neutral y el OMIV del dicatión<sup>1</sup> dimérico  $[\text{BSe}]_3^{2+}$  [16].

<sup>1</sup> Dicatión. La estructura interna del radical catión está conformada de dos capas oxidadas.

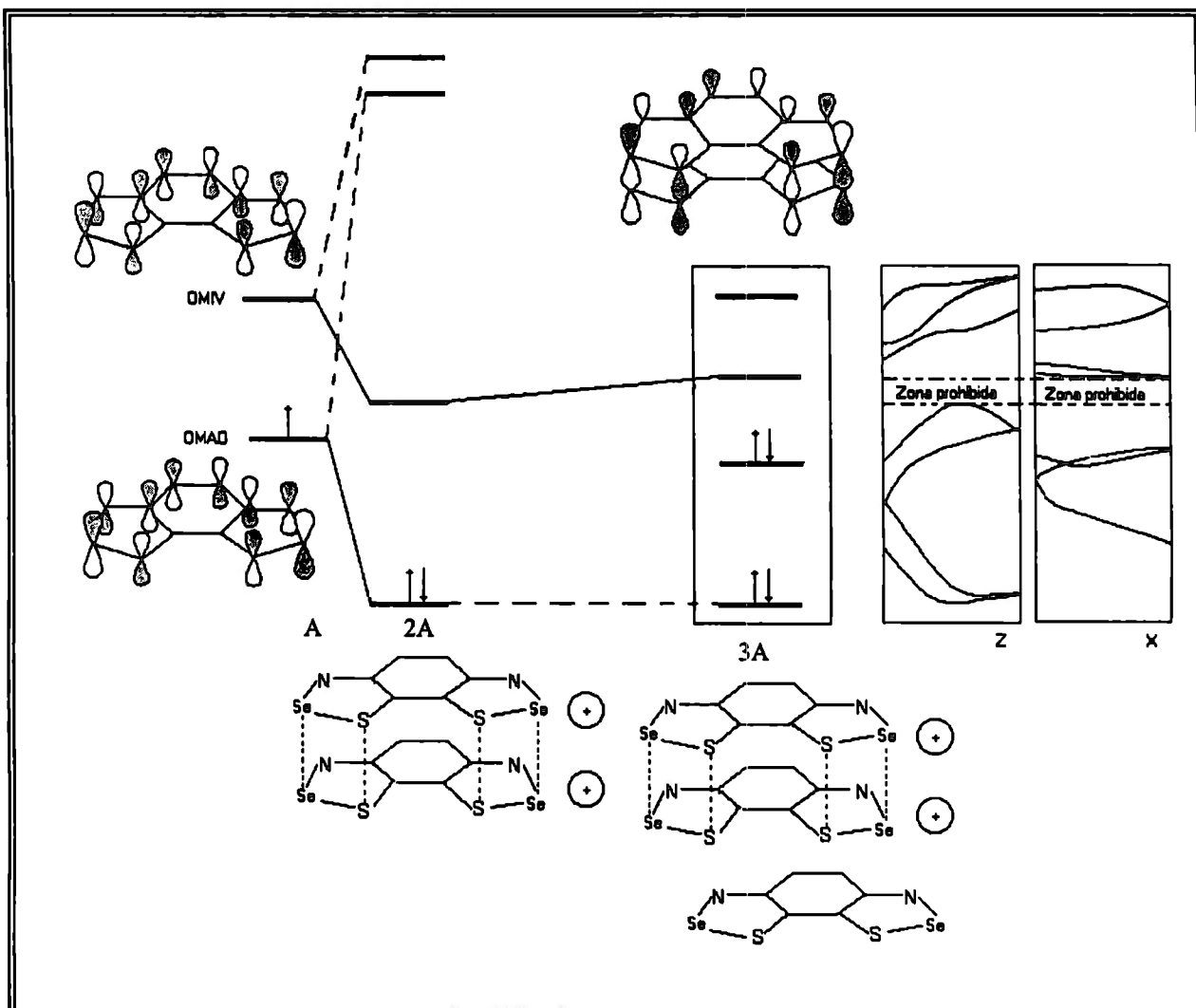


Figura 2.4.2 – Estructura electrónica y de bandas bidimensional del [BSe]<sub>3</sub><sup>2+</sup> [16].

## 2.5 Conductividad eléctrica.

Para alcanzar la conductividad eléctrica en un sólido molecular formado por una o dos especies de capa abierta son necesarias las siguientes condiciones descritas anteriormente [18].

- a) Apilamientos segregados (separados)
- b) Transferencia parcial de carga ( $\delta$ )
- c) Moléculas planas
- d) Anisotropía

Para determinar si el sólido obtenido es un metal orgánico se debe medir su conductividad  $\sigma$  en función de la temperatura. En los metales conductores  $\sigma$  es inversamente proporcional a la temperatura, comportamiento también encontrado en las sales radicales conductoras [10].

$$\sigma = f(1/T) \quad (2.2)$$

Por otra parte, un semiconductor presenta un comportamiento inverso:  $\sigma$  disminuye al disminuir la temperatura, la dependencia de la conductividad con la temperatura sigue una ecuación de tipo Arrhenius [10].

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_n/KT) \quad (2.3)$$

Donde  $E_n$  es la energía de activación del semiconductor.

Si el compuesto se comporta como un metal, la conductividad aumentará al disminuir la temperatura hasta llegar a la denominada temperatura de transición, a partir de este punto el compuesto se puede comportar como material aislante o bien superconductor. Los estudios de conductividad pueden realizarse sobre monocristales o policristales ya que la conductividad disminuye debido a los defectos entre granos. El valor de  $\sigma$  a temperatura ambiente predice el

comportamiento eléctrico de una muestra de material molecular, cuando  $\sigma < 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  es un aislante, cuando  $10^{-10} < \sigma < 10^0 \text{ Scm}^{-1}$  es un semiconductor y cuando  $\sigma > 10^0 \text{ Scm}^{-1}$  es un metal [10]. Para que los materiales moleculares presenten conductividad eléctrica éstos deben ser sales de valencia mixta y su estructura cristalina la adecuada, para obtener un solapamiento continuo de los orbitales. Los conductores orgánicos pueden ser descritos como metales con menor densidad y menor movilidad de portadores de carga que los metales clásicos [1]. 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 pueden ser aislantes, semiconductores, metálicos o superconductores [1].

Los metales clásicos son tridimensionales lo que provoca que a bajas temperaturas se produzcan transiciones de conductor a semiconductor o a aislante, debido a que son inestables frente a transiciones estructurales a bajas temperaturas (distorsión de Peierls). Esta distorsión estructural provoca el desdoblamiento de la banda semiocupada en dos: una completamente llena y la otra vacía. El metal al presentar este cambio energético, pierde su apilamiento regular y tiende a formar dímeros y trímeros [1].

En los metales sintéticos u orgánicos, la manera de evitar estas distorsiones consiste en partir de moléculas capaces de interactuar en el sólido mediante el solapamiento de orbitales en más de una dirección, con lo que se forman estructuras en las que interactúan los apilamientos vecinos a través de átomos externos a las moléculas obteniéndose estructuras de bandas bidimensionales. Esto permite que en muchas sales se suprima la inestabilidad metal-aislante y se produzca a temperaturas bajas la transición hacia la superconductividad. El comportamiento eléctrico de los materiales moleculares puede ser muy diverso: desde materiales aislantes (conductividad mayor a  $10^{10} \text{ Scm}^{-1}$ ) hasta superconductores (conductividad menor a  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ) con  $T_c$  mayor a 12 K, pasando por comportamientos semiconductores y metálicos [1,31]. En las



sales radicales con donadores de tipo TTF se observa un comportamiento semiconductor, esto se debe a que las interacciones intermoleculares son débiles (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno). Las bandas de valencia y de conducción son muy estrechas y su diferencia de energía es menor que en los semiconductores clásicos [1].

La mayor parte de los materiales moleculares sufren transiciones metal-semiconductor, metal-aislante, semiconductor-aislante o metal-superconductor al descender la temperatura [1]. Estos comportamientos hacen que el estudio de las propiedades eléctricas en función de la temperatura sea muy importante en la caracterización de un metal orgánico. Este fenómeno es responsable de la transición metal-aislante que presenta el TTF-TCNQ a 50 K, ver figura 2.5.1 [37].

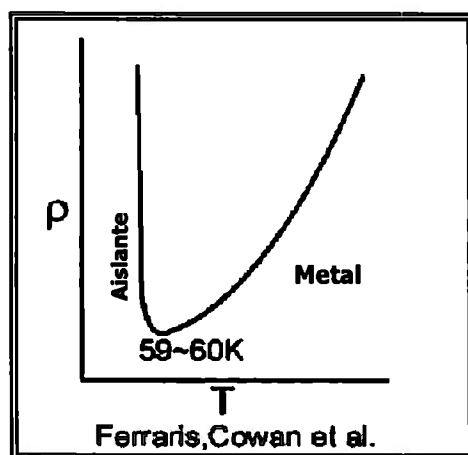


Figura 2.5.1- Temperatura contra conductividad del TTF-TCNQ [37].

Las principales diferencias entre los conductores orgánicos y los metales clásicos son la elevada anisotropía y el valor absoluto de la conductividad a temperatura ambiente que presenta el conductor orgánico. En la tabla 2.1.1 se presentan de manera general las diferencias entre ambas especies.

Tabla 2.1.1 -Tabla comparativa entre materiales conductores orgánicos y otros conductores [18].

COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES CONDUCTORES ORGÁNICOS Y OTROS CONDUCTORES		
Característica	Materiales Conductores Orgánicos/ Metales Sintéticos	Materiales Conductores /Metales Comunes
Estructura electrónica	Plana. Unidimensional Bidimensional	Tridimensional
Densidad	1.5- 2.0 g/cm <sup>3</sup>	Intervalo dependiente del material
Anisotropía	Elevada	No presenta
Valor absoluto de conductividad a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ )	$\sigma_{RT} < 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$	$\sigma_{RT} = 10^5 - 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$
Bandas de valencia y conducción	Muy Estrechas	Más anchas
Diferencia de energía	Menor 100 meV	No hay valores concretos
Densidad de portadores de carga $e^-$	Menor, uno por molécula orgánica	Mayor, Un por átomo metálico
Tiempo de relajación	Menor movilidad	Mayor
Poder Termoeléctrico	Mucho mayor >>87 microvolts/K inversamente proporcional a T	Muy pequeño <<87 microvolts/K directamente proporcional a la T

## 2.6 Síntesis de materiales moleculares.

En los últimos 30 años el uso de la electroquímica como una herramienta en la síntesis de compuestos orgánicos se ha incrementado marcadamente a escala de laboratorio empleando las técnicas de celdas-H standard. Los métodos electroquímicos son empleados para la síntesis de productos en multietapas como compuestos intermediarios o compuestos de inicio de reacción teniendo como parte fundamental de la síntesis, el diseño de materiales moleculares con características y propiedades eléctricas de conductividad y superconductividad especiales [38,39].

En el proceso de síntesis hay dos fases identificadas [1]:

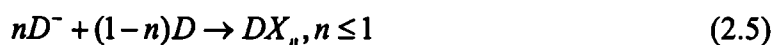
### 1.- Síntesis de donadores y/o aceptores adecuados.

Formación del ión radical orgánico (catiónico o aniónico) a partir de la molécula neutra.



### 2.- Formación del sólido molecular.

Cristalización de la sal que se forma entre el ión orgánico y el contraión deseado. En este proceso de cristalización es importante que intervengan moléculas neutras para dar lugar a sales de valencia mixta [1].



## 2.7 Caracterización química y estructural de los materiales moleculares.

Para estudiar las propiedades eléctricas y estructurales de los materiales moleculares es necesario conseguir inicialmente el donador y aceptor electrónicos adecuados y a partir del estudio de sus comportamientos redox, determinar si son capaces de formar los iones radicales en el sólido molecular. La VC indica si la electroafinidad es suficientemente alta en los aceptores y la energía de ionización suficientemente baja en los donadores para que puedan originar fácilmente los iones radicales y si éstos, una vez generados, serán suficientemente estables para cristalizar. La caracterización posterior de los materiales moleculares sintetizados implica la determinación de un gran número de técnicas, a continuación se mencionan algunas de ellas [10].

### 1.- Voltametría cíclica (VC)

La voltametría cíclica es una herramienta importante para la obtención de los respectivos potenciales de oxidación/reducción de una reacción de media celda cuando las especies oxidadas y reducidas son estables a un tiempo dado. Esta técnica consiste en la variación de intensidad de corriente en un electrodo estacionario pequeño (colocado en disolución) provocada por una señal de potencial. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión del barrido se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controladas por difusión<sup>1</sup> de una o más especies del compuesto. Dependiendo de la composición de la muestra la dirección del barrido inicial puede ser positiva o negativa: un barrido en dirección de potenciales negativos o positivos se denomina barrido de avance, mientras que uno en la dirección opuesta se le llama barrido inverso [40,41].

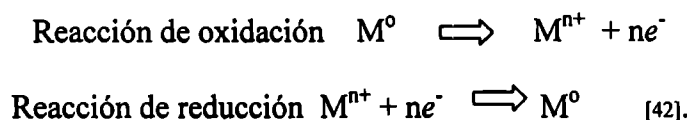
Con los picos de los potenciales estándar de oxidación y reducción se determina la diferencia de potenciales redox entre aceptores y donadores para posteriormente analizar la compatibilidad y probabilidad de formación de materiales moleculares. El método voltamétrico de análisis está basado en las curvas corriente-voltaje que se originan en un microelectrodo cuando la etapa determinante de la velocidad en una reacción electroquímica es la difusión<sup>1</sup>. La obtención de las curvas corriente-voltaje en condiciones de transferencia de masa con control de difusión en un electrodo estacionario, se hace al variar las velocidades de barrido que van desde unos cuantos milivolts por segundo hasta cientos de volts por segundo. El barrido regresa a la misma velocidad y permite registrar un voltamograma completo con formas de ondas catódica y anódica una encima de la otra. Se requieren 45 minutos para estabilizar el sistema y registrar el voltamograma completo. Esta técnica produce información sobre la irreversibilidad de las reacciones y también constituye un medio muy rápido de análisis de sistemas adecuados. El

<sup>1</sup> Difusión. Movimiento de transferencia de masa a velocidades lentas.

método es especialmente valioso para la investigación de reacciones en etapas, y en muchos casos es posible estudiar los reactivos intermedios. Al variar la velocidad de barrido, se pueden estudiar sistemas que exhiben un amplio intervalo de constantes de velocidad y especies transitorias con vidas medias del orden de milisegundos [40,41].

El funcionamiento de una celda electrolítica produce un flujo de electrones, de tal manera que el número de electrones generados en el proceso de oxidación tiene que ser igual al número de electrones consumidos en el proceso de reducción. A la capacidad intrínseca de aceptar electrones al equilibrio se le asigna un valor numérico denominado potencial estándar de reducción ( $E^{\circ}$ ). Las especies de la media celda que generan un mayor valor de potencial de reducción se les denomina el agente oxidante y las especies de la media celda con menor valor de potencial de reducción es llamado agente reductor. La fuerza motriz de la circulación de la corriente en la celda de electrosíntesis es la diferencia algebraica entre los dos potenciales de reducción y es numéricamente igual al voltaje de la celda. El voltaje de una celda depende de las sustancias químicas que intervienen en la reacción, sus concentraciones y la temperatura [41].

En la VC prevalece el gradiente de concentración típico a potenciales más positivos que el de reducción. Sin embargo, una vez que se ha rebasado este punto, la velocidad de variación del potencial es demasiado rápida para que los procesos difusionales mantengan el equilibrio con la masa de solución, ya que se consume cada vez más material y la capa de difusión penetra en mayor medida en la solución. Durante el curso de la variación catódica del potencial, la forma reducida se difundirá en la masa de la solución, el potencial se lleva nuevamente al valor inicial a una velocidad tal, que parte de la forma reducida todavía está presente en la superficie del electrodo y participa en un proceso de oxidación para regresar a la forma del par presente inicialmente en la solución.



Para efectuar un análisis cualitativo con VC, se observaron características de la sustancia electroactiva como: señal de potencial, pendiente de la onda y reversibilidad .

### **Partes que componen el sistema de voltametría cíclica:**

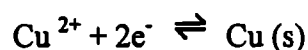
**Los electrodos empleados para realizar las mediciones son:**

#### **Electrodo de trabajo o indicador.**

La información de un electrodo anódico se deduce de la medida de la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de la polarización total de concentración en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador o de trabajo. Un electrodo de trabajo ideal responde de forma rápida y reproducible a los cambios de actividad del agente oxidante. Hay dos tipos de electrodos indicadores: a) metálicos y b) de membrana [41].

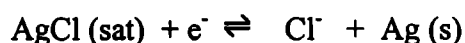
Se pueden distinguir cuatro tipos de electrodos indicadores metálicos:

- ❖ **Electrodos de primera clase.** Están en equilibrio directo con el catión que deriva del electrodo metálico. Interviene una única reacción. Por ejemplo para un electrodo de trabajo de cobre (Cu) se tiene:

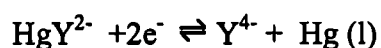


Dentro de las desventajas que presentan los electrodos de primera clase se encuentran su poca selectividad ya que responden no sólo a sus propios cationes sino también a otros cationes más fácilmente reducibles. Los electrodos de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  y  $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$  se disuelven en presencia de ácidos por lo que utilizan en soluciones neutras, los electrodos de  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}/\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  se oxidan fácilmente por lo que requieren medios inertes y/o en disoluciones deaireadas y finalmente los de  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}/\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$  no proporcionan potenciales reproducibles, por lo que este tipo de electrodos no son muy utilizados [41].

- ❖ **Electrodos de segunda clase.** El electrodo de metal responde a la actividad del anión con el que forma un precipitado o un ión complejo estable. La plata es un electrodo de segunda clase para los haluros y aniones pseudohaluros. Para preparar este electrodo capaz de determinar el ión cloruro se coloca un alambre de plata puro como ánodo en una celda electrolítica que contenga cloruro de potasio (KCl). El alambre quedará cubierto con un depósito adherido de cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ) que rápidamente se equilibrará con la capa superficial de disolución del electrolito anión adyacente al electrodo de plata ( $\text{Ag}$ ) en la que esté sumergido. La semireacción se escribe como:



Un electrodo importante de segunda clase para medir la actividad del anión  $\text{Y}^{4-}$  del ácido etiléndiaminotetraacético (EDTA) se basa en la respuesta de un electrodo de mercurio ( $\text{Hg}$ ) en presencia de una pequeña concentración del complejo estable del EDTA con  $\text{Hg(II)}$ . El EDTA formulado  $\text{H}_4\text{Y}$  es un agente complejante muy utilizado como valorador para la determinación de muchos cationes. La semireacción para el proceso del electrodo se escribe como:



❖ **Electrodos de tercera clase.** El electrodo metálico responde a un catión diferente en ciertas circunstancias. Como ejemplo se tiene un electrodo de mercurio utilizado para la determinación de disoluciones que contienen calcio. Se introduce en la disolución una pequeña concentración del complejo EDTA con Hg (II) y con el calcio se establece un nuevo equilibrio, de esta manera se transforma el electrodo de mercurio en uno de tercera clase para el ión calcio [41,42].

❖ **Indicadores redox metálicos.** Los electrodos construidos con platino, oro, paladio u otros metales inertes sirven frecuentemente como electrodos indicadores para sistemas de oxidación-reducción. En estas aplicaciones, el electrodo inerte actúa como una fuente o sumidero de los electrones transferidos desde un sistema redox presente en la disolución.

Como desventajas de este tipo de electrodos se tienen que los procesos de transferencia de electrones en los electrodos inertes no presentan potenciales reproducibles, ya que el proceso de transferencia de electrones es lento y, por tanto, no reversible en la superficie del electrodo, en consecuencia no responden de manera predecible a muchas de las semireacciones encontradas en la tabla de potenciales de electrodo [41,42].

❖ Los electrodos indicadores de membrana permiten la determinación rápida y selectiva de numerosos cationes y aniones por medidas potenciométricas directas. Su respuesta se registra normalmente como una función de  $p^1$ , tal como pH, pCa o pNO<sub>3</sub> [41,42].

<sup>1</sup> Función p. Los resultados de las medidas potenciométricas se expresan normalmente en términos de la función p, que es un parámetro logarítmico directamente proporcional al potencial medido. La función p proporciona una medida de la actividad en forma de un número adecuado, pequeño y positivo. Ejem. Para una disolución con valor de la actividad iónica del ión Ca =  $2.00 \times 10^{-6}$  M;  $pCa = \log (2.00 \times 10^{-6}) = 5,699$ .



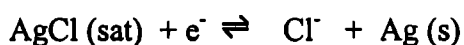
**Electrodos de referencia:**

Se llama “electrodo de referencia” a aquel electrodo cuyo potencial de semi-celda es conocido, constante y completamente insensible a la composición de la disolución en estudio. El electrodo de referencia ideal presenta las siguientes características: reversibilidad, presenta su potencial constante en el tiempo y retorna a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas, y presenta poca histéresis con ciclos de temperatura. Entre los electrodos de referencia más comunes se citan los siguientes [40,41].

**a) Electrodo de (Ag/AgCl).**

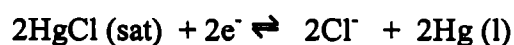
El electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) es uno de los electrodos de referencia más sencillo de construir y su facilidad para controlar las actividades de los reactantes y preparación de su superficie lo hace uno de los más comunes, sustituyen normalmente al electrodo de gas hidrógeno.

Este electrodo se puede fabricar mediante la aplicación de un potencial oxidante a un alambre de plata (Ag) sumergido en una disolución diluida de ácido clorhídrico (HCl). Se forma una delgada capa de cloruro de plata (AgCl) que se adhiere fuertemente al alambre. El alambre se introduce a continuación en una disolución saturada de cloruro de potasio (KCl). Un puente salino conecta la disolución de cloruro de potasio (KCl) al sistema electródico en estudio. El potencial de este electrodo es de alrededor de 0.2 V positivo con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. La semireacción del electrodo es:



**b) Electrodo de calomelanos saturado (ECS).**

Otro electrodo de referencia ampliamente utilizado es el electrodo de calomelanos saturado (ECS), que consiste de un contenedor con mercurio en contacto con una disolución saturada de cloruro de mercurio (HgCl) (calomelanos) y de cloruro de potasio (KCl). Un alambre de platino sumergido en el mercurio proporciona el contacto eléctrico para el otro conductor y un puente salino hasta el segundo electrolito completa el circuito. El potencial de esta referencia es de alrededor de 0.24 V positivo [41,42]. La reacción del electrodo es:

**Electrolito de soporte.**

El electrolito de soporte es una sustancia inerte de alta concentración que repele la atracción o repulsión del ión del compuesto al electrodo cargado. La superficie del electrodo puede cargarse negativamente o positivamente dependiendo del potencial aplicado, y esta superficie de carga puede repeler o atraer la difusión del ión a la superficie del electrodo, que puede a su vez causar un incremento o decremento en la corriente limitante (llamada corriente de migración) misma que es prevenida al adicionar una concentración alta de por lo menos 0.1M de un electrolito de soporte inerte [41].

Los resultados de la voltametría se registran en los llamados voltamogramas, los cuales se generan a partir de un barrido de polarización, donde se grafica la corriente contra el potencial aplicado. Esta representación indica el comportamiento de transferencia de electrones durante una sucesión de reacciones de oxido-reducción a lo largo de todo el espectro electroquímico, ya sea en la parte anódica como en la región catódica [43].

El voltamograma se empieza a generar al medir el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), seguido de una polarización catódica y una polarización anódica. Después de atravesar la región de potenciales de pasivación de la zona anódica, la dirección del barrido es invertido hasta llegar al punto inicial de partida. Este proceso suele repetirse por un cierto número de ciclos para verificar reproducibilidad, aunque en muchos casos los ciclos sucesivos son parecidos al inicial, los cambios que suelen aparecer en cada barrido cíclico sirven para obtener información acerca de los mecanismos de oxido-reducción. A medida que se hace el barrido del potencial en dirección negativa, la corriente se incrementa hasta un máximo para después caer en forma regular. La corriente depende de dos etapas durante todo el proceso, a) el transporte de especies activas del seno de la solución hasta la superficie y b) la reacción de transferencia de electrones. La velocidad de transferencia de electrones para un proceso de reducción es función del potencial [43].

## **2.- Técnicas ópticas de espectroscopia infrarroja.**

Las principales aplicaciones de la detección espectroscopia IR son el análisis cualitativo y la determinación estructural e identificación de especies orgánicas, inorgánicas y organometálicas, basadas en las medidas de absorción [10]. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en la espectroscopía IR de especies moleculares se explican como el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros, lo que origina un campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula tiene lugar una transferencia neta de energía que es responsable del proceso de absorción. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula

y provocar cambios en la amplitud de la vibración molecular. Las aplicaciones analíticas del comportamiento de absorción de las sustancias pueden clasificarse como cualitativas o cuantitativas. Las aplicaciones cualitativas dependen del hecho de que una cierta especie molecular sólo absorbe luz en regiones específicas del espectro y en grados variables característicos de dicha especie en particular [10,41]. A este resultado se le llama espectro de absorción de la especie molecular y es su “huella dactilar” para propósitos de identificación. Existen tres tipos de instrumentos para medir la absorción de espectroscopía IR [40,41]:

❖ **Espectrofotómetros dispersivos de red utilizados para el análisis cualitativo.**

Son instrumentos con doble haz y registrador que utilizan redes de reflexión para la dispersión de la radiación e incorporan un cortador de baja frecuencia que discrimina señales de radiación ajenas al sistema. Un haz pasa por el compartimiento de la muestra y el otro por la zona de referencia, el atenuador y el cortador. Después de la dispersión en la red, los haces alternos llegan al detector y se convierten en una señal eléctrica que se amplifica y pasa al rectificador sincrónico [40,41].

❖ **Instrumentos múltiples basados en la transformada de Fourier para medidas cualitativas y cuantitativas.**

Son por lo general instrumentos de un solo haz que presentan un aumento del cociente señal/ruido, lo cual los hace eficientes para muestras de tamaño muy pequeño y/o barridos rápidos para la determinación de la transmitancia o absorbancia [40,41].

La transmitancia  $T$  se define como la relación entre la intensidad (o poder de radiación) de la radiación no absorbida (con respecto a la muestra testigo)  $I$  y de la radiación incidente  $I_0$  de esta forma se tiene:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

La absorbancia  $A$  es el logaritmo decimal del recíproco de la transmitancia:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

❖ **Fotómetros no dispersivos para la determinación cuantitativa de especies orgánicas.**

Este aparato puede adaptarse para la medición de la absorbancia de una mezcla de varios componentes sólidos, líquidos o gaseosos a diferentes longitudes de onda permitiendo calcular la concentración de cada uno de los componentes [40].

Los materiales moleculares conductores muestran una absorbancia "A" de  $2500-3000\text{cm}^{-1}$  correspondiente a transiciones electrónicas intermoleculares de transferencia de carga entre moléculas con carga y moléculas neutras, con un grado de ionicidad intermedio que constituye una prueba irrefutable de un estado de valencia mixta en los radicales (condición imprescindible para la formación de un conductor metálico) [44]. Las bandas en la región  $2850-3000\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces  $-\text{CH}_2-$  de donadores como el ET [45]. La zona que resulta más interesante es la región entre  $1600-1000\text{cm}^{-1}$ , en donde aparecen las principales bandas del donador TTF [18].

### 3.- Microscopía electrónica de barrido.

La técnica conocida como microscopía electrónica de barrido (MEB) o *scanning electron microscopy* (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada por su

superioridad en resolución con respecto a la microscopía óptica convencional. Se fundamenta en el uso de un haz de electrones de alta energía que viaja a través de lentes magnéticas hasta incidir sobre una muestra, formando imágenes bidimensionales por la emisión de electrones secundarios de la superficie. Un detector realiza el conteo de estos electrones y manda la señal a un amplificador conformando la imagen final. El enfoque es profundo y se lleva a cabo por medio de anillos que mueven el haz de electrones línea por línea hasta lograr una imagen detallada de la superficie de la muestra. Es posible enfocar amplias áreas con alta resolución. Las muestras deben permitir la conducción eléctrica para poder efectuar el análisis; en caso contrario, deberán revestirse con una delgada capa de oro o un metal semitransparente [41].

#### **4.- Espectroscopia de energía dispersiva.**

La espectroscopia de energía dispersiva (EED) o *energy dispersive spectroscopy* (EDS por sus siglas en inglés) es una herramienta eficaz para la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en una muestra. El dispositivo para análisis EED consiste de un dispositivo detector de rayos X que se encuentra acoplado a un sistema MEB. Su operación se fundamenta en que mientras se efectúa el bombardeo de electrones hacia la muestra, se liberan electrones de la superficie de la muestra dejando espacios vacantes. Los espacios vacantes son llenados por electrones de un nivel superior de energía, por lo que se emiten rayos X para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones. Cada elemento químico cuenta con una medida de energía de rayos X característica, por lo que se puede obtener un espectro que proporciona información sobre la composición de la muestra [41].

### **5.- Cromatografía en capa delgada.**

Los métodos de cromatografía en plano incluyen la cromatografía en capa delgada, la cromatografía en papel y la electrocromatografía. En todos los casos se emplea una capa plana y delgada de un material que a la vez es el soporte, o bien que recubre una superficie de vidrio, plástico o metálica [40]. La característica que distingue a la cromatografía de la mayor parte de los métodos de separación es el contacto de dos fases mutuamente inmiscibles, siendo una de ellas estacionaria y la otra móvil. Las separaciones en capa delgada características se realizan en placas de plástico que se recubren con una capa delgada (de 200 a 250  $\mu\text{m}$  de espesor) y adherente de partículas finamente divididas (tamaño nominal 20  $\mu\text{m}$ ); esta capa constituye la fase estacionaria. La fase móvil se mueve a través de la fase estacionaria por capilaridad. La muestra es transportada por la fase móvil a través de la fase estacionaria. Una vez que la muestra se pone en contacto con la fase móvil produce una serie de interacciones (particiones) repetitivas entre las fases, a medida que se desplaza por el sistema arrastrada por dicha fase móvil. Las interacciones se basan en la diferencia de propiedades físicas y químicas de los componentes de la muestra. Estas diferencias determinan la velocidad de migración de los componentes individuales bajo la influencia de la fase móvil que se desplaza a través de la placa. Los componentes separados emergen en orden creciente. El componente menos retardado es el primero en salir y el material más fuertemente retenido es el último. Se obtiene una separación cuando un componente se retarda lo suficiente para evitar la superposición con la zona de un soluto adyacente, a medida que los componentes de la muestra van emergiendo de la placa [40,41].

**Técnicas de medidas de transporte.**

Se determina el poder termoeléctrico y conductividad eléctrica en función de variables como la temperatura, presión manométrica, presencia de campo magnético (magnetorresistencia) y su orientación con respecto al cristal [10].

**Técnicas de medidas magnéticas.**

La espectroscopia de resonancia del espín electrónico en función de la temperatura y magnetización y la resonancia paramagnética electrónica (RPE) son medidas de susceptibilidad magnética estática y de magnetización [10].

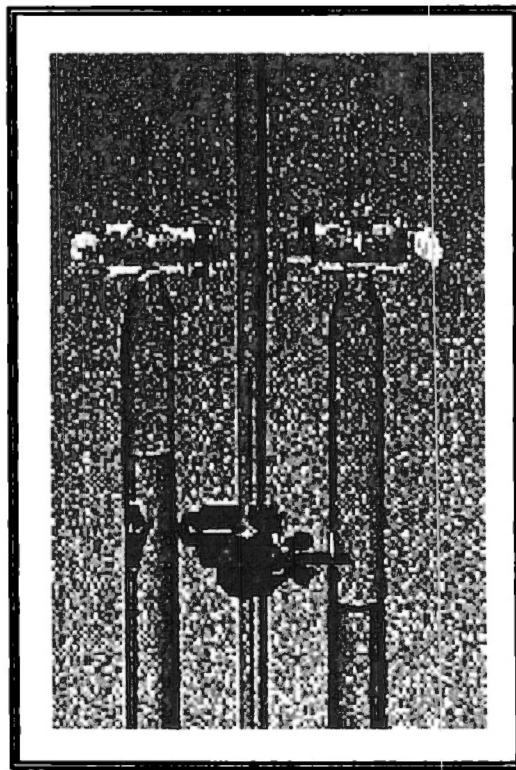
Las medidas de susceptibilidad magnética tanto en campo continuo como en campo alternativo dependen de la temperatura. En campo continuo muestran un descenso brusco y un cambio de signo de la susceptibilidad al pasar de la zona metálica a la diamagnética. La medida de susceptibilidad magnética en campo alternativo indica la temperatura de transición metal-superconductor  $T_c$  con la aparición de un máximo en la susceptibilidad fuera de fase y un punto de inflexión en la señal en fase. En los compuestos metálicos el comportamiento de la susceptibilidad del espín<sup>1</sup> puede ser muy diferente y a bajas temperaturas los efectos en la disminución de la longitud de penetración del campo magnético pueden provocar una disminución en la intensidad de la señal de susceptibilidad del espín como consecuencia del aumento de la conductividad eléctrica (efecto “piel”) [10].

<sup>1</sup> Susceptibilidad del espín. Los espines introducen una escala dependiente del intercambio en el acoplamiento de las densidades electrónicas de los espines derecho e izquierdo.



## **CAPÍTULO 3**

### **Método Experimental**



**Equipo de laboratorio para electrolisis del agua (fragmento).**

## 3.1 Electrosíntesis orgánica.

Comparando la electrosíntesis orgánica y la síntesis orgánica convencional pueden mencionarse las siguientes diferencias: reactivos radicales catión o anión difíciles de preparar químicamente pueden ser fácilmente producidos electroquímicamente. Los productos de electrosíntesis resultantes pueden ser únicos. Las reacciones electroquímicas comprenden reacciones de transferencia directa del ánodo hacia el cátodo; también se incluyen reacciones de transferencia indirecta del electrón usando especies redox. En la electrosíntesis se lleva a cabo un proceso de reducción en el cátodo con la afluencia de electrones hacia él, mientras que en el ánodo tiene lugar un proceso de oxidación que proporciona los electrones que salen de éste hacia el cátodo [46].

Las investigaciones concentradas en el uso de potenciales eléctricos para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción como una ruta alternativa más limpia y eficiente para muchos procesos electroquímicos pueden ser especialmente útiles, sobretodo para la producción química a pequeña escala, ya que las unidades electroquímicas pueden ser portátiles y permiten tratar productos en pequeñas cantidades y con cantidad reducida de subproductos [47].

### 3.1.1 Ventajas de la electrosíntesis [48].

- ❖ Amplio intervalo de reacciones de oxidación y reducción posibles.
- ❖ Menor requerimiento de energía.
- ❖ Eliminación o minimización de contaminación por subproductos.
- ❖ Simplificación del proceso de manera que las rutas químicas multietapas son simplificadas en una o dos etapas (se reduce el número de etapas).
- ❖ Menor necesidad de utilizar reactivos químicos como agentes reductores u oxidantes al utilizar electricidad para conducir una reacción. Esto elimina los peligros relacionados con el

manejo de estos materiales y reduce el costo asociado con la disposición de residuos peligrosos.

- ❖ Los métodos electroquímicos permiten precisar las condiciones de control de la reacción. Esto puede reducir la cantidad de desecho de reactivos y en algunos casos, resulta en la posibilidad de alcanzar muy altos niveles de pureza en el producto.

### 3.1.2 Desventajas de la electrosíntesis [48].

- ❖ Usualmente se requiere el uso de disolventes para disolver los reactivos y productos. El agua es el disolvente ideal pero en muchas ocasiones se requieren disolventes orgánicos o codisolventes.
- ❖ Los electrolitos de soporte transportan la corriente requerida.
- ❖ El sistema electrolito solvente/soporte puede ser demasiado costoso o fuente de contaminantes inaceptables si no se recupera o recicla.

## 3.2 Electrocrystalización.

La electrocrystalización consiste en la formación del ión radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contraión inorgánico [10]. El contraión determina las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del material molecular y puede ser una entidad simple monovalente como:  $I_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$  o una molécula compleja. Sus características como geometría, forma, volumen, carga y naturaleza magnética son importantes para entender las propiedades y estructura del sólido molecular [10].

En la oxidación el catión-radical formado debe ser cinética y termodinámicamente estable. Para ello se requiere obtener cationes radicales planos y muy estables termodinámicamente. La

molécula donadora para la formación del catión-radical debe poseer potencial de ionización bajo de lo contrario su catión sería inestable.

En el proceso electroquímico por medio del control del potencial y condiciones experimentales del sistema pueden generarse las condiciones necesarias para iniciar y controlar reacciones químicas. Usando una corriente eléctrica muy pequeña (entre 0.5 y 15  $\mu\text{A}$ ) el cambio químico es lento favoreciendo por un lado la coexistencia de moléculas neutras y cargadas durante el proceso de cristalización, así como el crecimiento del cristal [1].

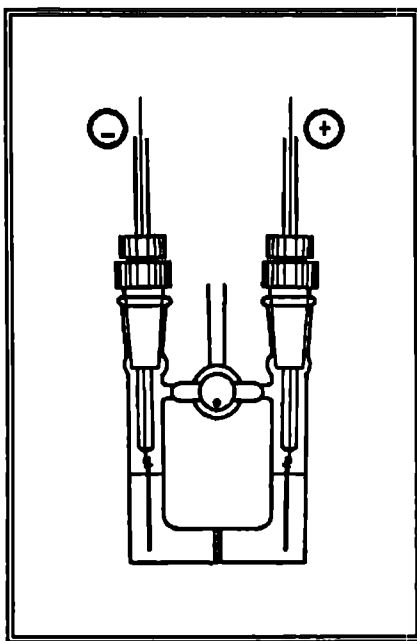
Para llevar a cabo este proceso de reacción empleando corriente eléctrica se requieren sistemas conformados por electrodos de platino, celdas electrolíticas, compuestos donadores y aceptores eléctricos. A continuación se describe cada uno de ellos.

### 3.3 Equipo y material empleado en la experimentación.

#### 3.3.1 Celdas electrolíticas.

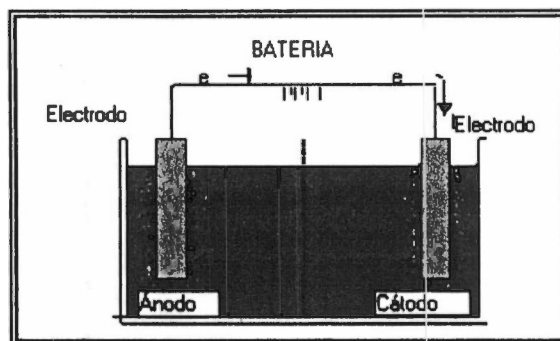
Para la preparación de materiales moleculares se utilizan celdas electrolíticas de electrosíntesis con dos electrodos de platino acopladas a una fuente de corriente directa de 0 a 15  $\mu\text{A}$ , con variaciones de 0.1  $\mu\text{A}$ . Las celdas electrolíticas son celdas electroquímicas que contienen ánodos con polaridad positiva y cátodos con polaridad negativa por donde se induce un flujo de corriente eléctrica, que mediante reacciones electroquímicas se producen sustancias cristalinas en los electrodos. Las celdas están compuestas de dos medias-celdas para reducción y oxidación con una solución electrolítica que contiene iones para transportar la corriente en la cual el reactante y producto son disueltos. La celda consta además de una placa porosa para separar los dos compartimientos, de manera que los líquidos de cada uno de los lados de la celda no se combinen. Las membranas o diafragmas porosos sirven para separar los procesos en el ánodo y

cátodo, ver figura 3.3.1. La celda tiene seis entradas: dos entradas para electrodos, dos más con tapones que funcionan como entradas a los compuestos y disolventes de partida y dos llaves utilizadas para regular la entrada o salida de flujos (ya sean líquidos o gaseosos, como el flujo de nitrógeno para retirar gases con la bomba y línea de vacío) que tienen la función de nivelar, purificar o ventilar.



*Figura. 3.3.1 -Celda de electrosíntesis .*

La celda es conectada a una fuente de poder de corriente directa (dc) rectificada a relativamente bajo voltaje. La polaridad positiva de la fuente de poder se conecta al electrodo cargado positivamente denominado “ánodo” y la polaridad negativa de la fuente de poder se conecta al electrodo cargado negativamente denominado “cátodo”. Idealmente, los electrodos deben estar espaciados tan cerca uno del otro como sea posible, pero sin tocarse, con el fin de eliminar posibles cortocircuitos y minimizar el voltaje de la celda [46]. Ver en la figura 3.3.2 el sistema de electrosíntesis.



*Figura. 3.3.2 -Sistema de electrosíntesis [46].*

### 3.3.2 Reactivos empleados.

Los reactivos empleados como compuestos de partida pueden obtenerse de fuentes comerciales o por síntesis convencional, según el sistema de donador-aceptor requerido para la síntesis de los materiales moleculares:

- ❖ Tetratrafalvaleno(TTF)
- ❖ FerratoIII pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ( $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ )
- ❖ 2,6 diaminoantraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ )
- ❖ 4-N,N-dialquilaminofenilmetano, cristal violeta ( $C_{25}H_{36}N_3Cl$ )
- ❖ Ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ )
- ❖ Cromato III trioxalato de potasio ( $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ )
- ❖ Clorobenceno (disolvente) ( $C_6H_5Cl$ )
- ❖ Nitrobenceno (disolvente) ( $C_6H_5NO_2$ )
- ❖ Dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ )
- ❖ p-Feniléndiamina ( $C_6H_4(NH_2)_2$ )
- ❖ Cloruro de potasio (KCl)

- ❖ Carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ )
- ❖ Tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ )
- ❖ Agua destilada ( $H_2O$ )
- ❖ Ácido acético ( $CH_3COOH$ )
- ❖ Ácido clorhídrico ( $HCl$ )
- ❖ Ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ).
- ❖ Ácido yodhídrico ( $HI$ )
- ❖ Carbón activado
- ❖ Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ )
- ❖ Hidróxido de sodio ( $NaOH$ )
- ❖ Tetracloruro de selenio ( $SeCl_4$ )
- ❖ Dimetilformamida ( $((CH_3)_2NCH(OCH_3)_2)$ )
- ❖ Metanol ( $CH_3OH$ )
- ❖ Acetonitrilo ( $CH_3CN$ )
- ❖ Dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ )
- ❖ Diclorometano ( $CH_2Cl_2$ )
- ❖ 1,1,2 Tricloroetano ( $ClCH_2CHCl_2$ )
- ❖ Trifenilantimonio ( $((C_6H_5)_3Sb)$ )

### 3.4 Síntesis de compuestos donadores.

Antes de efectuar la electrosíntesis, es necesario reunir los compuestos de partida (aceptores y donadores) requeridos para efectuar las reacciones. En los casos de los donadores TTF ( $S_4C_6H_4$ ) y 2,6 diaminoantraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ), se obtuvieron de manera comercial sin purificación

previa a su empleo. El donador BSe ( $\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ) se sintetizó siguiendo las etapas que se mencionan más adelante. Ver figura 3.4.1.

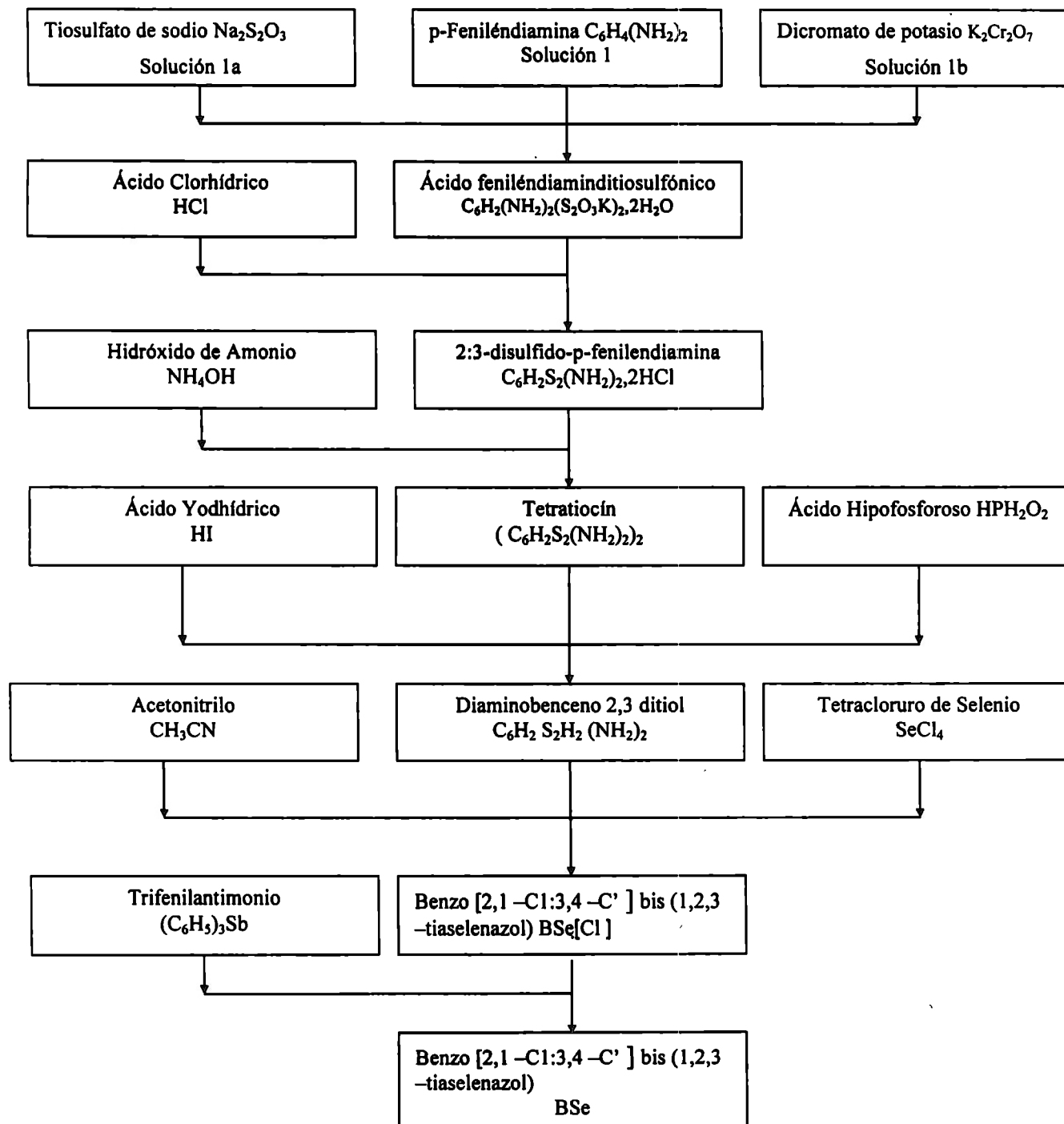
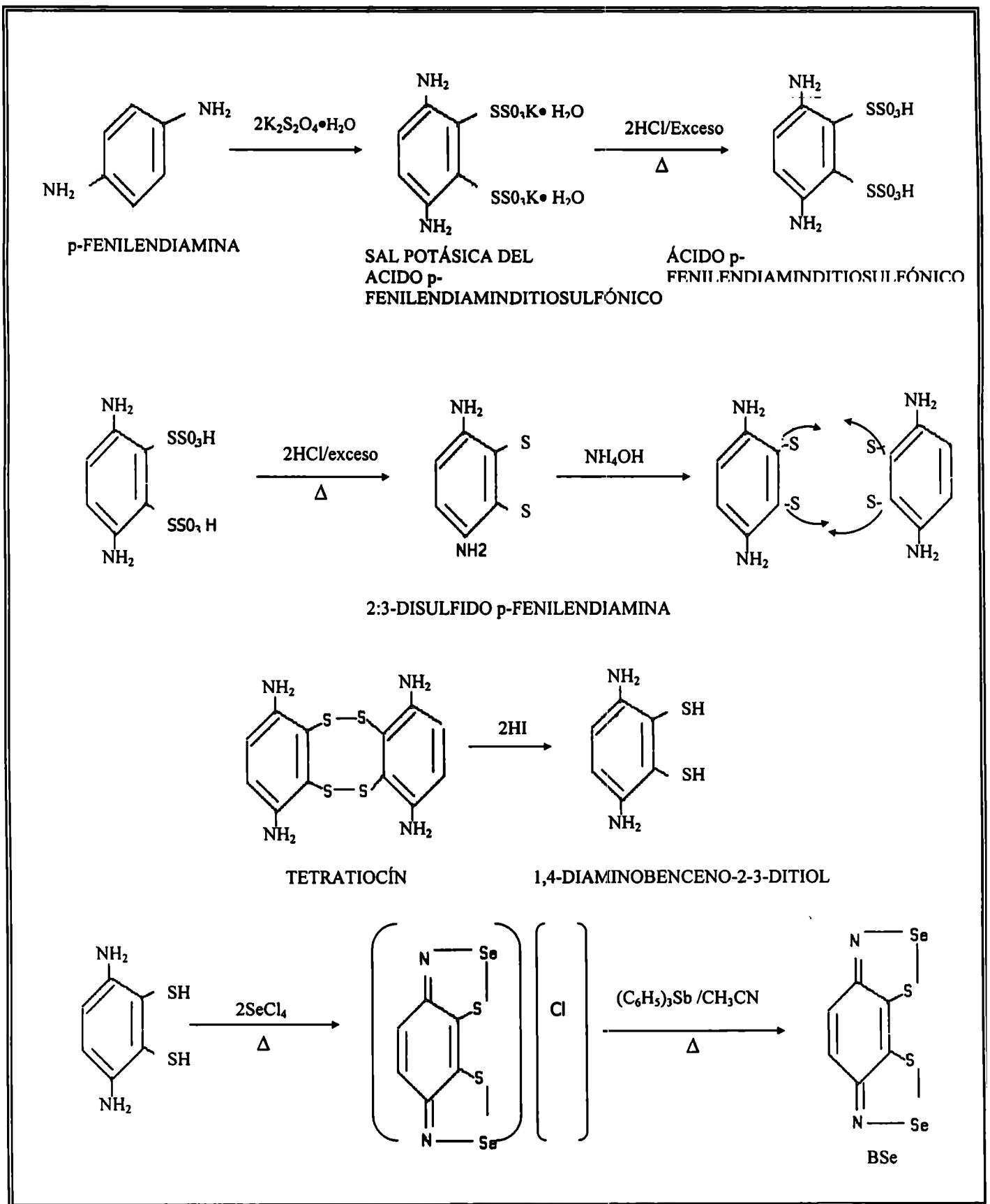
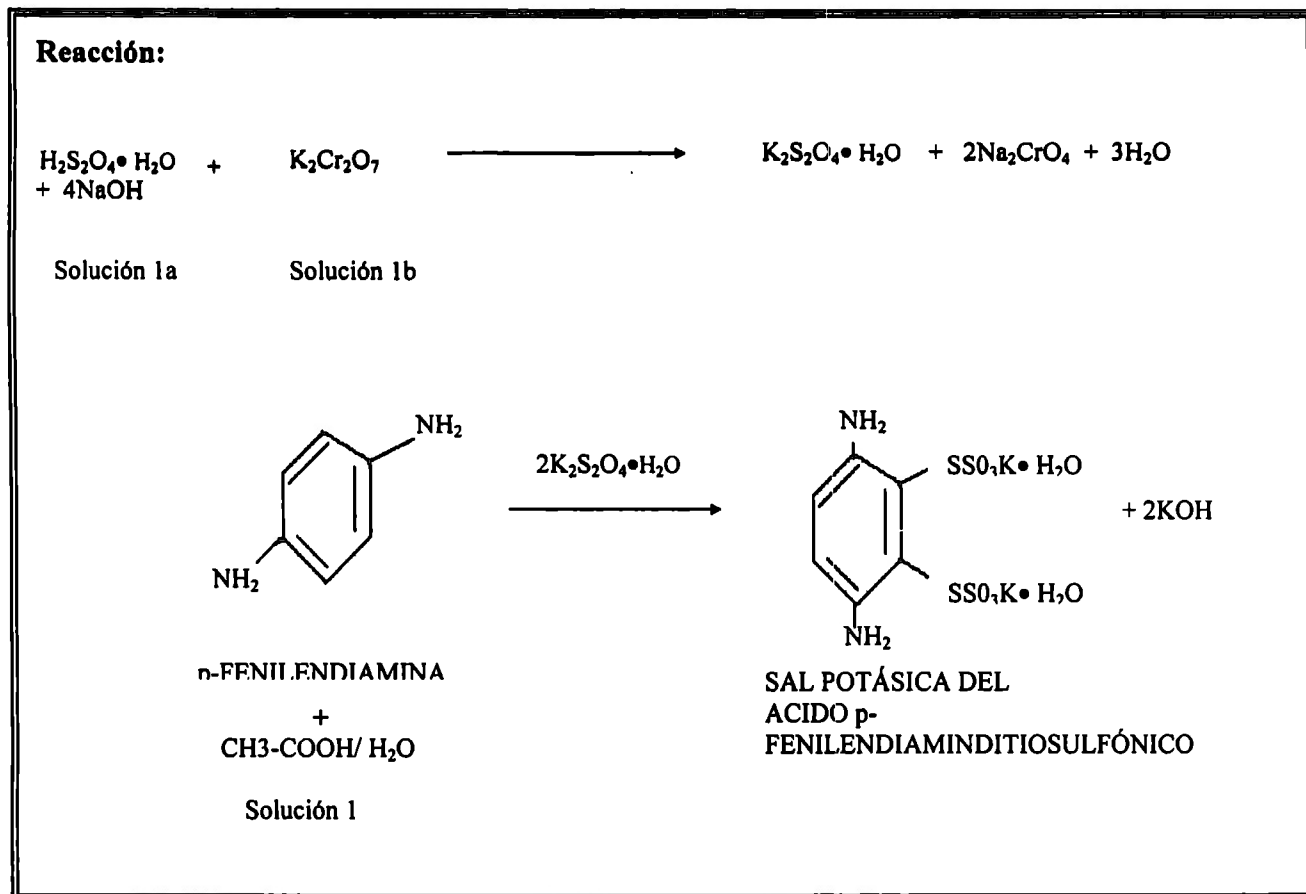


Figura 3.4.1- Síntesis del benzo [2,1 -c1:3,4 -c' ] bis (1,2,3-tiaselenazol) BSe ( $\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ).



3.4.1 Ruta sintética del BSe ( $\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ).

## 3.4.1.1 Síntesis no.1, Sal potásica del ácido p-fenilendiaminditiosulfónico



Para la síntesis de la sal potásica del ácido p-fenilendiaminditiosulfónico  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{S}_2\text{O}_3\text{K})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se deben llevar a cabo los siguientes pasos:

1.- Solución 1a: disolver 25 g de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) en 37.5 ml de agua destilada, (la reacción es endotérmica).

Oxidación del azufre



2.-Solución 1b: pesar 6.65 g de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y adicionarlo a 12.5 ml de agua destilada, la solución es llevada a la neutralidad con hidróxido de sodio (NaOH).

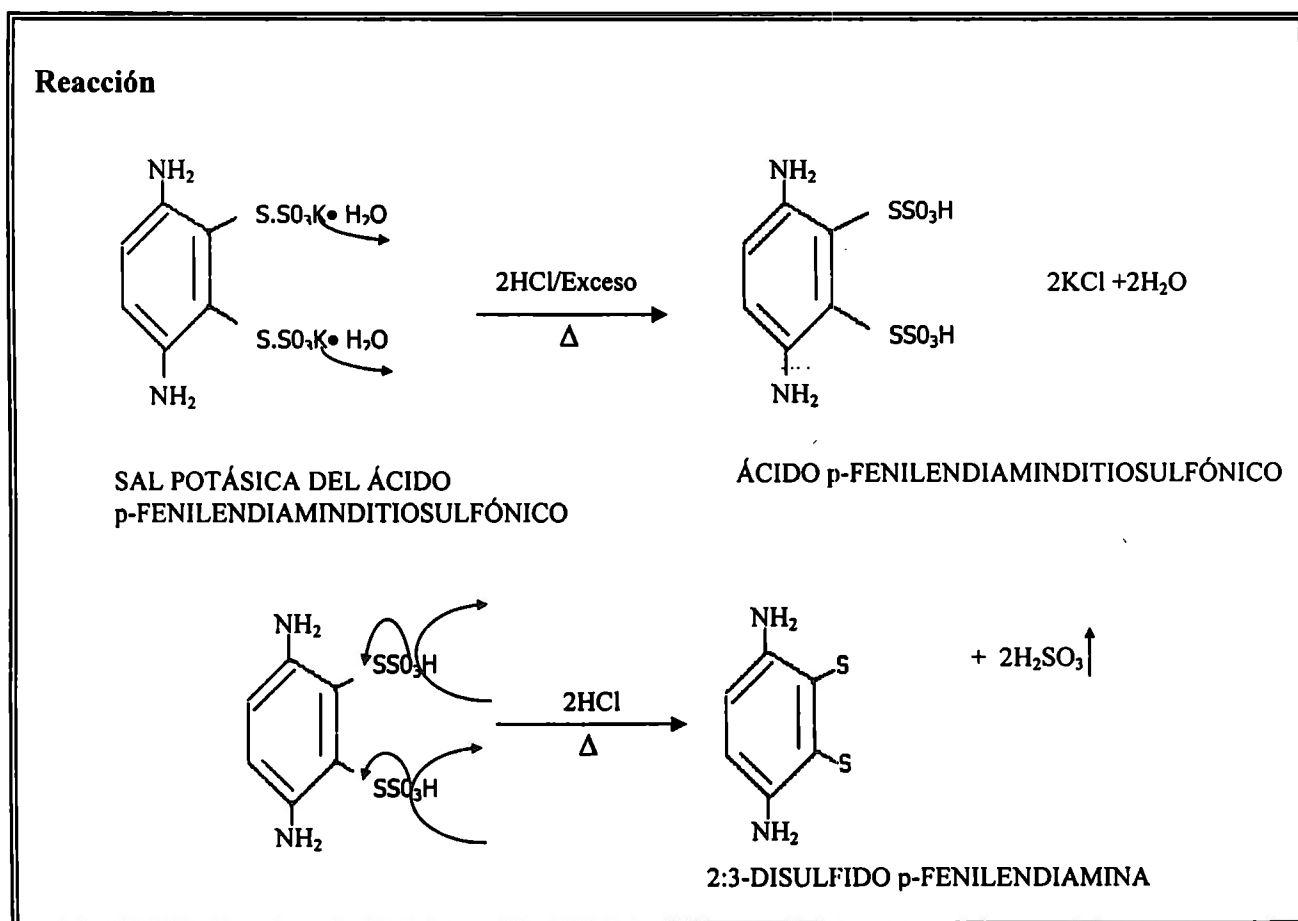
3.- Solución 1: pesar 2.7 g de feniléndiamina ( $C_6H_4(NH_2)_2$ ), posteriormente se mezcla con 12.7 ml de ácido acético ( $CH_3COOH$ ) y 12.5 ml de agua destilada. Agitar la mezcla hasta homogeneizar.

Se mezclan las soluciones 1a y 1b con agitación constante de manera que se obtenga una mezcla homogénea. A la solución resultante que será de color café oscuro, se le adiciona la solución de fenilendiamina ( $C_6H_4(NH_2)_2$ ). La reacción es altamente exotérmica por lo que, para obtener el resultado deseado, es importante sumergir el recipiente en agua fría o ponerlo en contacto con hielo picado. La mezcla es llevada a la neutralidad con hidróxido de sodio (NaOH) en solución al 40% verificando el resultado por medio de un pHmetro (medidor de pH) con electrodo de vidrio. Las lecturas iniciales indicaron un pH de 4.5 y la lectura final oscila en el intervalo de 6.7 a 6.9.

Posteriormente se adicionan 25 g de cloruro de potasio (KCl). La solución final debe ser de color café oscuro. Después de dos días de reposo se presenta un precipitado verdoso oscuro que debe ser separado por filtración y disuelto en agua caliente. La solución se vuelve neutra adicionándole, poco a poco, carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) y verificado su valor neutro por medio de un medidor de pH con electrodo de vidrio. Nuevamente las lecturas iniciales dan como resultado  $pH = 3.2$  y las lecturas finales se encuentran en el intervalo 6.8-7.2. La sal potásica del ácido ditiosulfónico ( $C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_3K)_2 \cdot 2H_2O$ ) se satura con cloruro de potasio (KCl) y se cristaliza por enfriamiento en un intervalo de 24 a 48 horas. La mezcla turbia y verdosa debe ser purificada completamente del cromo. Considerando que los cristales de la sal se disuelven en agua caliente se lleva a cabo una filtración en caliente adicionando carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) y

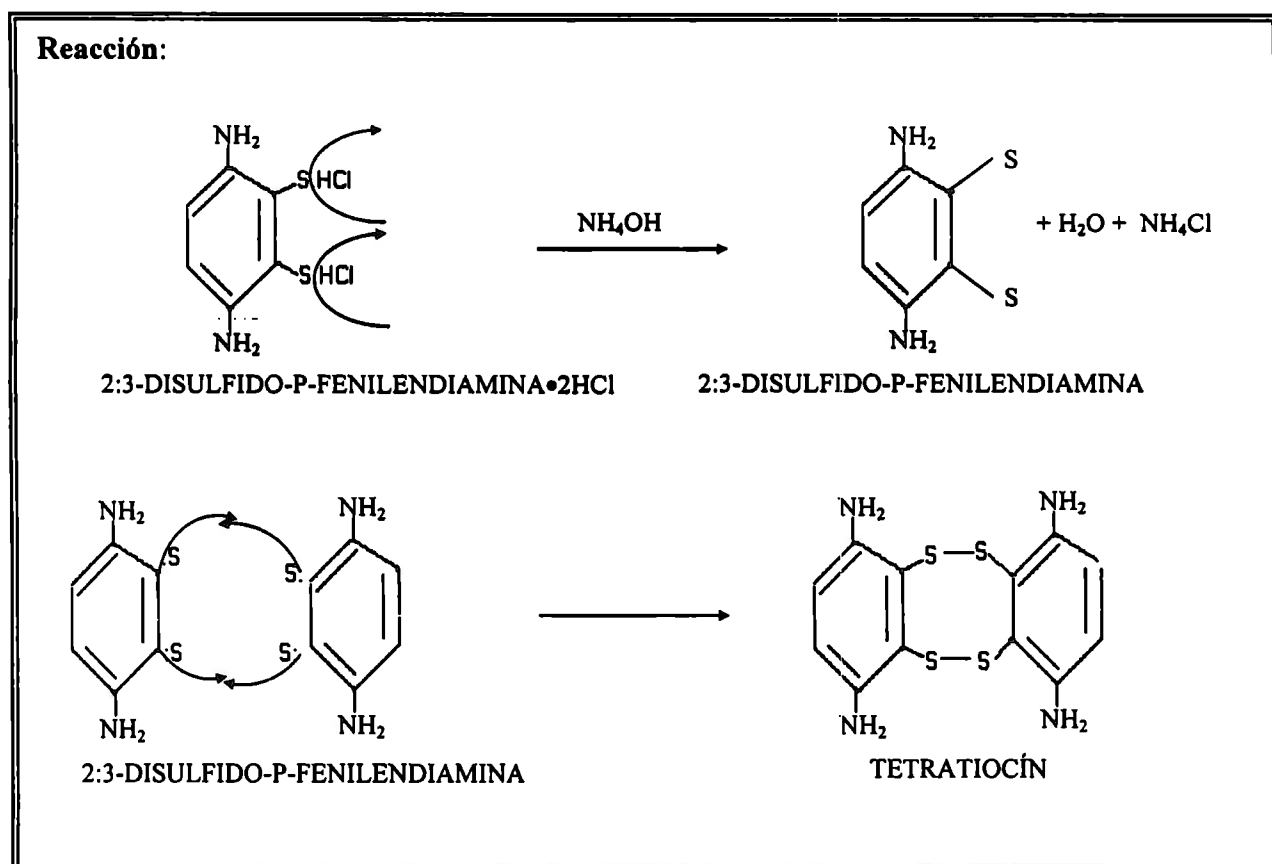
carbón activado para la separación del cromo; la filtración en caliente se lleva a cabo tantas veces como sea necesario. La solución final debe presentarse en color amarillo claro completamente transparente. En caso de permanecer trazas contaminantes de cromo éstas influirán negativamente en etapas posteriores de síntesis. Después de la purificación, se deja cristalizar por un lapso de 24 horas, se recrystaliza nuevamente en agua caliente y la solución cristalina se deja enfriar hasta la formación de cristales en forma de agujas amarillas que constituyen la sal potásica del ácido p-feniléndiaminditiosulfónico ( $C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_3K)_2 \cdot 2H_2O$ ). El rendimiento aproximado es de 48%; análisis elemental:  $H_2O$  (8.9),  $S$ (29.8),  $K$ (17.3),  $C$ (21.88),  $H$ (2.55). El análisis de espectroscopia IR no se efectuó por ser la etapa inicial para el resto de las síntesis marcadas en la bibliografía [49].

#### 3.4.1.2 Síntesis no.2, 2:3 -disulfido-p-fenilendiamina ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ) [45].



La solución de la sal potásica del ácido p-feniléndiaminditiosulfónico ( $C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_3K)_2 \cdot 2H_2O$ ) obtenida de la síntesis anterior se trata en frío con un exceso de ácido clorhídrico (HCl). Se debe tener mucho cuidado con este paso, trabajar en una campana de extracción con el equipo de protección adecuado (guantes de neopreno y lentes de protección) y adicionar el ácido clorhídrico (HCl) lentamente por las paredes del recipiente, ya que el contacto de la solución del ácido p-feniléndiaminditiosulfónico ( $C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_3K)_2 \cdot 2H_2O$ ) con el ácido clorhídrico (HCl) es violento, genera vapores de ácido clorhídrico (HCl) y la mezcla tiende a derramarse.

Se debe concentrar la mezcla mediante ebullición suave hasta que la solución del ácido p-feniléndiaminditiosulfónico ( $C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_3K)_2 \cdot 2H_2O$ ) con el ácido clorhídrico (HCl) se torne amarillo ocre. Las trazas de cromo se presentarán como precipitado color rojizo que influye negativamente en la formación de los cristales amarillos del 2:3-disulfido-p-fenilendiamina, ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ) (compuesto a sintetizar), inhibiendo el rendimiento de la reacción. Durante la reacción se libera progresivamente ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ) y el precipitado cristalino gradualmente se separa. Es recomendable dejar precipitar la solución por un lapso de 24 horas para la completa recuperación del 2:3-disulfido-p-fenilendiamina ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ). A continuación se colecta el precipitado y se lava sucesivamente con ácido clorhídrico (HCl) y ácido acético ( $CH_3COOH$ ) en un sistema de filtración de vidrio poroso al vacío. El 2:3-disulfido-p-fenilendiamina ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ) es recuperado y desecado en una estufa a  $100^\circ C$ . El rendimiento es del 93%. Análisis elemental: C(30.0), H(3.57), N(11.52). Análisis de espectroscopia IR (KBr):  $3423.06\text{ cm}^{-1}$  (=NH),  $1611.16\text{ cm}^{-1}$  (-NH<sub>2</sub>),  $1455\text{ cm}^{-1}$  (-S-),  $823.35\text{ cm}^{-1}$  (-C-H aromático). Ver espectro B-1 en el apéndice B.

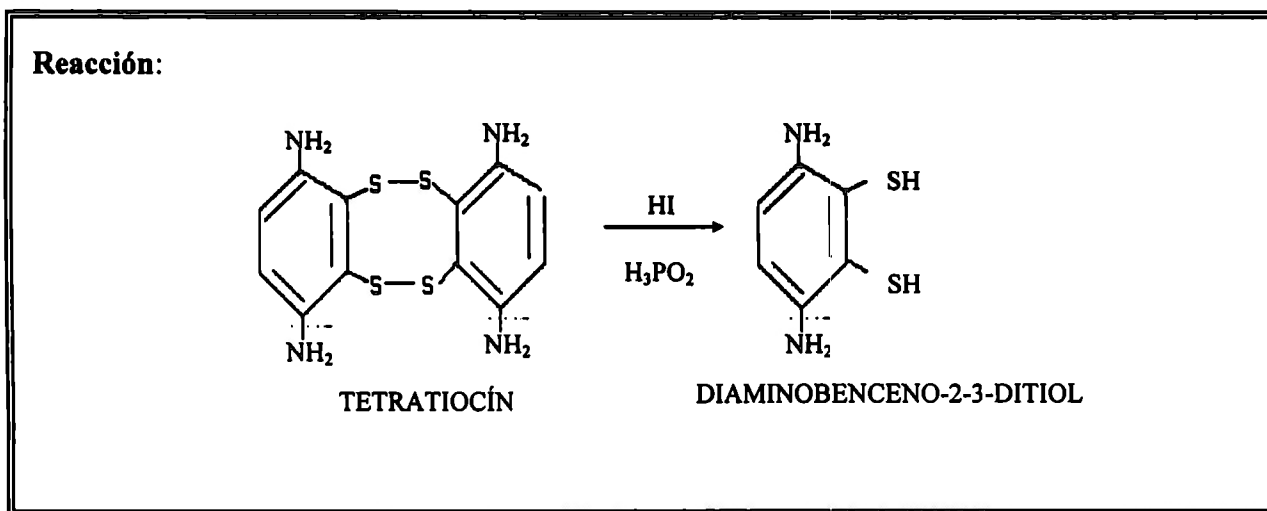
3.4.1.3 Síntesis no.3, tetraamino tetratiocin ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2$ )<sub>2</sub> [49].

Por la acción de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) sobre el 2:3-disulfido-p-fenilendiamina•2HCl ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ ) se obtiene inmediatamente la base libre 2:3-disulfido-p-fenilendiamina ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2$ ), y por medio de ciclación se obtiene el tetratiocín ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2$ )<sub>2</sub> en forma de precipitado amorfo formado por agujas color rojo granada. Se filtra y recrystaliza el tetratiocín ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2$ )<sub>2</sub> con dimetilformamida (DMF) ( $(CH_3)_2NCH(OCH_3)_2$ ), en el cual el tetratiocín ( $C_6H_2S_2(NH_2)_2$ )<sub>2</sub> es muy soluble, por lo que su separación debe efectuarse mediante un sistema rotovapor al vacío (considerar que el punto de ebullición del DMF ( $(CH_3)_2NCH(OCH_3)_2$ ) es 153°C). Rendimiento aproximado: 97%. Análisis elemental: C(42.73), H(4.22), N(16.42), S(37.2). Análisis de espectroscopia IR (KBr): 3411.75  $cm^{-1}$ (=NH), 1601.99 (-NH<sub>2</sub>), 1463.36  $cm^{-1}$  (-S-)

1291.00  $\text{cm}^{-1}$  (-CS-NH-), 1159.86  $\text{cm}^{-1}$ (=C=S), 916.31 $\text{cm}^{-1}$  (-C-H),815.14  $\text{cm}^{-1}$ (-C-H aromático).

Ver espectro B-2 en el apéndice B.

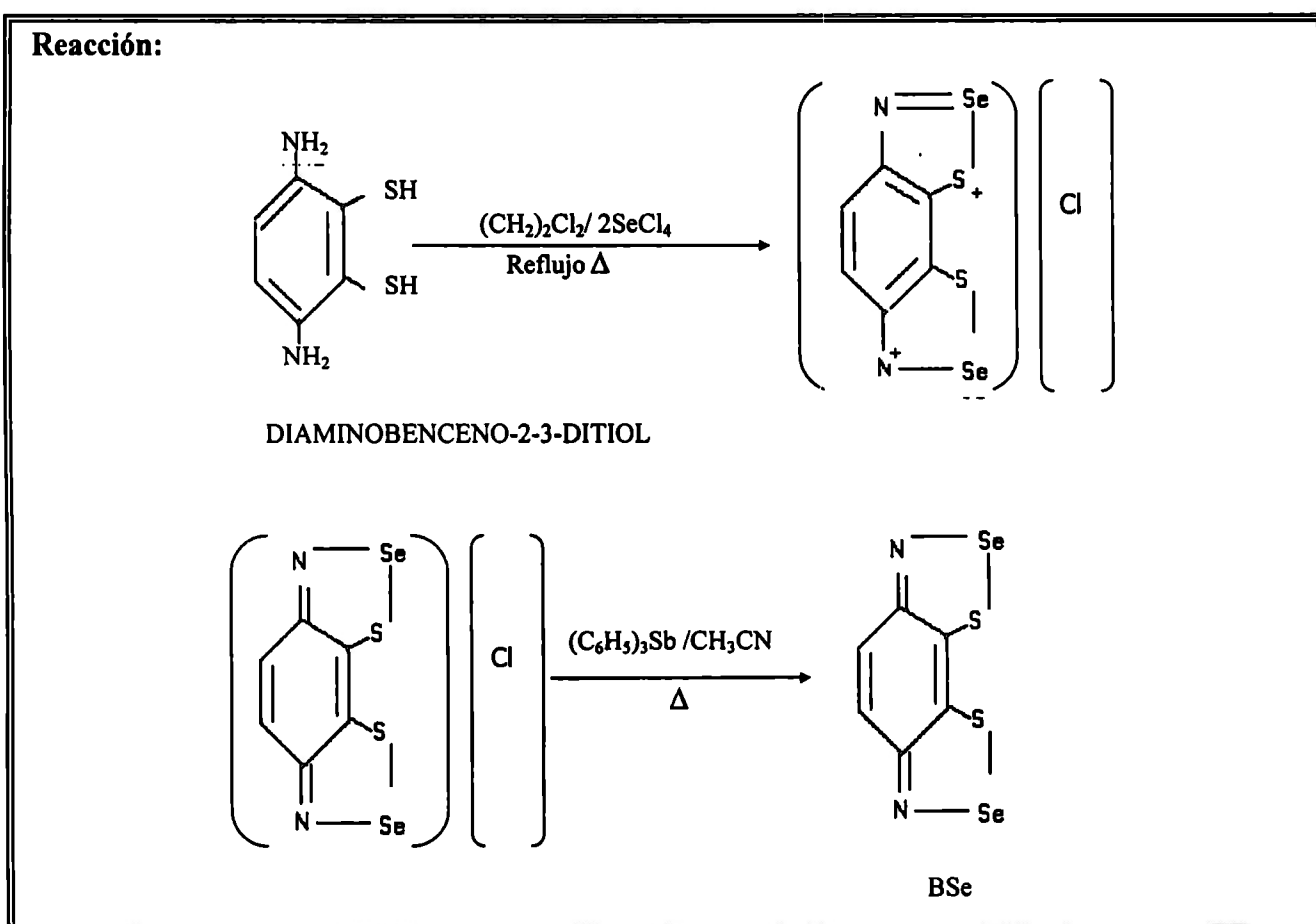
#### 3.4.1.4 Síntesis no.4 , 1,4-diaminobenceno-2,3-ditio] ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$ ) [50].



Calentar suavemente en sistema de reflujo a 100 °C y con agitación 100 mg de tetratiocin ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2(\text{NH}_2)_2$ )<sub>2</sub> con 5 ml ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) al 25% durante 20 minutos. Se recomienda utilizar un baño de agua, o para mayor exactitud, un baño de aceite con un termómetro. Del calentamiento debe resultar una solución de diaminobencenoditioi fosfínica ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PO}_2$ ) de color amarillo ocre, la cual debe ser concentrada hasta la mitad de su volumen en un sistema de destilación al vacío. Adicionar gota a gota con agitación ácido yodhídrico (HI) al 48% hasta precipitar el diaminobencenoditioi ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$ ), dejar en reposo y separar el precipitado del ácido yodhídrico (HI). Se recomienda someter a ebullición la solución de diaminobencenoditioi ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$ ) muy cuidadosamente, con un sistema de destilación para la remoción del ácido yodhídrico (HI). No se recomienda emplear sistemas de rotavapor o de vacío ya que los ácidos pueden dañar empaques y juntas. Recristalizar para la

completa limpieza y remoción de los ácidos con dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ )-metanol ( $CH_3OH$ ) utilizando cada uno sucesivamente para cumplir con las siguientes características. El compuesto es soluble en dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ ) y logra precipitarse con metanol ( $CH_3OH$ ). Por medio de este proceso se obtiene un precipitado color blanco muy fino de diaminobencenoditiol ( $C_6H_2S_2H_2(NH_2)_2$ ), que se puede separar por eliminación de los disolventes dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ )-metanol( $CH_3OH$ ) por ebullición cuidadosa en una campana de extracción. Rendimiento aproximado: 45%. Análisis elemental: C (16.83) y H (2.12); Análisis de espectroscopia IR (KBr):  $1560.22\text{ cm}^{-1}$  ( $-NH_2$ ),  $1521.44\text{ cm}^{-1}$  (anillo aromático),  $1399.10\text{ cm}^{-1}$  ( $-CS-NH-$ ),  $819.95\text{ cm}^{-1}$  (C-H aromático). Ver espectro B-3 en el apéndice B.

#### 3.4.1.5 Síntesis no.5, BSe ( $Se_2S_2N_2C_6H_2$ ) [16,51,52].





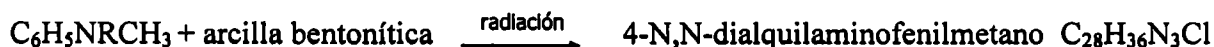
El heterociclo S-Se-N-benzo [2,1-c:3,4-c']bis(1,2,3-tioselenazol) (BSe) puede ser preparado por la condensación de 1,4-diaminobenceno-2,3ditiol ( $C_6H_2S_2H_2(NH_2)_2$ ) con tetracloruro de selenio ( $SeCl_4$ ). Pesar 1.1 g de diaminobencenoditiol ( $C_6H_2S_2H_2(NH_2)_2$ ) y 2.2 g de tetracloruro de selenio ( $SeCl_4$ ) en 60 ml de dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ ), calentar en reflujo por 24 horas. El BSe ( $Se_2S_2N_2C_6H_2$ ) (residuo negro resultante) se filtra dos veces con 10 ml de acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), y se seca en vacío. El sólido crudo [BSe][Cl], se reduce por calentamiento con trifenilantimonio ( $(C_6H_5)_3Sb$ ) (2.5 g) en 60 ml de acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) por 6 hr. El BSe ( $Se_2S_2N_2C_6H_2$ ) se filtra y lava en dos ocasiones con 10 ml de acetonitrilo ( $CH_3CN$ ) y se seca al vacío. Rendimiento aproximado es 13%. Análisis elemental: C(22.23), H(0.62), N(8.62). Análisis de espectroscopia IR (KBr): 3448.19 (=N-), 1637.37  $cm^{-1}$  (=CN.), 1508.63  $cm^{-1}$  (=C=C=N=), 1108.32  $cm^{-1}$  (-C-S-), 790.58  $cm^{-1}$  (C-Cl). Ver espectro B-6 en el apéndice B.

### 3.5 Síntesis de compuestos aceptores.

Para llevar a cabo la electrosíntesis es necesario reunir los complejos de coordinación aceptores de electrones requeridos para efectuar las reacciones. En los casos de los donadores TTF ( $S_4C_6H_4$ ), 2,6 diaminoantraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ) y BSe ( $Se_2S_2N_2C_6H_2$ ) se utilizó el ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ( $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ ) y para el carbocatión 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ) se emplearon los aceptores ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ ) adquirido de manera comercial sin purificación previa a su empleo y el cromato III trioxalato de potasio ( $K_3[Cr(C_2O_4)_3]3H_2O$ ) sintetizado por métodos convencionales. Los aceptores se sintetizaron de acuerdo a las etapas descritas a continuación.

### 3.5.1 Síntesis de cristal violeta 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ) [53].

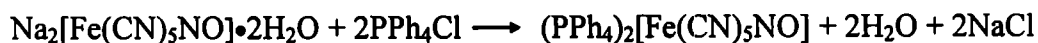
#### Reacción:



La reacción se llevó a cabo mezclando 1 g de N,N-dialquilanilina ( $C_6H_5NRCH_3$ ) con 5 g de arcilla bentonítica en un medio libre de disolventes e irradiado en un horno de microondas convencional. Después de 4 minutos se forma el 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ) este producto se extrae posteriormente empleando etil acetato:hexano ( $C_6H_{18}$ ) (20:80) y metanol ( $CH_3OH$ ). El sólido resultante 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ) es color púrpura. Análisis de espectroscopia IR (KBr):  $3384.88\text{ cm}^{-1}$  (=N-H),  $1655.25\text{ cm}^{-1}$  (-C=N en sistemas cíclicos),  $1581.88\text{ cm}^{-1}$  (anillo aromático),  $1358.2\text{ cm}^{-1}$  (-CH<sub>3</sub>),  $939.22\text{ cm}^{-1}$  (R-CH=CH<sub>2</sub>),  $742.57\text{ cm}^{-1}$  (2 H adyacentes en sistema aromático). Ver espectro B-7 en el apéndice B.

### 3.5.2 Síntesis del ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .

#### Reacción:



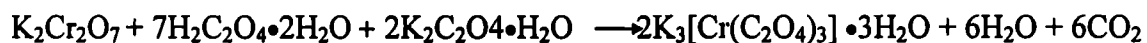
Pesar 0.8942 g de ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ) y disolver en 24 ml de agua destilada a temperatura ambiente. Agitar durante una hora. Por otra parte, preparar una solución con 2.25 g de cloruro de tetrafenilfosfina ( $PPh_4Cl$ ) y disolver en 36 ml de agua destilada a temperatura ambiente. Agitar durante una hora. Al término del tiempo de agitación de

ambas soluciones, adicionar lentamente la solución de cloruro de tatrafenilfosfina ( $\text{PPh}_4\text{Cl}$ ) a la solución de ferrato III pentacianonitrosil de sodio ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}], 2\text{H}_2\text{O}$ ). Se observa inmediatamente un precipitado color beige correspondiente al ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ( $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Se filtra y se deja secar a temperatura ambiente.

El rendimiento práctico es de aproximadamente 84.36%. Análisis de espectroscopia IR (KBr):  $2131.94 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ );  $1620.07 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{O}$ );  $1583.34 \text{ cm}^{-1}$  (anillo aromático del grupo fenilo),  $1435.73 \text{ cm}^{-1}$  (P-Ph). Ver espectro B-8 en el apéndice B.

### 3.5.3 Síntesis del cromato III trioxalato de potasio ( $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

#### Reacción:



13.7 g de ácido oxálico dihidratado ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 5.75g de oxalato de potasio monohidratado ( $2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), son colocados en 200 ml de agua. Se adiciona enseguida 4.7 g de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) sólido en pequeñas porciones que son puestas en agitación vigorosa. Cuando la reacción termina la solución es evaporada a un 90% y dejada a temperatura ambiente. Después de algunas horas se obtienen cristales de color azul oscuro de cromato III trioxalato de potasio ( $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Análisis de espectroscopia IR (KBr):  $3443.21 \text{ cm}^{-1}$  (agua de cristalización),  $1390.47 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CO}_2$  grupo carboxilato). Ver espectro B-9 en el apéndice B.

### 3.6 Voltametría cíclica (VC).

El primer análisis realizado en los compuestos de partida es la voltametría cíclica, esta técnica una herramienta importante para la obtención de los respectivos potenciales de oxidación-reducción de una reacción de media celda cuando las especies oxidadas y reducidas son estables en un tiempo dado. Esta técnica, como se mencionó, consiste en la variación de intensidad de corriente en un electrodo estacionario pequeño (colocado en disolución) provocada por una señal de potencial, en función del voltaje.

Los parámetros importantes en un voltamograma cíclico son la intensidad de pico catódico ( $i_{pc}$ ), intensidad de pico anódico ( $i_{pa}$ ), potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), el extremo inicial del barrido del potencial, el extremo final del barrido del potencial, el extremo inicial del barrido de intensidad de corriente y el extremo final del barrido de intensidad de corriente, potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) y potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ). Estos últimos son los que representan los picos de los potenciales estándar de oxidación y reducción para determinar la diferencia de potenciales redox entre aceptores y donadores, con el fin de determinar la compatibilidad y aumentar la probabilidad de formación de materiales moleculares [40,41]. Las voltametrías se realizaron en un equipo marca Autolab modelo PGSTAT30.

El potencial de una celda electroquímica depende de las sustancias químicas que intervienen en la reacción, sus concentraciones y la temperatura. Las condiciones normales elegidas fueron: la concentración 1M para todos los materiales solubles, la presión de 1 atm y 25°C de temperatura. El voltaje medido bajo estas condiciones se llama potencial redox, y se le da el símbolo ( $E_{redox}$ ) [54].

La decisión de variar los donadores y aceptores, fue tomada con base en los resultados reportados por Saïto y Ferraris. Estos autores realizaron un estudio comparativo de 61 complejos

diferentes análogos al TTF-TCNQ, concluyendo que los compuestos de transferencia de carga CTC que tienen alta probabilidad de ser metálicos son aquellos formados por donadores y aceptores en los que se desarrolla un potencial redox es  $-0.02 \text{ V} \leq \Delta E_{\text{redox}} \leq 0.34 \text{ V}$ . Si los potenciales del donador y el aceptor son los correctos se podrá formar un complejo con transferencia de carga parcial (valencia mixta) [55].

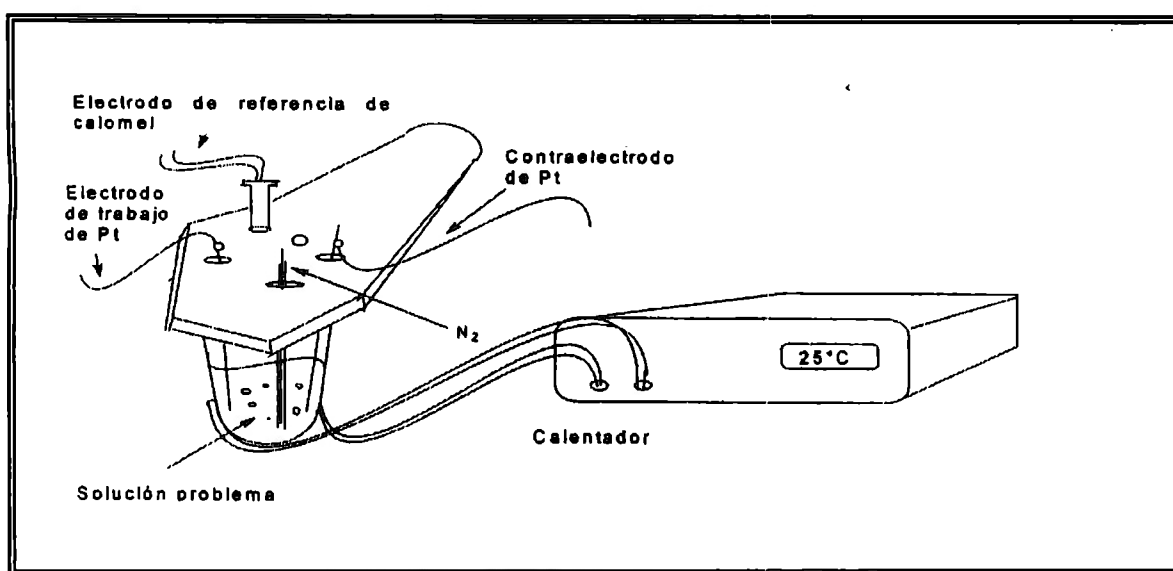


Figura 3.6.1- Equipo de voltametría cíclica .

### 3.6.1 Procedimiento experimental.

#### 1.- Electrodo de medición

Para llevar a cabo la VC, se utilizaron soluciones con una concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de compuesto a analizar para un volumen de 10 ml del disolvente correspondiente. Los electrodos empleados para realizar las mediciones fueron el electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo (descritos en el apartado 5 de la sección 2.7 de caracterización química y estructural de los materiales moleculares).

- Electrodo de trabajo: Platino.
- Electrodo de referencia: (Ag/AgCl)
- Contraelectrodo: Platino.

## 2.- Preparación del blanco

Antes de realizar las voltametrías de los compuestos, se debe realizar el “blanco” con concentración 0.1 M del electrolito de soporte; preparar la solución pesando 0.1646 g (0.001M) de tetrabutilamonio tetrafluoroborato ( $C_{16}H_{36}BF_4N$ ) en 10 ml de disolvente.

## 3.- Medición del blanco

Se adiciona el “blanco” en una celda electrolítica y se burbujea con nitrógeno durante 10 minutos para obtener una atmósfera inerte al eliminar el oxígeno presente. Posteriormente se introduce el electrodo de trabajo y se definen los valores de potenciales con el fin de observar los barridos catódicos y anódicos que tendrá el sistema. En este primer análisis no se tiene presente el material a analizar y sólo se hace para determinar las condiciones ambientales, normar el análisis y que el software no registre contaminación ni alteraciones en las mediciones sobre el material de interés. Una vez obtenida la medición del “blanco”, se puede realizar la VC de los materiales a estudiar.

## 4.-Medición de los compuestos de partida.

- a) Preparar una solución de 5 ml de muestra 0.1 M.
- b) Colocar la solución en la celda de análisis junto con el electrolito de soporte a la misma concentración que el “blanco”.

- c) Burbujear la muestra con nitrógeno durante 10 minutos para la obtención de atmósfera inerte, después introducir el electrodo de trabajo y realizar el análisis.
- d) En el caso de compuestos donadores, la medición se realiza del potencial positivo al potencial negativo, el primer potencial inicia en la barrera catódica, esperando un comportamiento reductor. A medida que el potencial aplicado se acerque al  $E_{\text{corr}}$  se irá favoreciendo la reacción de oxidación. La familia orgánica es la que cederá los electrones en el proceso de oxidación.
- e) En el caso de compuestos aceptores, la medición se realiza del potencial negativo al potencial positivo, el primer potencial inicia en la barrera anódica, esperando un comportamiento reductor a medida que el potencial aplicado se vaya aproximando al  $E_{\text{corr}}$ .

### 3.7 Montaje de celdas de electrosíntesis.

Una vez que se obtienen todos los valores de VC aplicados a los compuestos donadores y aceptores, se puede analizar cuáles de ellos pueden combinarse para llevar a cabo el proceso de electrocristalización con mayores probabilidades de éxito en la formación del ión radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contraión inorgánico. Para el desarrollo óptimo de la reacción de electrosíntesis, debe llevarse a cabo una limpieza cuidadosa y completa de los electrodos de platino y la celda electroquímica a emplearse, tratando de esta manera eliminar residuos contaminantes de reacciones previas o impurezas externas. Los procesos de limpieza se describirán a continuación.

### **3.7.1 Limpieza del material.**

#### **3.7.1.1 Limpieza de los electrodos.**

La limpieza de electrodos es un proceso que se divide en tres partes:

##### **Paso 1. Limpieza mecánica.**

Es la parte mecánica del proceso de lavado: inicialmente con una lija especial para electrodos, se remueven las impurezas visibles de la punta de platino, por otro lado se utiliza una segunda lija más fina, para remover los residuos que la primera lija desprendió, así como impurezas de menor tamaño.

##### **Paso 2. Limpieza química.**

El segundo paso es la limpieza química que se realiza con agua regia (ácido nítrico 66% + ácido clorhídrico 33%). Se deben sumergir los electrodos durante 5 segundos y posteriormente enjuagar con agua destilada, etanol y acetona en ese mismo orden.

##### **Paso 3. Limpieza electroquímica.**

Por último se realiza la limpieza electroquímica; cada par de electrodos se emplea como un ánodo y 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  $1 \mu A$  durante 1 minuto. El proceso anterior se realiza 10 veces en total.

#### **3.7.1.2 Limpieza de la celda electroquímica**

La limpieza de la celda electroquímica se efectúa con base en los siguientes pasos:



**Paso 1.** Lavar con agua y jabón, dejar secar.

**Paso 2.** Llenar uno de los dos lados de la celda con agua regia y desplazar el líquido con una bomba de vacío, hacerla pasar a través de la placa porosa que separa los dos lados, de manera que se retiren las impurezas. Esta operación se repite 10 veces para garantizar la limpieza de la placa.

**Paso 3.** Cambiar el agua regia por agua destilada y 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 de la placa porosa 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. La operación se realiza 10 veces en total.

**Paso 5.** Se realiza el mismo procedimiento pero esta vez con acetona hasta completar 5 ciclos.

**Paso 6.** Con ayuda de la línea de vacío se seca la celda durante 30 minutos.

### **3.7.2 Preparación de la celda de electrosíntesis.**

Los pasos que conforman el proceso de preparación de la celda de electrosíntesis son los siguientes:

**Paso 1.** Es necesario pesar los compuestos de partida que se van a utilizar para el proceso de electrosíntesis, para ello se utiliza una balanza analítica con una capacidad de hasta  $1 \times 10^{-4}$  gramos.

**Paso 2.** Utilizando una probeta se miden los mililitros de disolvente a utilizar. Comúnmente se utilizan 40 ml de cada lado para este tipo de celda. Los disolventes utilizados fueron clorobenceno, nitrobenceno, 1,1,2 tricloroetano y etanol-agua (50:50) y en los casos en que se requirió favorecer la disolución se adicionó éter corona.

**Paso 3.** Depositar tanto los compuestos de partida, 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 en este caso el polímero elástico parafilm.

**Paso 7.** Para poder disolver los solutos en los disolventes es necesario agitarlos con los agitadores magnéticos colocados previamente. Estos accesorios se mueven con la variación de un campo magnético provocado por una parrilla de agitación.

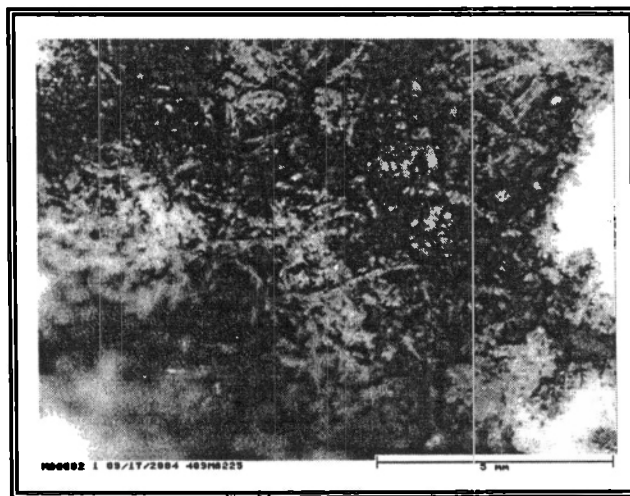
**Paso 8.** Para los materiales que se disuelven a 50 °C, la celda se sujeta con un soporte universal dentro de un baño de grasa disuelta a 50° en una parrilla de calentamiento con agitación.

**Paso 9.** Cuando los compuestos anódico y catódico están perfectamente disueltos, se colocan las celdas en una base para poder colocarla vertical sin uso de soporte universal. Dependiendo el número de celda, 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 fuente (-). Por último se rotulan también los cables y las fuentes; las celdas a 50°C se colocan dentro de una estufa fijando manualmente la temperatura, las celdas a 25 °C se colocan a temperatura ambiente. La síntesis de los materiales moleculares es llevada a cabo cuidadosamente para aumentar las oportunidades de formación de compuestos, por lo que se modifican algunas variables que forman parte del proceso de electrosíntesis, tales como los donadores y aceptores, el disolvente, la temperatura y la intensidad de corriente. Lo anterior dentro del intervalo de tiempo en que la celda permanezca montada, este tiempo puede variar de aproximadamente 3 días hasta un mes.

### 3.8 Condiciones y resultados experimentales

Durante la experimentación se montaron 23 celdas conformadas por un compuesto orgánico como especie donadora de electrones y un complejo de coordinación como especie aceptora de electrones en una relación 1:10 respectivamente. Ambos compuestos son disueltos en un disolvente común en ambas especies que actúa como medio de difusión. Las condiciones experimentales del sistema son: la temperatura inicial como constante y la corriente eléctrica en

$\mu\text{A}$  como variable controlada. Cada lapso de 7 días se incrementó la corriente eléctrica en intervalos de  $0.2 \mu\text{A}$ , hasta obtener las primeras muestras de crecimiento cristalino sobre la superficie del electrodo anódico. En estas circunstancias se fijaban las condiciones experimentales permitiendo el crecimiento lento del compuesto final, el cual generalmente presentó coloración diferente a los compuestos de partida como resultado del cambio electrónico que sufre la especie donadora sobre el complejo de coordinación. Si no se observó cambio en el crecimiento del compuesto final, éste fue recuperado por filtración para su posterior análisis (ver figura 3.8.1). En caso de no presentarse crecimiento cristalino en 30 días, la celda fue retirada. En la tabla 3.8.1 se muestran los compuestos orgánicos, complejos de coordinación y disolvente colocados en el lado anódico y lado catódico de cada celda electroquímica, así como las cantidades empleadas de estos compuestos. También se muestran las condiciones experimentales de corriente eléctrica inicial y corriente eléctrica final, la temperatura, el resultado obtenido y las características del producto formado.



*Figura 3.8.1* Fotografía del compuesto final recuperado por filtración de la celda 8 con 2.6 diaminoantraquinona -  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .

Tabla 3.8.1 - Celdas de electrosíntesis montadas, donadores y aceptores, disolventes, intensidad de corriente y producto formado.

Celda	Anódo	Catódo	Disolvente	$I_a$ ( $\mu A$ )	$I_r$ ( $\mu A$ )	T(°C)	Resultado
1	TTF (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.056 g)	Clorobenceno 40 ml	0.2	0.8	50	Sin crecimiento
2	TTF (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.056 g)	Nitrobenceno 50 ml	0.1	0.9	50	Polvo azul pegado en el electrodo del ánodo
3	TTF (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.056 g)	Nitrobenceno 50 ml	0.2	0.8	50	Incrustaciones azules
4	TTF (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.056 g)	Nitrobenceno 50 ml	0.2	1.0	30	Sin crecimiento
5	TTF (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.056 g)	Nitrobenceno 50 ml	0.2	0.8	25	Sin crecimiento
6	TTF (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.056 gr.)	Nitrobenceno 50 ml	0.2	0.7	50	Agujas azules en el electrodo del ánodo
7	2,6Diaminoantraquinona (0.0098 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.098 g)	1,1,2 tricloroetano 60ml	0.3	0.2	50	Polvo azul en el electrodo del ánodo
8	2,6 Diaminoantraquinona (0.0098 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.098 g)	1,1,2 tricloroetano 50 ml	0.3	0.1	25	Abundante crecimiento de agujas azules
9	2,6 Diaminoantraquinona (0.0098 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.098 g)	1,1,2 tricloroetano 50 ml	0.1	0.4	25	Abundante crecimiento de agujas azules
10	BSe (0.0056 g)	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (0.098 gr)	Nitrobenceno 50 ml	0.1	1.2	50	Sin crecimiento
11	Cristal violeta (0.01770g)	(K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.056 g)	40 ml EtOH /60 ml H <sub>2</sub> O	0.2	0.8	25	Sin crecimiento
12	Cristal violeta (0.01770g)	(K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.056 g)	30 ml EtOH /60 ml agua	5	1.3	25	Sin crecimiento
13	Cristal violeta (0.0111 g)	(K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.1127g)	50 ml H <sub>2</sub> O / 30 ml EtOH	0.2	2.5	25	Sin crecimiento
14	Cristal violeta (0.0111 g)	(K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.1127 g)	50 ml agua /30 ml EtOH	0.1	2.0	25	Sin crecimiento
15	Cristal violeta (0.015 g)	(K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.25g)	90 ml CH <sub>3</sub> CN / 5 ml agua / 2 ml EtOH	0.1	1.8	25	Sin crecimiento
16	Cristal violeta (0.015g)	(K <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.54 g)	5 ml agua /25 ml EtOH	0.5	2.0	40	Sin crecimiento
17	Cristal violeta (0.005g)	Na <sub>2</sub> (Fe(CN) <sub>5</sub> NO) (0.056 g)	45 ml EtOH	0.5	2.0	40	Sin crecimiento
18	Cristal violeta (0.015g)	K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.054 g)	25 ml EtOH/ 5ml agua	0.5	2.5	40	Sin crecimiento
19	Cristal violeta (0.005g)	Na <sub>2</sub> (Fe(CN)NO) (0.056 g)	agua 45 ml	0.5	2.9	40	Sin crecimiento
20	Cristal violeta (0.015g)	K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.054 g)	35 ml EtOH/ 10 ml agua	0.5	3.2	40	Sin crecimiento
21	Cristal violeta (0.005g)	Na <sub>2</sub> (Fe(CN) <sub>5</sub> NO) (0.056 g)	70 ml de agua	0.5	1.6	40	Sin crecimiento
22	Cristal violeta (0.015g)	K <sub>3</sub> (Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3H <sub>2</sub> O) (0.054 g)	25 ml EtOH / 5 ml de agua	0.5	3.5	40	Sin crecimiento
23	Cristal violeta (0.005g)	Na <sub>3</sub> (Fe(CN) <sub>5</sub> NO) (0.056 g)	EtOH 45 ml	0.5	2.0	40	Sin crecimiento

### 3.9 Caracterización de materiales moleculares.

La caracterización de los materiales moleculares fue realizada utilizando espectroscopía IR, que emplea pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker modelo Tensor 27. La MEB y EED se llevaron a cabo en equipos modelo Link Analytical Pentalet marca Leica Cambridge, ver figura 3.9.1.



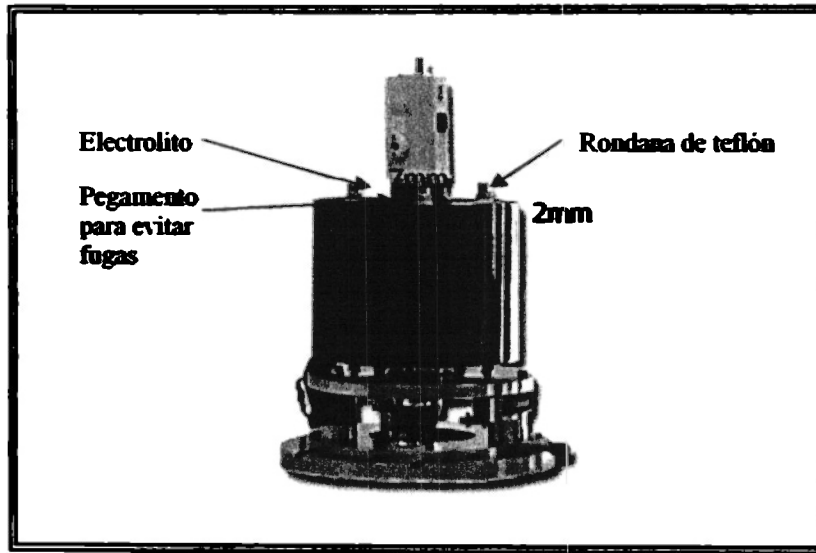
*Figura 3.9.1-* Equipo de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva.

#### 3.9.1 Microscopio de fuerza atómica (MFA).

La electrosíntesis se intentó llevar a cabo de manera alternativa por medio del módulo de electrosíntesis del MFA. La deposición química puede ser estudiada “in situ” con un MFA modelo *NanoScope IIA Microscope* de la marca *Digital Instrument*, utilizando un electrodo de grafito altamente orientado (HOPG) como electrolito de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como pseudoelectrodo de referencia además de la celda electroquímica de vidrio.

La celda era colocada dentro de un sonificador con agua y jabón por un periodo de 5 a 10 minutos al concluir el proceso, se enjuaga con agua destilada para posteriormente secarla con papel absorbente, esto con el fin de evitar que algún rastro de agua pueda interferir con el haz infrarrojo del microscopio. Las soluciones a utilizar se preparan con una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M en un volumen de 10 ml de etanol. Para la disolución completa se debe someter a agitación durante un periodo mínimo de 2hr., filtrar utilizando un embudo con un filtro de tamaño de poro de una micra y posteriormente con un filtro de 0.2 micras, para remover partículas no disueltas que pudieran precipitar sobre el grafito y confundirse con material electrodepositado. Uno de los substratos comúnmente usados en MFA es el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), debido a sus características conductoras y a que es atómicamente muy plano lo que permite observar los cambios en la superficie de éste durante la experimentación.

Una vez que la celda está limpia y seca, se colocan los electrodos auxiliares limpios, el electrodo de referencia de plata (Ag) y el contraido de platino (Pt), además de las puntas de barrido del MFA en el centro de la celda. El disco que contiene el electrodo de trabajo de grafito, se fija magnéticamente al módulo de trabajo. La solución se inyecta a través de un orificio de la celda. Finalmente, los electrodos de plata y platino son conectados al sistema y se ajustan los parámetros del microscopio. Se monta una muestra de HOPG de dimensiones 1cm x 1cm x 1 mm sobre un disco metálico que es fijado mediante pegamentos conductores para asegurar conductividad entre ambos. Con un multímetro se verifica que haya conducción entre el disco y el HOPG al colocar una punta del aparato en contacto con el grafito y la otra en contacto con el disco metálico. Posteriormente se coloca una rondana de teflón al centro del grafito para contener la solución electrolítica a trabajar (50 microlitros aproximadamente). (ver figura 3.9.2.). Los resultados obtenidos del análisis de MFA aplicados al 4-N,N-dialquilaminofenilmetano (cristal violeta ) se encuentran en el apéndice A.



*Figura 3.9.2 - Celda de electrosíntesis del microscopio de fuerza atómica [52].*



## CAPÍTULO 4

### Resultados y Análisis

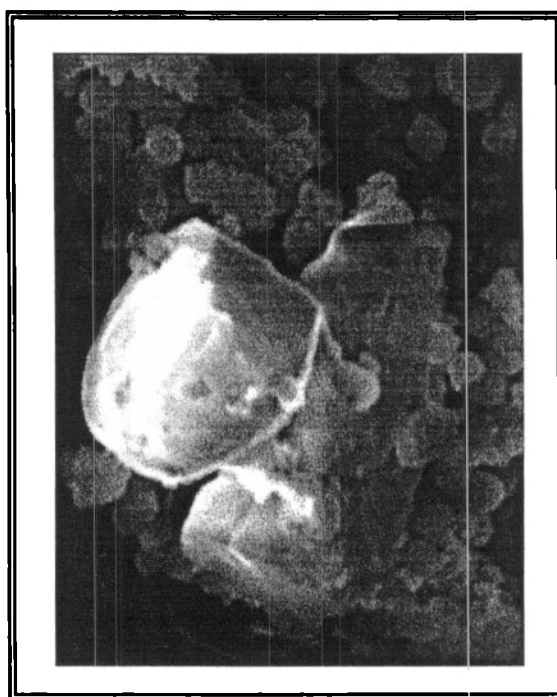


Imagen obtenida a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido, celda 7 2,6 diamino antraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$

## 4.1 Voltametría cíclica.

El campo de la química electroanalítica involucra estudios sobre fenómenos que se llevan a cabo dentro de una celda electroquímica. Todas las mediciones eléctricas básicas: corriente, resistencia y voltaje se han empleado por separado o en conjunto para propósitos analíticos. Cuando se usa un potencial o una corriente impuesta al sistema, la variable dependiente es una función tanto del tiempo como de la concentración. Los diversos tipos de variaciones bidimensionales (corriente eléctrica y potencial de ionización) a cualquier concentración, permiten obtener un voltamograma variando el voltaje y observando la corriente. Los métodos electrométricos están caracterizados por un alto grado de sensibilidad, selectividad y precisión. Los parámetros importantes en un voltamograma cíclico son el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), la intensidad de pico catódica ( $i_{pc}$ ) y la intensidad de pico anódica ( $i_{pa}$ ) [40].

Para realzar el análisis de un voltamograma se emplean los siguientes términos:

**Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico.** Punto a partir del cual comienza la lectura del voltamograma, indica el límite del extremo catódico en términos del potencial (voltaje) en la zona de oxidación.

**Extremo final del barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico.** Punto en el cual comienza el barrido inverso, indica el límite del extremo anódico en términos del potencial (voltaje) en la zona de reducción.

**Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica.**

Punto a partir del cual comienza la lectura del voltamograma, indica el límite del extremo catódico de salida de corriente en la zona de oxidación.

**Extremo final del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica.**

Punto en el cual comienza el barrido inverso, indica el límite del extremo anódico de salida de corriente en la zona de reducción.

**Velocidad de barrido.** Velocidad en mV/s a la cual se realiza el barrido del voltamograma. En el presente trabajo la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.

**Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).** Determina el punto de potencial termodinámico donde la velocidad de reacción de oxidación es igual a la velocidad de reacción. Por lo anterior, la suma en corriente de ambas reacciones electroquímicas es igual a cero. El valor del potencial será siempre diferente a cero.

#### **4.1.1 Voltametrías cíclicas de los compuestos donadores**

##### **4.1.1.1 Voltametría cíclica TTF**

La VC del TTF se llevó a cabo utilizando como disolvente en todas las soluciones el nitrobenceno; para preparar la solución 0.1 M de TTF (1 mol = 238.25 g) se adicionó 0.238 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente y para el electrolito de soporte, se preparó la solución con concentración 0.1 M, pesando 0.1646g (0.001 mol) de tetrabutilamonio tetrafluoroborato ( $C_{16}H_{36}BF_4N$ ).

Los parámetros de operación observados son los siguientes:

- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico: -1.20 V.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico: 1.50 V.
- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica:  $-0.110 \times 10^{-4}$  A.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica:  $0.075 \times 10^{-4}$  A.
- Velocidad de barrido: 100 V/s.
- Potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$ : -1.0 V

En el voltamograma del TTF, se representa gráficamente la intensidad de corriente (I) medido en amperes (A) en el eje de las ordenadas (Y) y el potencial eléctrico en voltios (E/V) en el eje de las abscisas (X); y como producto del proceso de óxido-reducción se presentan dos picos de potencial de oxidación correspondientes a la capacidad de donar electrones y un proceso reversible en el cual se observan dos picos de potencial de reducción correspondientes a la capacidad del TTF de aceptar electrones.

El barrido catódico donde se inicia la VC es -1.20 V con  $-0.110 \times 10^{-4}$  A. A medida que se acerca al potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  (-1.0 V) se reduce la intensidad de corriente, en esta zona catódica (zona de reducción) presentando un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente desde -1.0 V a 0 V. Pasando el potencial de corrosión se favorece la reacción de oxidación (zona de oxidación) del TTF donde a 0.35V se registra la aparición del primer pico anódico y en 0.70 V la aparición del segundo pico anódico, posteriormente no hay cambio de salida de corriente durante el barrido hasta llegar al valor de 1.25 V. Posteriormente se incrementa la salida de corriente posiblemente atribuida a la reacción de oxidación de la especie de análisis; cada cambio de pendiente en la curva electroquímica significa un cambio de proceso

hasta llegar al extremo final del barrido catódico-anódico de valor de potencial en 1.5 V con  $0.075 \times 10^{-4}$  A en la salida de corriente. El barrido inverso comienza en 1.5 V siendo la misma reacción el cambio de pendiente. Existe un proceso electroquímico en el rango de 0.75 V hasta 0 V debido al proceso de reversibilidad de la especie en cuestión, de este punto al extremo catódico no se presenta otro proceso electroquímico relevante. El proceso involucra dos potenciales redox  $E_D^1$  y  $E_D^2$  para el  $TTF \rightleftharpoons (TTF)^+ \rightleftharpoons (TTF)^{2+}$  ver figura 4.1.1.

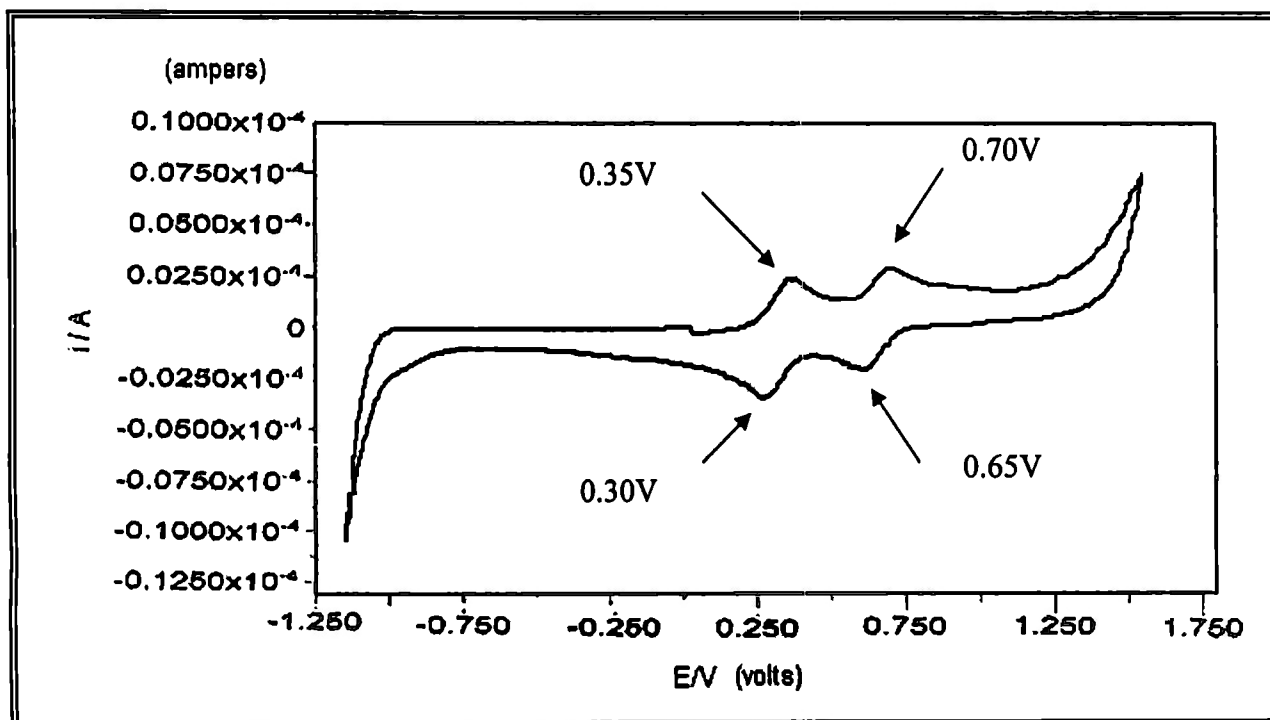


Figura 4.1.1- Voltametría cíclica de tetratiofulvaleno (TTF).

#### 4.1.1.2.- Voltametría cíclica 2,6 diaminoantraquinona

La VC de la 2,6 diaminoantraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ) se llevó a cabo utilizando como disolvente en todas las soluciones el 1,1,2-tricloroetano. Para preparar la solución 0.1 M de 2,6 diaminoantraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ) (1 mol = 238.25 g) se adicionó 0.238 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente y para el electrolito de soporte, se preparó la solución con concentración 0.1 M pesando 0.1646g (0.001 mol) de tetrabutylamoniotetrafluoroborato ( $C_{16}H_{36}BF_4N$ ). Los parámetros de operación observados son los siguientes:

- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico: -1.75 V.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico: 1.75 V.
- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica:  
 $-0.35 \times 10^{-3}$  A.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica:  
 $+0.15 \times 10^{-3}$  A.
- Velocidad de barrido: 100 V/s.
- Potencial de corrosión  $E_{corr}$ : -1.0 V.

En el voltamograma de la 2,6 diaminoantraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ), se representa gráficamente la intensidad de corriente (I/A) en el eje de las ordenadas (Y) y el potencial eléctrico (E/V) en el eje de las abscisas (X); se presentan dos picos de potencial de oxidación.

El barrido catódico donde se inicia la VC es -1.75 V con  $-0.35 \times 10^{-3}$  A. A medida que se acerca al potencial de corrosión  $E_{corr}$  (-1.0 V) se disminuye la intensidad de corriente, en esta zona catódica (zona de reducción). Se presentó un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente desde -1.0 a 0 V; pasando el potencial de corrosión se favorece la reacción de oxidación (zona de oxidación) donde a -0.15V se registra la aparición del primer pico anódico,

posteriormente no hay cambio de salida de corriente durante el barrido hasta llegar al valor de 1.0 V, posteriormente se incrementa la salida de corriente posiblemente atribuida a la reacción de oxidación de la especie de análisis (cada cambio de pendiente en la curva electroquímica significa un cambio de proceso) hasta finalizar el barrido catódico-anódico a un valor de potencial de 1.75 V con una salida de corriente de  $0.15 \times 10^{-3}$  A. Una vez que comienza el barrido inverso, existe un proceso electroquímico en el rango de 0.35 V hasta  $-0.25$  V debido a procesos posteriores de oxidación, de este punto hasta finalizar el barrido anódico-catódico no se presenta otro proceso electroquímico relevante, ver figura 4.1.2.

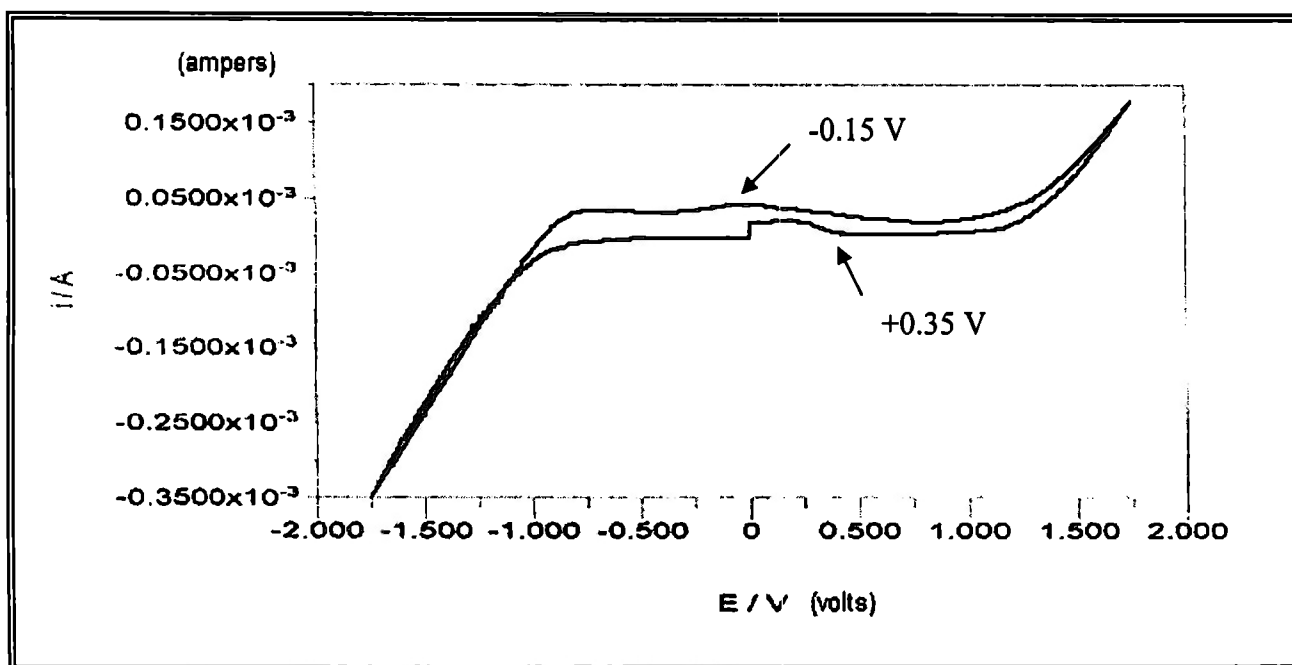


Figura 4.1.2 -Voltametría cíclica de 2,6 diaminoantraquinona.

#### 4.1.2.- Voltametrías cíclicas de los compuestos aceptores

##### 4.1.2.1.- Voltametría cíclica 4-N,N-dialquilaminofenilmetano (cristal violeta)

La VC de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) y como electrolito de soporte a una concentración 0.1 M, 0.1646g (0.001 mol) de tetrabutilamonio tetrafluoroborato ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ ). La solución 0.1 M de cristal violeta ( $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Cl}$ ) se preparó adicionando 0.242 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente. Los parámetros de operación observados son los siguientes:

- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico: -1.75 V.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico: 1.5 V.
- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica:  $-0.170 \times 10^{-3}$  A.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica:  $+0.15 \times 10^{-3}$  A.
- Velocidad de barrido: 100 V/s.
- Potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$ : -1.30V.

El barrido catódico-anódico donde inicia la VC es -1.75 V de potencial y  $-0.170 \times 10^{-3}$  A de salida de corriente, a medida que se acerca al potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  (-1.30 V) se reduce la intensidad de corriente catódica. Se presentó comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente desde -1.75 hasta -1.30 V, pasando el potencial de corrosión se presentó un pico de potencial en -1.25 V muy cercano al potencial de corrosión favoreciéndose la reacción de reducción. En -0.75V se presenta un proceso electroquímico con la aparición del segundo pico catódico en la zona de reducción, posteriormente en el extremo anódico (zona de oxidación) se presentó un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente (de -0.5 a 0.25 V),



por otro lado no hay cambio de salida de corriente durante el barrido catódico-anódico hasta llegar al valor de 0.25 V. Posteriormente se incrementa la salida de corriente posiblemente atribuida a la reacción de reducción de la especie de análisis hasta llegar al extremo final del barrido catódico-anódico de valor de potencial de 1.5 V y salida de corriente en  $0.015 \times 10^{-3}$  A. El barrido inverso comienza en 1.5 V siendo la misma reacción el cambio de pendiente, existe un proceso electroquímico en -0.65 V debido a procesos posteriores de oxidación, de éste punto hasta finalizar el barrido anódico-catódico no se presenta otro proceso electroquímico relevante, ver figura 4.1.3.

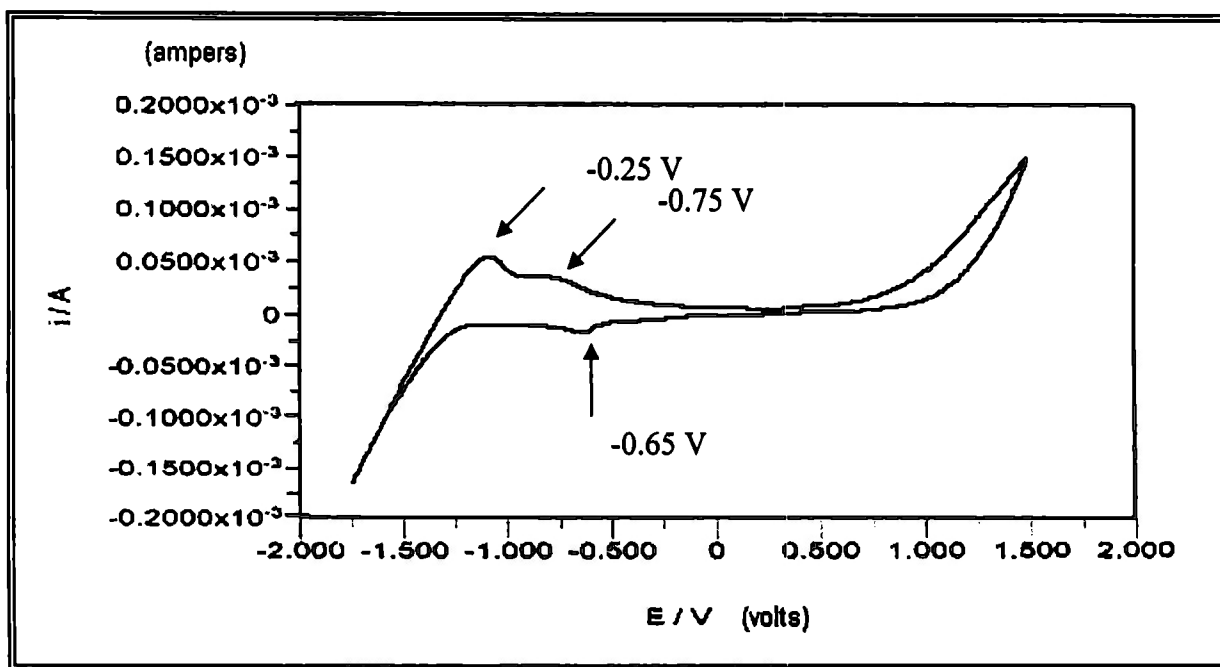


Figura 4.1.3 -Voltametría cíclica de 4-N,N-dialquilaminofenilmetano.

**4.1.2.2.- Voltametría cíclica ferratoIII pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina****(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]**

La VC de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente el 1,1,2-tricloroetano (ClCH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>) y como electrolito de soporte 0.1646 g (0.001 mol) de tetrabutilamonio tetrafluoroborato (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>4</sub>N) en una concentración 0.1 M. La solución 0.1 M de (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] se preparó adicionando 0.474 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente.

Los parámetros de operación observados son los siguientes:

- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico: -1.90 V.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico: + 2.20 V.
- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica: - 0.130 x 10<sup>-3</sup> A.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica: + 0.0120 x 10<sup>-3</sup> A.
- Velocidad de barrido: 100 eV/s.
- Potencial de corrosión E<sub>corr</sub>: -1.40 V.

El barrido catódico-anódico donde se inicia la VC es -1.90 V de valor de potencial y -0.130 x 10<sup>-3</sup> A de salida de corriente. A medida que se acerca al potencial de corrosión E<sub>corr</sub> (-1.4 V) disminuyó la intensidad de corriente catódica, en esta zona de reducción. Se presentó un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente desde -1.0 hasta 0 V. Pasando el potencial de corrosión a la zona de oxidación no hay cambio de salida de corriente durante el barrido catódico-anódico hasta llegar al extremo final anódico de valor de potencial en 2.20 V y

salida de corriente en  $0.0120 \times 10^{-3}$  A. El barrido inverso comienza en 2.20 V hasta llegar a  $-1.25$  V donde se presenta un cambio de pendiente, existe un proceso electroquímico en el intervalo de  $-1.5$  a  $-1.75$  V donde se presenta un pico de reducción, de este punto al extremo catódico no se presenta otro proceso electroquímico relevante, ver figura 4.1.4.

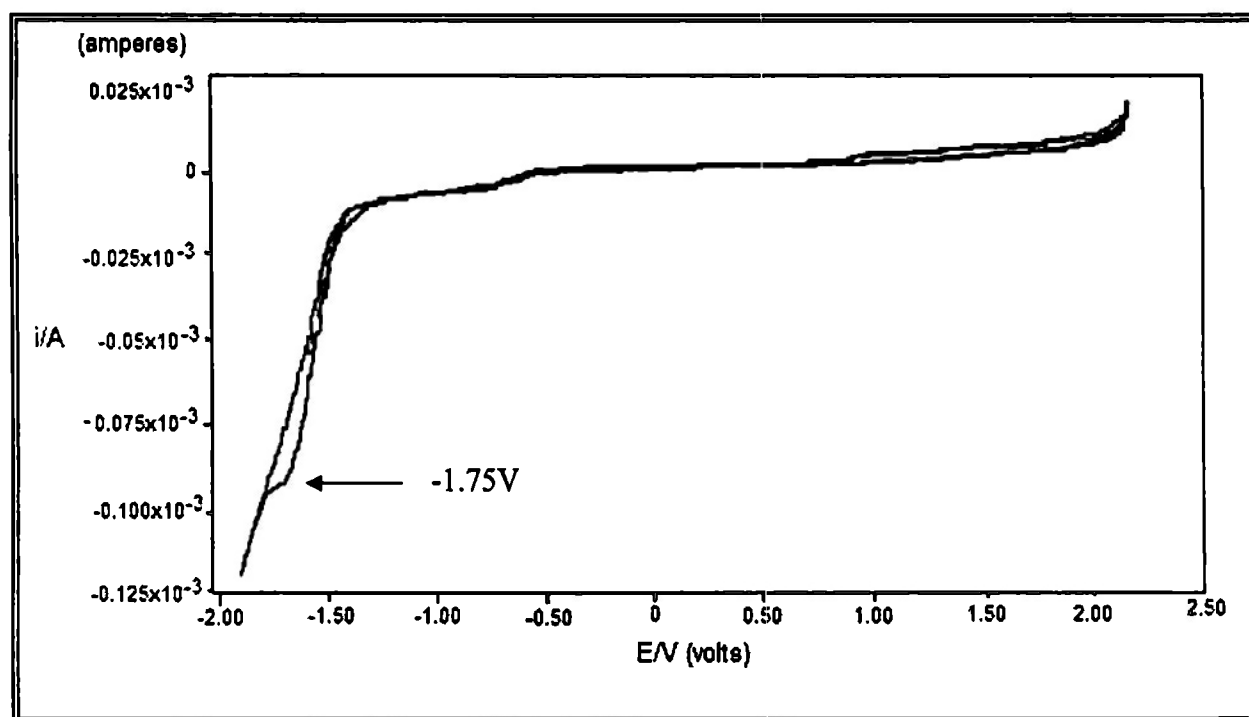


Figura 4.1.4 -Voltametría cíclica de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .

#### 4.1.2.3.- Voltametría cíclica ferrato III pentacianonitrosil de sodio $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

La VC de este compuesto se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol y como electrolito de soporte el tetrabutilamonio tetrafluoroborato ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ ) con concentración 0.1 M. La solución 0.1 M de  $(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}])$  se preparó adicionando 0.128 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente. Los parámetros de operación observados son los siguientes:

- Extremo inicial de barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico:- 1.00 V.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico:1.25 V.
- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica:  
-  $0.085 \times 10^{-3}$  A.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica:  
 $+ 0.0375 \times 10^{-3}$  A.
- Velocidad de barrido: 100 V/s.
- Potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$ : -0.85 V

El barrido catódico-anódico donde se inicia la VC es -1.00 V con  $-0.0850 \times 10^{-3}$  A. A medida que se acerca al potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  (-0.85 V) se incrementa la intensidad de corriente catódica, en esta zona de reducción. Se presentó un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente desde -1.0 a -0.85V. Pasando el potencial de corrosión se presenta un pico de reducción (-0.80V) muy cercano al potencial de corrosión lo que favorece la reacción de reducción. Posteriormente no hay cambio de salida de corriente durante el barrido catódico-anódico hasta llegar al valor de 0.75 V donde se presenta un cambio de pendiente en la curva electroquímica hasta llegar al extremo final del barrido catódico-anódico con un valor de potencial de 1.25 V y  $0.0375 \times 10^{-3}$  A de salida de corriente. El barrido inverso comienza en 1.25 V el cambio de pendiente corresponde seguramente a la oxidación del H<sub>2</sub>O ya que valores de potencial muy elevados (>1.0 V) se presenta la oxidación del agua liberando oxígeno<sup>1</sup>, de este punto al extremo catódico no se presenta otro proceso electroquímico relevante, ver figura 4.1.5.

1  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons$  medio ácido, PH < 4  
 $4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons$  medio básico, PH > 4

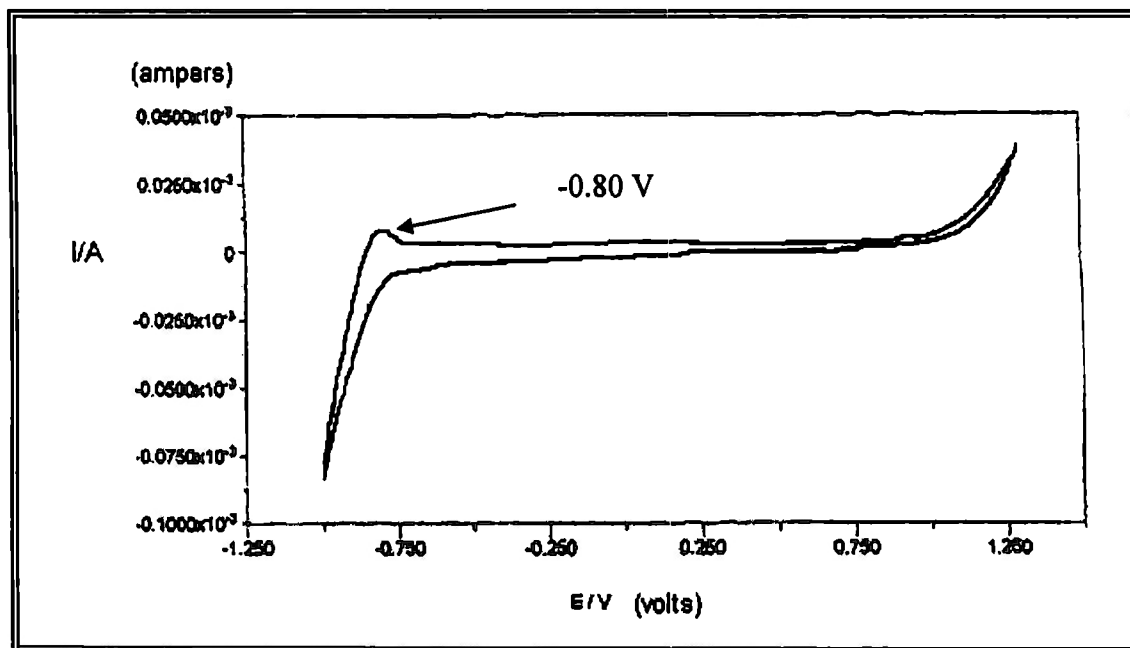


Figura 4.1.5- Voltametría cíclica de  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .

#### 4.1.2.4.- Voltametría cíclica cromato III trioxalato de potasio $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{NO}]$ .

La VC del  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{NO}]$  se llevó a cabo utilizando como disolvente etanol y como electrolito de soporte el tetrabutilamonio tetrafluoroborato ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ ) con concentración 0.1M. La solución 0.1M de  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{NO}]$  se preparó adicionando 0.128g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente. Los parámetros de operación observados son los siguientes:

- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de potencial catódico: - 1.35 V.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de potencial anódico: 1.125 V.
- Extremo inicial del barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente catódica:  
-0.0800 x  $10^{-3}$  A.
- Límite máximo de barrido catódico-anódico, límite de intensidad de corriente anódica:  
+0.050 x  $10^{-3}$  A.

- Velocidad de barrido: 100 V/s.
- Potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$ : -1.15V.

El barrido catódico-anódico donde se inicia la VC es -1.35 V con  $-0.080 \times 10^{-3}$  A. A medida que se acerca al potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  (-1.15 V) disminuye la intensidad de corriente en esta zona de reducción. Se presentó un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente desde -1.35 a -1.15V, pasando el potencial de corrosión se presentó un pico de potencial de reducción en -1.10 V muy cercano al potencial de corrosión favoreciéndose la reacción de reducción de la especie. Posteriormente no hay cambio de salida de corriente durante el barrido catódico-anódico hasta llegar al valor de 0.5 V donde se incrementa la salida de corriente; cada cambio de pendiente en la curva electroquímica significa un cambio de proceso, el extremo final del barrido catódico-anódico es 1.125 V de potencial con  $0.050 \times 10^{-3}$  A de salida de corriente. El barrido inverso comienza y se presentó un comportamiento lineal entre el potencial y la salida de corriente hasta 0.05V donde existe un proceso electroquímico de oxidación, de este punto al extremo catódico no se presenta otro proceso electroquímico relevante, ver figura 4.1.6.

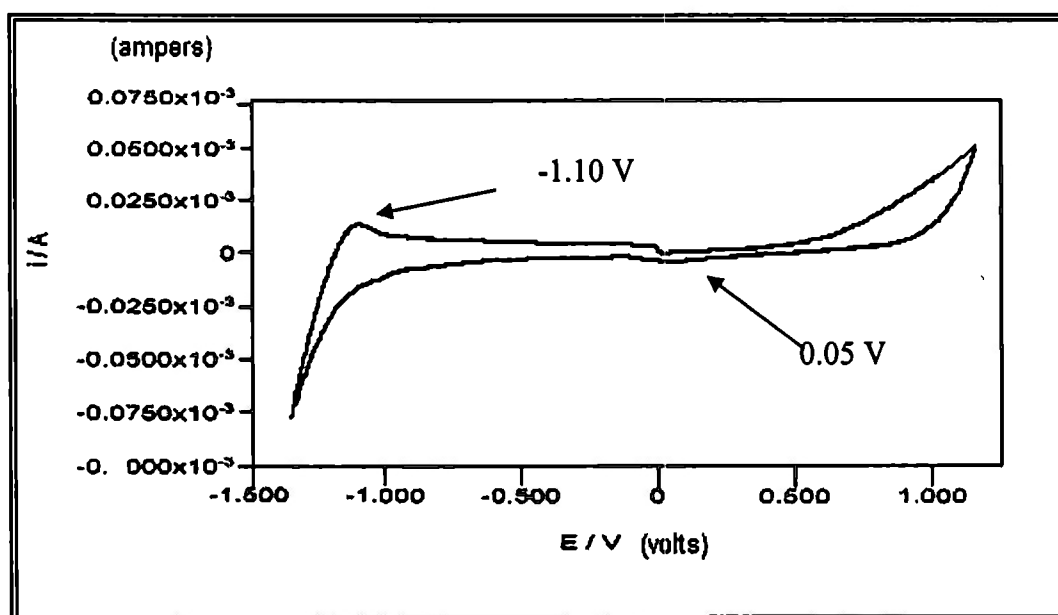


Figura 4.1.6- Voltametría cíclica de  $K_3[Cr(C_2O_4)_5NO]$ .

### 4.1.3 Cálculo de diferencias de potencial

En la tabla 4.1.1 se muestran los potenciales de oxidación y de reducción de cada compuesto de partida obtenidos a partir de los voltamogramas.

*Tabla 4.1.1- Potenciales de oxidación y reducción de compuestos de partida.*

Compuestos de Partida	Pico catódico ( $E_{pc}$ ) Potencial de reducción ( $E_{reducción}$ )	Pico anódico ( $E_{pa}$ ) Potencial de oxidación ( $E_{oxidación}$ )
TTF	0.30 V 0.65V	0.35V 0.70 V
2,6 diaminoantraquinona	-	-0.15 V 0.350 V
4-N,N-dialquilaminofenilmetano	-0.25 V - 0.65 V -0.75V	-
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•2H <sub>2</sub> O	-1.75V	-
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	-0.80 V	-
K <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> NO]	-1.10 V	0.05 V

Mediante la diferencia de los potenciales de oxidación con respecto a los potenciales de reducción se obtiene el potencial de óxido-reducción  $\Delta E_{redox}$  de cada combinación de compuestos de partida; Se resta el valor del potencial de reducción del compuesto aceptor (ganancia de  $e^-$  = reducción) del valor del potencial de oxidación del compuesto donador (pérdida de  $e^-$  = oxidación). Con el  $\Delta E_{redox}$  resultante se puede llevar a cabo un análisis para determinar la probabilidad de éxito en la combinación de aceptores y donadores para la síntesis de materiales moleculares.

$$\Delta E_{redox} = E_{reducción(aceptor)} - E_{oxidación(donador)} \quad (4.1)$$

Donde  $E_{reducción(aceptor)}$  es el potencial de reducción del compuesto aceptor y  $E_{oxidación(donador)}$  es el potencial de oxidación del compuesto donador. El número total de combinaciones posibles de aceptores y donadores para la reacción de materiales moleculares se muestra en la tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.2- Diferencias de potencial.

Donadores \ Aceptores	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]•2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	K <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> NO]	4-N,N-dialquilaminofenilmetano		
	ΔE redox	ΔE redox	ΔE redox	ΔE redox 1	ΔE redox 2	ΔE redox 3
TTF	-2.1V	-1.15V	-1.45	-1.10V	-0.60 V	-1.00V
	-2.45 V	-1.50V	-1.80	-1.45V	-0.95 V	-1.35V
2,6 diaminoantra quinona	-1.60 V	-0.95 V	-0.95	-0.60 V	-0.10 V	-1.50 V

Saito y Ferraris proponen que la probabilidad de éxito en la formación de un material molecular se incrementa si  $\Delta E_{\text{redox}}$  se encuentra dentro del intervalo  $-0.02\text{V} \leq \Delta E_{\text{redox}} \leq 0.34$  para los materiales moleculares derivados del TCQM [55,56]. Este intervalo representa que los potenciales redox de moléculas del donador y aceptor bajo las mismas condiciones experimentales (potencial de oxidación del donador  $E_D$  y potencial de oxidación del aceptor  $E_A$ ) son adecuados para la formación de materiales moleculares cuando  $E_D - E_A$  es mayor a  $-0.02$ , y se encuentra entre  $-0.02 > E_D - E_A < +0.034$  tanto para los iones en un CTC como para los estados neutros [57].

Todos los valores de  $\Delta E_{\text{redox}}$  obtenidos en el presente trabajo se encuentran fuera de dicho intervalo, sin embargo este resultado no significa que el material molecular no se forme, ya que esta regla no es absoluta para los compuestos analizados en el proyecto debido a que no están presentes las mismas condiciones de experimentación y la gama de aceptores y donadores que los analizados por estos autores, sin embargo se toma como referencia su resultado por ser el único parámetro de referencia para la síntesis de materiales moleculares reportado en la bibliografía.



De acuerdo a la tabla 4.1.2 y basados en la regla de Safto y Ferraris, las combinaciones de compuestos donadores y aceptores reportados en el presente trabajo, no tienen probabilidades de éxito para la formación de materiales moleculares y sin embargo como se observó en el apartado 3.8 de condiciones y resultados experimentales del capítulo 3 referente al desarrollo experimental, 66% de las celdas electroquímicas conformadas por 2,6 diaminoantraquinona como agente donador y el  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  como agente aceptor formaron producto. A partir del análisis de las voltametrías cíclicas se puede predecir que la combinación del donador TTF con el aceptor  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ , tiene probabilidades de éxito en la formación de materiales moleculares debido a que el primero tiene la cualidad de donar electrones en el proceso de óxido reducción y el  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  de aceptar electrones.

A partir del análisis VC del 4-N,N-dialquilaminofenilmetano y el  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ , se predice la inexistencia de un proceso de oxido-reducción entre estas especies debido a que ambas presentan un proceso de reducción inicial, lo cual impide un intercambio electrónico entre ellas, un compuesto aceptor electrónico en presencia del carbocatión 4-N,N-dialquilaminofenilmetano, lo desestabiliza y desactiva los anillos bencénicos en los cuales se puede llevar a cabo el intercambio electrónico, inhibiendo el proceso redox.

Por otro lado el voltamograma del  $K_3[Cr(C_2O_4)_5NO]$  también presenta potenciales de reducción indicando que para el sistema empleado, éste compuesto presenta un proceso redox inicial de reducción por lo que no se efectuará una reacción reversible de electrosíntesis entre el 4-N,N-dialquilaminofenilmetano y el  $K_3[Cr(C_2O_4)_5NO]$ , ambos aceptores electrónicos. El resultado experimental en las celdas conformadas por estos compuestos concuerda con lo expuesto anteriormente, ya que ninguna celda con 4-N,N-dialquilaminofenilmetano y  $K_3[Cr(C_2O_4)_5NO]$  o  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  formó producto.

## 4.2 Espectroscopia infrarroja.

Otra técnica que se utilizó para la detección positiva de materiales moleculares es la espectroscopia infrarroja (IR), basada en la caracterización de los enlaces presentes en el compuesto, indica si existe concordancia de enlaces entre los compuestos de partida y los productos. El espectro IR se divide en tres regiones denominadas IR cercano, medio y lejano, cada uno con técnicas de análisis y aplicaciones muy diferentes [40,41]:

- ❖ La principal aplicación de la región IR lejana ( $650$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $>15\ \mu\text{m}$ ) es la determinación de estructuras de especies inorgánicas y órgano metálicas que se basan en las medidas de absorción.
- ❖ El IR cercano ( $4000$  a  $14000\text{ cm}^{-1}$  y  $0.75$  a  $2.5\ \mu\text{m}$ ) es de gran utilidad para el análisis cualitativo y cuantitativo de especies.
- ❖ La región espectral del IR medio es la más utilizada ( $670$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $2.5$  a  $14.9\ \mu\text{m}$ ); se emplea para el análisis cualitativo y la determinación estructural, teniendo como base los espectros de absorción para la identificación de especies orgánicas, inorgánicas y biológicas.

La molécula sufre un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento de vibración y rotación, lo que origina un campo eléctrico asociado a la radiación

y cambios en la amplitud de la vibración molecular. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar la transferencia neta de energía, la cual es responsable de un proceso de absorción. Para las especies moleculares, los espectros de absorción, emisión y reflexión en el IR, se explican asumiendo los resultados de cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. La frecuencia aproximada a la que un grupo funcional (ejemplo: C=O, C=C, C-H, O-H) absorbe radiación en el IR se puede calcular a partir de la masa de los átomos y de la constante de fuerza del enlace entre ellos. Estas frecuencias, denominadas “frecuencias de grupo”, presentan variaciones debido a las interacciones con otras vibraciones asociadas a los átomos que forman el grupo. Se puede asignar un intervalo de frecuencias dentro del cual es muy probable encontrar el pico de absorción para un grupo funcional determinado. Pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de las moléculas dan lugar a cambios significativos en la distribución de los picos de absorción; las bandas de absorción son la combinación de distintas interacciones y dependen de la estructura del esqueleto completo de la molécula para fines de identificación.

Para las medidas de absorción del IR se empleó un instrumento múltiple tipo espectrofotómetro marca Bruker, modelo Tensor 27, que emplea la transformada de Fourier para medidas cualitativas y cuantitativas. Es un instrumento de un solo haz que presenta un aumento del cociente señal/ruido, lo que lo hace eficiente para muestras de tamaño muy pequeño y/o barridos rápidos en la determinación de la transmitancia o absorbancia. Una de las técnicas más populares para el manejo de muestras sólidas es la formación de pastillas de bromuro de potasio KBr. Las sales de los haluros tienen la propiedad de fluir en frío, por lo que cuando se presiona suficientemente este material finamente pulverizado, presenta

propiedades transparentes o translúcidas como el vidrio. El procedimiento llevado a cabo para la elaboración de la pastilla de KBr fue el siguiente.

1. Depositar una pequeña cantidad de la muestra a analizar, aproximadamente 1:10 (compuesto:KBr), en un mortero de ágata inerte.
2. Pulverizar y mezclar finamente ambos componentes.
3. Colocar una pequeña cantidad de la mezcla en el molde de la pastilla formado de tres partes: dos platinas con acabado pulido a espejo y una hembra circular en forma de anillo.
4. El polvo de la mezcla es distribuido uniformemente sobre la base de una de las platinas de tal manera que no existan zonas con exceso o deficiencia de material que pudieran ocasionar la formación irregular de la pastilla y por consecuencia la presencia de zonas muy gruesas, quebradizas o incompletas.
5. El molde se coloca en un dispositivo cilíndrico que se desempeña como mecanismo de sujeción para ejercer aproximadamente 2 toneladas de presión sobre las paredes del molde y “compactar las moléculas del KBr”, de manera que cambie su configuración cristalina a un estado amorfo y vítreo.
6. Se obtienen pastillas translúcidas que permiten el paso de la luz y el haz de rayo infrarrojo para el análisis IR.
7. La desventaja de este tipo de muestras es la alta capacidad higroscópica que presenta el KBr, que de no conservarse este material dentro de una estufa en condiciones de temperatura mayores a 120 °C para secado, la banda de absorción del agua (3000-3500 $\text{cm}^{-1}$ ) se presentará en el espectro de análisis modificando la escala del espectro y en el peor de los casos ocultando señales importantes del análisis IR.

Una vez que se han obtenido las pastillas de KBr de la muestra por analizar, se colocan dentro del compartimiento del equipo de IR previamente mencionado se cierra para conservar su interior con bajo contenido de humedad y finalmente se realiza el análisis IR.

A continuación se listan los pasos a seguir para la obtención de los espectros infrarrojos:

1. Acceder al software "Opus" y ubicarse en la ventana principal con las funciones requeridas para realizar el análisis.
2. Realizar primero un análisis "blanco" para eliminar cualquier información previa que pueda existir en la memoria del sistema. Se verifica que la señal resultante sea una línea recta ubicada aproximadamente en el intervalo (0-100% de absorbancia).
3. Guardar el archivo con el nombre de la muestra analizar y verificar su ruta de acceso.
4. Iniciar el análisis IR con la función de medición avanzada y verificar que se realicen entre 15 y 18 barridos sobre la muestra.
5. Una vez obtenido el espectro, modificar la escala para su mejor apreciación y anexar la información de las señales presentes en el espectro.

Los espectros realizados son los correspondientes a los compuestos finales formados en las celdas de electrosíntesis (ver Apéndice B: espectro B-11 (celda 6), espectro B-12 (celda 7), espectro B-13 (celda 8) y finalmente el espectro B-14 (celda 9)). Para la comparación de la

estructura de los compuestos finales se realizaron también los espectros IR de los compuestos de partida puros con la finalidad de detectar las señales características de los enlaces presentes en cada compuesto.

Para llevar a cabo este análisis se efectuaron los espectros de los compuestos donadores: TTF (espectro B-4), 2,6 diaminoantraquinona (espectro B-5) y BSe (espectro B-6) y de los compuestos aceptores: 4-N,N-dialquilaminofenilmetano (espectroB-7),  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  (espectroB-8),  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  (espectroB-9) y  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  (espectro B-10). A continuación se presenta las bandas de absorción resultantes tanto de los compuestos finales como de los compuestos de partida, reportados en longitud de onda ( $cm^{-1}$ ).

#### 4.2.1.- Análisis de espectros infrarrojos – bandas de absorción presentes en compuestos donadores y compuestos aceptores [40,58,59].

En el espectro correspondiente al TTF (espectro B-4) se observan entre todas dos bandas de absorción importantes:  $1122.14\text{ cm}^{-1}$  que determina la presencia del enlace entre el azufre y carbono ( $>C=S$ ) representado en el intervalo  $1200-1050\text{ cm}^{-1}$  y  $680.20\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza la estructura interna del TTF con base en dobles enlaces carbono-carbono ( $HR>C=C<RH$ ) que se encuentra entre  $730-675\text{ cm}^{-1}$  [40,41,58].

En el espectro correspondiente a 2,6 diaminoantraquinona (espectro B-5) se observan como señales importantes:  $3324.95\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo amina ( $=NH$ ) ubicado en el intervalo  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ ;  $1656.51\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al alargamiento ( $C=O$ ) característico de las quinonas, intervalo  $1690-1660\text{ cm}^{-1}$ . La señal  $1570.72\text{ cm}^{-1}$  se encuentra en el intervalo  $1650-1560\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo amino ( $-NH_2$ ).  $844.93\text{ cm}^{-1}$  representa el enlace de dos

hidrógenos (H) adyacentes en el patrón de sustitución del anillo bencénico (*para* sustituido) ubicados en el intervalo 860-800  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente 662.47  $\text{cm}^{-1}$  que caracteriza la estructura interna (C-C) de la 2,6 diaminoantraquinona, intervalo 730-675  $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Las bandas de absorción presentes en el BSe (espectro B-6) son: 3448.19  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo amina (=NH) presente en el intervalo 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ . 1637.37  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo (>C=N) intervalo 1660-1480  $\text{cm}^{-1}$  asociado a sistemas cíclicos. 1508.63  $\text{cm}^{-1}$  que se interpretó como la señal correspondiente al anillo aromático que se encuentra representado por las señales en 1600,1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ . 1108.32  $\text{cm}^{-1}$  que determina la presencia de los elementos azufre y carbono grupo (>C=S) representado en el intervalo 1200-1050  $\text{cm}^{-1}$  [40,58,59]. En la tabla 4.2.1 se resumen las bandas de absorción resultantes en los espectros IR de los compuestos donadores.

Tabla 4.2.1 - Bandas de absorción de espectros infrarrojo en compuestos donadores.

COMPUESTOS DONADORES		
TTF	2,6 diaminoantraquinona	BSe
1122.14 $\text{cm}^{-1}$	3324.95 $\text{cm}^{-1}$	3448.19 $\text{cm}^{-1}$
680.20 $\text{cm}^{-1}$	1656.51 $\text{cm}^{-1}$	1637.37 $\text{cm}^{-1}$
	1570.72 $\text{cm}^{-1}$	1508.63 $\text{cm}^{-1}$
	844.93 $\text{cm}^{-1}$	1108.32 $\text{cm}^{-1}$
	662.47 $\text{cm}^{-1}$	

Las bandas de absorción presentes en el 4-N,N-dialquilaminofenilmetano (espectro B-7) son: 1655.25  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo (>C=N) asociado a sistemas cíclicos que presentan su señal IR en el intervalo 1660-1480  $\text{cm}^{-1}$ ; 1581.88  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al anillo aromático que se

encuentra caracterizado por las señales en 1600, 1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; 1523.35  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo ( $>\text{NH}$ ) se encuentra caracterizado por la banda de absorción ubicada en el intervalo 1580-1490 $\text{cm}^{-1}$ ; 1358.2  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del ( $-\text{CH}_3$ ) que se encuentra entre 1340-1370  $\text{cm}^{-1}$ . 939.22  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del ( $\text{HRC}=\text{CH}_2$ ) en el intervalo 940-900  $\text{cm}^{-1}$ . 742.57  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del ( $\text{C}-\text{Cl}$ ) que se encuentra en el intervalo 800-600  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente 721.88  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del ( $\text{HR}>\text{C}=\text{C}<\text{RH}$ ) que caracteriza la estructura interna del 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ubicada entre 730-675  $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Las bandas de absorción en el  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  (espectro B-8) son: 2206.50  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo ciano ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) que se encuentra en el intervalo 2260-2200  $\text{cm}^{-1}$  que en ocasiones es muy débil o no aparece; 1620.07  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo nitro ( $-\text{N}=\text{O}$ ) presenta su banda de absorción en el intervalo 1630-1550 $\text{cm}^{-1}$ ; 1583.34  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al anillo aromático que se encuentra caracterizado por las señales en 1600,1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente 1435.73  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del (PPh) se encuentra en 1440  $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Las bandas de absorción presentes en el  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (espectro B-9) son: 3629.10  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del agua de recristalización que se encuentra ubicada en el intervalo 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$ . 2174.08  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo ciano ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) se encuentra en el intervalo 2260-2200  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente 1616.88  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo nitro ( $-\text{N}=\text{O}$ ) presenta su banda de absorción en el intervalo 1630-1550 $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Las bandas de absorción presentes en el  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (espectro B-10) son: 3443.21  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del agua de recristalización que se encuentra ubicada en el intervalo 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de absorción 1390.47  $\text{cm}^{-1}$



correspondiente al grupo carboxilato ( $-\text{CO}_2-$ ) que se encuentra en el intervalo  $1420\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  [36,52,53]. En la tabla 4.2.2 se resumen las bandas de absorción resultantes en los espectros IR de los compuestos aceptores.

**Tabla 4.2.2-** Bandas de absorción de espectros infrarrojos en compuestos aceptores.

COMPUESTOS ACEPTORES			
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	$\text{K}_2[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4-N,N-dialquilaminoanilino
2206.50 $\text{cm}^{-1}$	3443.21 $\text{cm}^{-1}$	3629.10 $\text{cm}^{-1}$	1523.35 $\text{cm}^{-1}$
1620.07 $\text{cm}^{-1}$	1390.47 $\text{cm}^{-1}$	2174.08 $\text{cm}^{-1}$	1655.25 $\text{cm}^{-1}$
1583.34 $\text{cm}^{-1}$		1616.88 $\text{cm}^{-1}$	1581.88 $\text{cm}^{-1}$
1435.73 $\text{cm}^{-1}$			1358.2 $\text{cm}^{-1}$
			939.22 $\text{cm}^{-1}$
			742.57 $\text{cm}^{-1}$
			721.88 $\text{cm}^{-1}$

#### 4.2.2.- Análisis de espectros infrarrojos – bandas de absorción presentes en compuestos finales.

Una vez que se han determinado las bandas de absorción características de los enlaces presentes en las moléculas de los compuestos donadores y aceptores, se efectuó el análisis de espectroscopia IR en los compuestos finales ( ver Apéndice B: espectro B-11 (celda 6), espectro B-12 (celda 7), espectro B-13 (celda 8) y finalmente el espectro B-14 (celda 9)), que dieron resultados positivos:

- TTF y  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  celdas 2,3 y 6.

b) 2,6 diaminoantraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  celdas 7,8, y 9.

Las celdas efectuadas con TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  (celdas 1,4,5); BSe y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  (celda 10) y 4-N,N-dialquilaminofenilmetano con  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  o  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  (celdas 11-23), no presentaron formación de producto en el proceso de electrosíntesis, debido a que no se lograron las condiciones óptimas requeridas ó en el caso del -N,N-dialquilaminofenilmetano con  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  o  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  el comportamiento redox inicial de estos compuestos es oxidante no habiendo transferencia electrónica entre ellos.

En la tabla 4.2.3 se resumen las bandas de absorción resultantes en los espectros IR de los compuestos finales. Se buscó la concordancia con las bandas de absorción encontradas en los espectros de los compuestos aceptores (ver tabla 4.2.2) y compuestos donadores (ver tabla 4.2.1) y finalmente se realizó el análisis de bandas de absorción con respecto de los grupos funcionales de los compuestos de partida y los productos.

Tabla 4.2.3 - Bandas de absorción de espectros infrarrojos en compuestos finales y su correspondencia con respecto al compuesto aceptor o compuesto donador.

COMPUESTOS FINALES			
TTF + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 2,3,6)  (espectro B-11)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 7)  (espectro B-12)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 8)  (espectro B-13)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 9)  (espectro B-14)
1583.72 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	1656.17 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	3331.41 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	3331.33 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)
1569.20 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	1628.38 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	2200 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	2200 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]
1073.94 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador TTF	1570.83 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	1656.99 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	1656.99 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)
666.96 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador TTF	845.30 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	1628.14 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	1628.13 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del aceptor (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]
	662.94 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	1571.44 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	1571.42 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)
		845.61 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	845.64 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)
		662.92 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)	662.94 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del donador (2,6 diaminoantraquinona)

El procedimiento para determinar el tipo de enlace al cual corresponde la banda de absorción encontrados en los compuestos finales, donadores y aceptores consiste en localizar en la tabla 4.2.4 correspondiente a los intervalos IR reportados en la literatura [40,41,58] que tipo de enlace incluye al valor de la banda de absorción por analizar (ver tabla 4.2.3) y seleccionar aquellos intervalos de número de ondas que correspondan a tipos de enlaces presentes en la molécula del compuesto. De encontrarse tipos de enlaces análogos entre los compuestos de partida y los compuestos finales, podría suponerse la formación de materiales moleculares nuevos a partir de dichos compuestos. En la tabla 4.2.4 se resume las señales presentes en la literatura [40,41,58] que sirven para ubicar las bandas de absorción encontradas experimentalmente

Tabla 4.2.4-Bandas de absorción de enlaces en espectro infrarrojo reportadas en la literatura [40,41,58].

TIPOS DE ENLACES			
GRUPO	BANDA $\text{cm}^{-1}$	GRUPO	BANDA $\text{cm}^{-1}$
Agua de cristalización [40,41]	3600 -3100	(>NH) [40,41,58]	1580 - 1490
Amina (=N-H) [40,41,58]	3500 - 3300	(PPh) [41]	1440
(N-CH <sub>3</sub> ) [58]	2820- 2780	carboxilato (-CO <sub>2</sub> ) [40,41,58]	1420-1300
(-C≡N) [40,41,58]	2260-2200	(-CH <sub>3</sub> ) [40,41,58]	1340-1370
Alargamiento (C=O) Quinonas [40,41,58]	1690 - 1660	(>C=S) [40,41,58]	1200 - 1050
Sistemas cíclicos con (>C=N-) [40,41,58]	1660 -1480	(HRC=CH <sub>2</sub> ) [40,41,58]	940-900
(-NH <sub>2</sub> ) [40,41,58]	1650 - 1560	Dos hidrógenos (H) adyacentes en el patrón de sustitución del anillo bencénico ( <i>para</i> sustituido) [58]	860 - 800
(-N=O) [40,41,58]	1630 - 1550	(C-Cl) [58]	800-600
Anillo aromático [40,41,58]	1600, 1580,1500	(HR>C=C<RH) [40,41,58]	730-675

### 4.2.3.- Resultados de análisis - tipos de enlaces en compuestos finales

Con base en las tablas anteriores, se realizó una búsqueda en la literatura [40,41,58] de los intervalos de número de onda en los cuales las bandas de absorción del análisis IR se encuentran situados; éstos deben corresponder a los tipos de enlaces teóricamente presentes en las molécula del compuesto. Retomando los enlaces característicos presentes en los compuestos aceptores y donadores se presentan las siguientes señales.

Las bandas de absorción presentes en el TTF (espectro B-4) son: el grupo ( $>C=S$ ) que determina la presencia de los elementos azufre y carbono se encuentra en el intervalo 1200-1050  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de absorción del ( $HR>C=C<RH$ ) que caracteriza la estructura interna del TTF se encuentra entre 730-675  $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Las bandas de absorción presentes en la 2,6 diaminoantraquinona son (espectro B-5): el grupo amina ( $=NH$ ) presente en el intervalo 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ . El alargamiento ( $C=O$ ) característico de las quinonas presente en la 2,6 diaminoantraquinona, presenta su señal IR en el intervalo 1690-1660  $\text{cm}^{-1}$ . El grupo amino ( $-NH_2$ ) se encuentra en el intervalo 1650-1560  $\text{cm}^{-1}$ . El anillo aromático se encuentra caracterizado por las señales en 1600,1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  con dos hidrógenos (H) adyacentes en el patrón de sustitución del anillo bencénico (*para* sustituido) presentando su señal IR en el intervalo 860-800  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente la banda de absorción del ( $HR>C=C<RH$ ) que caracteriza la estructura interna de la 2,6 diaminoantraquinona se encuentra entre 730-675  $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Las bandas de absorción en el  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  son (espectro B-9): el grupo ciano ( $-C\equiv N$ ) se encuentra en el intervalo 2260-2200  $\text{cm}^{-1}$  que en ocasiones es muy débil o no aparece. El grupo nitro ( $-N=O$ ) presenta su banda de absorción en el intervalo 1630-1550  $\text{cm}^{-1}$ . El anillo aromático se encuentra caracterizado por las señales en 1600,1580 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de absorción del (PPh) se encuentra en 1440  $\text{cm}^{-1}$  [40,41,58].

Todos los compuestos finales presentes en las celdas de reacción de electrosíntesis, presentan bandas de absorción observadas en los análisis IR de los compuestos donador y aceptor, por lo que se puede afirmar la presencia de enlaces combinados de las especies aceptora y donadora en los compuestos finales. En las celdas 2,3 y 6 se llevó a cabo la electrosíntesis a partir del TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . El compuesto final de acuerdo con la espectroscopia IR presenta enlaces característicos de estos compuestos de partida. Se encontraron las bandas de absorción: a)  $1073.94\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace ( $>C=S$ ) y  $666.96\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace ( $RH>C=C<HR$ ) presentes en la molécula de TTF (compuesto donador) y b) la banda de absorción  $1569.20\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace ( $-NO$ ) y  $1583.72\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al anillo aromático del grupo fenilo encontrados en la molécula del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  (compuesto aceptor) [40,41,58].

En las celdas 7,8 y 9 se llevó a cabo la electrosíntesis a partir de 2,6 diaminoantraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ , el compuesto final de acuerdo con la espectroscopia IR, presenta enlaces característicos de los compuestos de partida dentro del compuesto final. Se encontraron las siguientes bandas de absorción: a)  $3331\text{ cm}^{-1}$  del grupo ( $=NH$ ),  $1656\text{ cm}^{-1}$  del grupo de las quinonas,  $1571\text{ cm}^{-1}$  del enlace ( $-NH_2$ ),  $845\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la presencia de dos hidrógenos adyacentes en el anillo aromático y la banda de absorción  $662\text{ cm}^{-1}$  del grupo ( $RH>C=C<HR$ ), todos presentes en la molécula de 2,6 diaminoantraquinona (compuesto donador) y b) la banda de absorción  $2200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace ( $-C\equiv N$ ) y  $1628\text{ cm}^{-1}$  del enlace ( $-NO$ ), presentes en la molécula del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  [37,53,54], no se detectan bandas de absorción correspondientes al grupo tetrafenilfosfina, debido a que este grupo ha sido desplazado durante el proceso de electrosíntesis.

En la tabla 4.2.5 se ubican los tipos de enlaces presentes en los compuestos finales de cada celda de electrosíntesis, determinados con base en el procedimiento antes mencionado.

Tabla 4.2.5- Tipos de enlaces presentes en compuestos finales [40,41,58].

TIPOS DE ENLACES PRESENTES EN COMPUESTOS FINALES									
Celda	Amina =N-H	(-C≡N)	Quinonas Alargamiento C=O;	N=O	-NH <sub>2</sub>	Anillo aromático	>C=S	Dos H adyacentes	(HR>C=C<R H)
2 <sup>(a)</sup>	-	-	-	1569.20 cm <sup>-1</sup>	-	1583.72 cm <sup>-1</sup>	1073.94 cm <sup>-1</sup>		666.96 cm <sup>-1</sup>
3 <sup>(a)</sup>	-	-	-	1569.20 cm <sup>-1</sup>	-	1583.72 cm <sup>-1</sup>	1073.94 cm <sup>-1</sup>	-	666.96 cm <sup>-1</sup>
6 <sup>(a)</sup>	-	-	-	1569.20 cm <sup>-1</sup>	-	1583.72 cm <sup>-1</sup>	1073.94 cm <sup>-1</sup>	-	666.96 cm <sup>-1</sup>
7 <sup>(b)</sup>	-	-	1656.17 cm <sup>-1</sup>	1628.38 cm <sup>-1</sup>	1570.83 cm <sup>-1</sup>	-	-	845.30 cm <sup>-1</sup>	662.66 cm <sup>-1</sup>
8 <sup>(b)</sup>	3331.41 cm <sup>-1</sup>	2200 cm <sup>-1</sup>	1656.99 cm <sup>-1</sup>	1628.14 cm <sup>-1</sup>	1571.44 cm <sup>-1</sup>	-	-	845.61 cm <sup>-1</sup>	662.92 cm <sup>-1</sup>
9 <sup>(b)</sup>	3330.08 cm <sup>-1</sup>	2200 cm <sup>-1</sup>	1656.9 cm <sup>-1</sup>	1628.13 cm <sup>-1</sup>	1571.42 cm <sup>-1</sup>	-	-	845.64 cm <sup>-1</sup>	662.94 cm <sup>-1</sup>

a) celda con TTF + (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]

b) celda con 2,6 diaminoantraquinona + (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]

**Transiciones rotacionales/ vibracionales.**

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de  $100\text{ cm}^{-1}$  o menores. Los niveles rotacionales y los niveles vibracionales están cuantizados y para la mayoría de las moléculas la diferencia de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio [41].

**Tipos de vibraciones moleculares.**

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en las moléculas. Se distinguen dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces, son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión.

En una molécula, que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones. Puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas involucran enlaces con un mismo átomo central. En las moléculas sencillas, diatómicas o triatómicas, es posible determinar el número y las clases de vibraciones si estas vibraciones provocarán una absorción. Las moléculas complejas pueden contener distintos tipos de átomos y enlaces; para estas moléculas, la gran cantidad de vibraciones posibles hace que los espectros de infrarrojo resulten muy difíciles o imposibles de analizar [41]. La energía de vibración y la longitud de onda de su pico de absorción puede verse afectada (o estar acoplada) por otros osciladores de la molécula. Factores que influyen en el grado de acoplamiento [41].



1.- Tan sólo ocurre un fuerte acoplamiento entre vibraciones de tensión cuando en las dos vibraciones hay un átomo en común.

Las energías de vibraciones de tensión de las moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con números de onda comprendidos entre  $1200$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Esta parte del espectro infrarrojo es de particular importancia para detectar la presencia de grupos funcionales en los compuestos orgánicos, los grupos quinonas presentan fuertes bandas producto de la tensión del doble enlace carbono-oxígeno ( $>\text{C}=\text{O}$ ) [59].

2.- La interacción entre las vibraciones de flexión requiere un enlace común entre los grupos que vibran.

Existen numerosas bandas correspondientes a deformaciones moleculares como se aprecia en la figura 4.2.1.

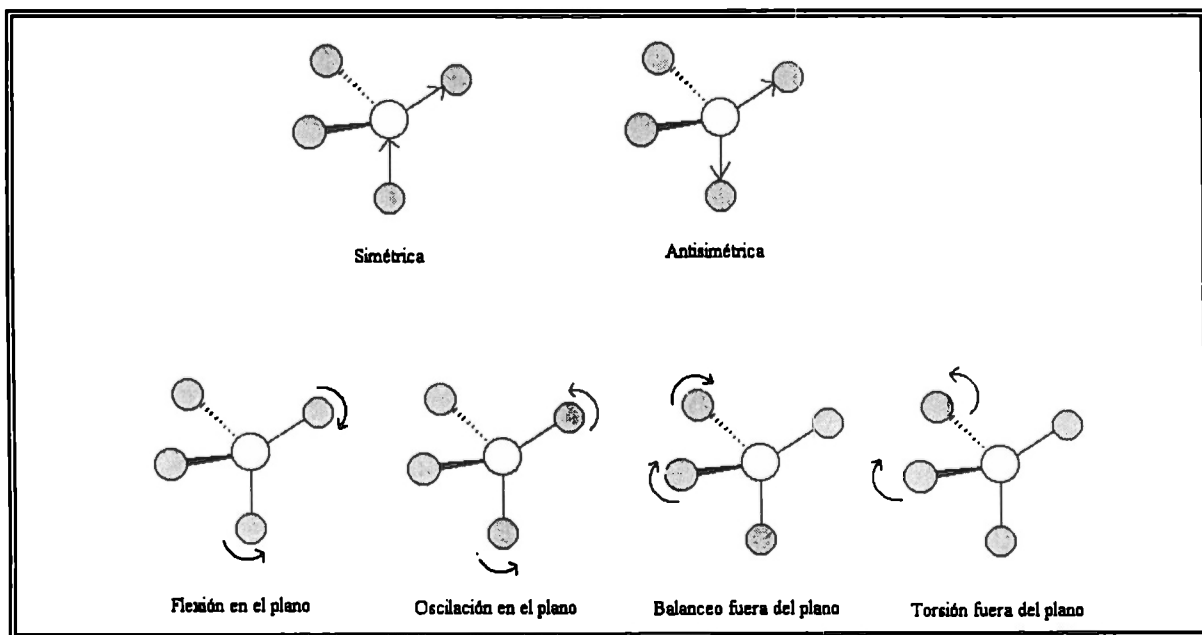


Figura 4.2.1. Vibraciones de tensión y deformaciones de las moléculas [59].

En la tabla 4.2.6 se muestran todas las bandas de absorción presentes en los compuestos finales correspondientes a cada celda de electrosíntesis, tipo de enlace que caracterizan y los tipos de variaciones vibracionales presentes. [41]

**Transiciones rotacionales/ vibracionales.**

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de  $100\text{ cm}^{-1}$  o menores. Los niveles rotacionales y los niveles vibracionales están cuantizados y para la mayoría de las moléculas la diferencia de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio [41].

**Tipos de vibraciones moleculares.**

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en las moléculas. Se distinguen dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces, son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión.

En una molécula, que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones. Puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas involucran enlaces con un mismo átomo central. En las moléculas sencillas, diatómicas o triatómicas, es posible determinar el número y las clases de vibraciones si estas vibraciones provocarán una absorción. Las moléculas complejas pueden contener distintos tipos de átomos y enlaces; para estas moléculas, la gran cantidad de vibraciones posibles hace que los espectros de infrarrojo resulten muy difíciles o imposibles de analizar [41]. La energía de vibración y la longitud de onda de su pico de absorción puede verse afectada (o estar acoplada) por otros osciladores de la molécula. Factores que influyen en el grado de acoplamiento [41].

1.- Tan sólo ocurre un fuerte acoplamiento entre vibraciones de tensión cuando en las dos vibraciones hay un átomo en común.

Las energías de vibraciones de tensión de las moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con números de onda comprendidos entre  $1200$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Esta parte del espectro infrarrojo es de particular importancia para detectar la presencia de grupos funcionales en los compuestos orgánicos, los grupos quinonas presentan fuertes bandas producto de la tensión del doble enlace carbono-oxígeno ( $>\text{C}=\text{O}$ ) [59].

2.- La interacción entre las vibraciones de flexión requiere un enlace común entre los grupos que vibran.

Existen numerosas bandas correspondientes a deformaciones moleculares como se aprecia en la figura 4.2.1.

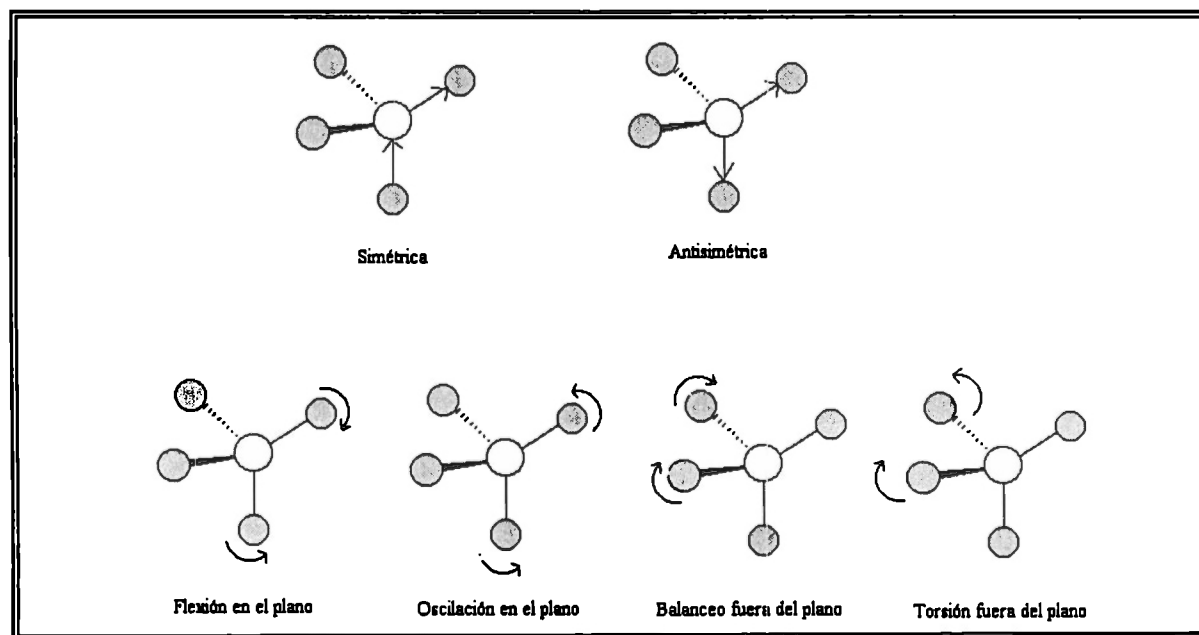
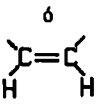
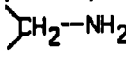

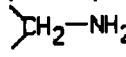

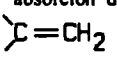
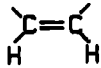
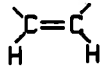
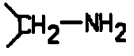
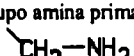
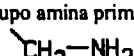
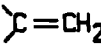
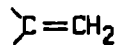
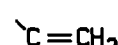



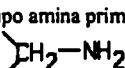


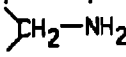


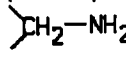

Figura 4.2.1. Vibraciones de tensión y deformaciones de las moléculas [59].

En la tabla 4.2.6 se muestran todas las bandas de absorción presentes en los compuestos finales correspondientes a cada celda de electrosíntesis, tipo de enlace que caracterizan y los tipos de variaciones vibracionales presentes. [41]

Tabla 4.2.6 - Bandas de absorción otros enlaces presentes en compuestos finales y modos vibracionales [41].

COMPUESTOS FINALES			
TTF + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 2,3,6)  (espectro B-11)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 7)  (espectro B-12)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 8)  (espectro B-13)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 9)  (espectro B-14)
3697.48 cm <sup>-1</sup> 3691.80 cm <sup>-1</sup> 3675.99 cm <sup>-1</sup> 3639.57 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción de tensión del NH ( 3700- 2990cm <sup>-1</sup> ) [41]	2914.17 cm <sup>-1</sup>  se ubica dentro de la banda de absorción de tensión CH ( 3300- 2700cm <sup>-1</sup> )(m) [41]   ( 3050- 2900 cm <sup>-1</sup> ) [41]	3423.12 cm <sup>-1</sup>  Grupo amina primaria   (3500-3200cm <sup>-1</sup> )(m), (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s)  (1200- 1100cm <sup>-1</sup> )(m) [41]	3423.03 cm <sup>-1</sup>  Grupo amina primaria   (3500-3200cm <sup>-1</sup> )(m), (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s)  (1200- 1100cm <sup>-1</sup> )(m) [41]
2405.51 cm <sup>-1</sup> 2389.62 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción del fósforo ( 2450- 2350cm <sup>-1</sup> )(m) [41]	2361.37 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción del nitrilo -C≡N  ( 2400- 2200cm <sup>-1</sup> )(m) [41]	2360.56 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción del nitrilo -C≡N  ( 2400- 2200cm <sup>-1</sup> )(m) [41]	2360.58 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción del nitrilo -C≡N  ( 2400- 2200cm <sup>-1</sup> )(m) [41]
2298.13 cm <sup>-1</sup> 2283.15 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción del nitrilo ( 2400- 2200cm <sup>-1</sup> )(m) [41]	1886.41 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del C=O con tensión ( 1900-1650cm <sup>-1</sup> ) [41]	2080.90 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del C=O con tensión ( 2400-2080 cm <sup>-1</sup> ) [41]	2080.60 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del C=O con tensión ( 1900-1650cm <sup>-1</sup> ) [41]
1770.65 cm <sup>-1</sup> 1759.20 cm <sup>-1</sup>  se ubican dentro de la banda de absorción del  (1800-1750cm <sup>-1</sup> ) 2v (m)	1451.00 cm <sup>-1</sup> 1331.81cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del CH curvado (1450-1300 cm <sup>-1</sup> ) [41]	1451.75cm <sup>-1</sup> 1330.54cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del CH curvado (1450-1300 cm <sup>-1</sup> ) [41]	1451.80 cm <sup>-1</sup> 1330.56 cm <sup>-1</sup>  corresponde a la banda de absorción del CH curvado (1450-1300 cm <sup>-1</sup> ) [41]

COMPUESTOS FINALES continuación			
TTF + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 2,3,6)  (espectro B-11)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 7)  (espectro B-12)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 8)  (espectro B-13)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 9)  (espectro B-14)
1743.60 cm <sup>-1</sup> 1713.30 cm <sup>-1</sup>  C=O tensión (1750-1700cm <sup>-1</sup> ) [41]	1294.44 cm <sup>-1</sup> 1261.85 cm <sup>-1</sup>  cetonas aromáticas (1325- 1200 cm <sup>-1</sup> ) [41]	1294.75 cm <sup>-1</sup>   (1325 - 1275 cm <sup>-1</sup> )(w) [41]	1294.78 cm <sup>-1</sup>   (1325 - 1275 cm <sup>-1</sup> )(w) [41]
1696.14 cm <sup>-1</sup> 1680.23 cm <sup>-1</sup> 1661.47 cm <sup>-1</sup> 1649.73 cm <sup>-1</sup>  C=N tensión C=C tensión (1700-1590cm <sup>-1</sup> ) [41]	1159.96 cm <sup>-1</sup> 1108.39 cm <sup>-1</sup>  Grupo amina primaria  (3500-3200cm <sup>-1</sup> )(m) (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s) ó (1200- 1100cm <sup>-1</sup> )(m) [41]  C=N tensión (1300-1050 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=O tensión (1300-900 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=C tensión (1200-800 cm <sup>-1</sup> ) [41]	1160.32 cm <sup>-1</sup> 1080.29cm <sup>-1</sup>  Grupo amina primaria  (3500-3200cm <sup>-1</sup> )(m), (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s) ó (1200- 1100cm <sup>-1</sup> )(m) [41]  C=N tensión (1300-1050 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=O tensión (1300-900 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=C tensión (1200-800 cm <sup>-1</sup> ) [41]	1160.32 cm <sup>-1</sup> 1080.34cm <sup>-1</sup>  Grupo amina primaria  (3500-3200cm <sup>-1</sup> )(m), (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s) ó (1200- 1100cm <sup>-1</sup> )(m) [41]  C=N tensión (1300-1050 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=O tensión (1300-900 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=C tensión (1200-800 cm <sup>-1</sup> ) [41]
1554.09 cm <sup>-1</sup> 1526.87 cm <sup>-1</sup> 1512.24 cm <sup>-1</sup> 1488.78 cm <sup>-1</sup>  Grupo Nitro (NO) (1580- 1500cm <sup>-1</sup> ) [41]	899.32 cm <sup>-1</sup> 885.21 cm <sup>-1</sup>   (925-875 cm <sup>-1</sup> )(s) (700-520 cm <sup>-1</sup> )(s) [41]  C=H rock (1000-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] N=H rock (900-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=C tensión (1200-800 cm <sup>-1</sup> ) [41]	884.73 cm <sup>-1</sup>   (925-875 cm <sup>-1</sup> )(s) (700-520 cm <sup>-1</sup> )(s) [41]  C=H rock (1000-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] N=H rock (900-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=C tensión (1200-800 cm <sup>-1</sup> ) [41]	884.73 cm <sup>-1</sup> 845.64 cm <sup>-1</sup>   (925-875 cm <sup>-1</sup> )(s) (700-520 cm <sup>-1</sup> )(s) [41]  C=H rock (1000-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] N=H rock (900-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] C=C tensión (1200-800 cm <sup>-1</sup> ) [41]

COMPUESTOS FINALES continuación			
TTF + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 2,3,6)  (espectro B-11)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 7)  (espectro B-12)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 8)  (espectro B-13)	2,6 diaminoantraquinona + (PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO] (celdas 9)  (espectro B-14)
	801.62 cm <sup>-1</sup> 748.56 cm <sup>-1</sup> 723.05 cm <sup>-1</sup>   ( 840- 700cm <sup>-1</sup> ) [41]  Grupo amina primaria  ( 1580- 1500cm <sup>-1</sup> ) [41]   (800-640cm <sup>-1</sup> )(m) (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s) (1350- 1250cm <sup>-1</sup> )(s) [41]  C=H rock ( 900-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] N=H rock ( 900-700 cm <sup>-1</sup> ) [41]	748.77 cm <sup>-1</sup> 727.00 cm <sup>-1</sup>   ( 840- 700cm <sup>-1</sup> ) [41]  Grupo amina primaria  ( 1580- 1500cm <sup>-1</sup> ) [41]   (800-640cm <sup>-1</sup> )(m) (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s) (1350- 1250cm <sup>-1</sup> )(s) [41]  C=H rock ( 900-600 cm <sup>-1</sup> ) [54]. N=H rock ( 900-700 cm <sup>-1</sup> ) [54].	748.79 cm <sup>-1</sup> 727.21 cm <sup>-1</sup>   ( 840- 700cm <sup>-1</sup> )  Grupo amina primaria  ( 1580- 1500cm <sup>-1</sup> ) [41]   (800-640cm <sup>-1</sup> )(m) (1650- 1550cm <sup>-1</sup> )(s) (1350- 1250cm <sup>-1</sup> )(s) [41]  C=H rock ( 900-600 cm <sup>-1</sup> ) [41] N=H rock ( 900-700 cm <sup>-1</sup> ) [41]
	523.41 cm <sup>-1</sup>  Grupo nitroso R-NO <sub>2</sub> ( 650-550 cm <sup>-1</sup> ) [41]	570.92 cm <sup>-1</sup> 527.32 cm <sup>-1</sup>  Grupo Nitro R-NO <sub>2</sub> (575-525 cm <sup>-1</sup> ) [41]	570.86 cm <sup>-1</sup> 527.30 cm <sup>-1</sup>  Grupo Nitro R-NO <sub>2</sub> (575-525 cm <sup>-1</sup> ) [41]

### 4.3 Cromatografía en capa delgada.

Las ventajas del procedimiento en capa delgada son la rapidez y el bajo costo del ensayo. La forma más común de desarrollar una placa consiste en depositar una gota de la muestra cerca de uno de los extremos de la placa, y marcar su posición con lápiz. La aplicación manual de la muestra se realiza por contacto entre la placa y un capilar que contiene la muestra.

Una vez que se ha evaporado el disolvente en el que se disolvió la muestra, se coloca la placa en un recipiente cerrado. Uno de los extremos de la placa se introduce en el eluyente procurando evitar el contacto directo de éste con la muestra. El eluyente asciende por la placa por el efecto de capilaridad ejercido entre las partículas finas. A medida que el eluyente se desplaza pasa por el punto de aplicación de la muestra, la disuelve y la arrastra por la placa distribuyéndose entre el disolvente que se desplaza y la fase estacionaria. Después que el disolvente ha pasado a través de dos terceras partes de la longitud de la placa, se retira esta del recipiente y se seca. Una vez finalizado el desarrollo se examina la placa bajo una luz ultravioleta.

La prueba de cromatografía en capa delgada se realizó disolviendo por separado los componentes de partida, por ejemplo: 2,6 diaminoantraquinona y el  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  y por otro lado el compuesto final de la celda de electrosíntesis en un disolvente común a ellos, el 1,1,2 tricloroetano. Se colocó una gota de cada una de las soluciones en la placa de cromatografía, posteriormente se sumergió dicha placa en soluciones del eluyente de hexano y acetato de etilo como fases móvil y fija, preparadas en diferentes concentraciones : a) 100% hexano; b) 50% hexano, 50% acetato de etilo; c) 62.5% hexano, 37.5% acetato de etilo; d) 37.5% hexano, 62.5% acetato de etilo; e) 100% acetato de etilo. El análisis de disociación de la mezcla se observó bajo luz ultravioleta (UV) para determinar si existe algún patrón de corrimiento similar entre la 2,6

diaminoantraquinona, el  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  y el compuesto final. Con esta prueba se puede determinar si el compuesto final es un material molecular único o una mezcla de los compuestos de partida. Como resultado del análisis de cromatografía en capa delgada se observaron patrones de corrimiento diferentes entre la 2,6 diaminoantraquinona, el  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  y el compuesto final. Por lo que se concluye de esta prueba, que la posibilidad que el compuesto final sea una mezcla susceptible a ser disociada queda descartada. Ver figura 4.3.1.

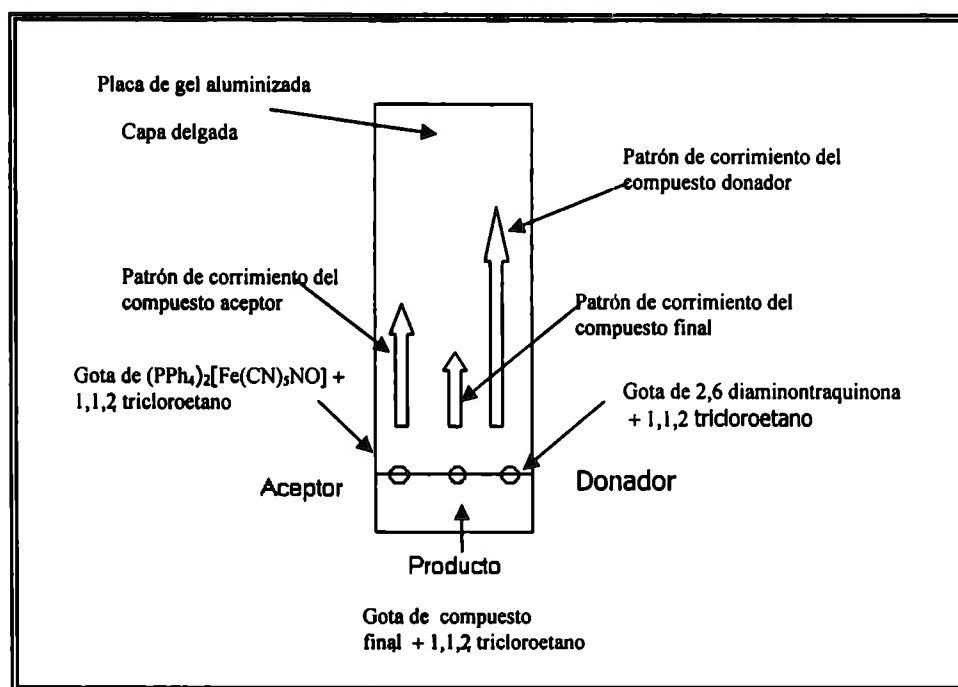


Figura 4.3.1 -Cromatografía en capa delgada.



## 4.4 Microscopía electrónica de barrido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) ayudó en el presente estudio a determinar la morfología de la muestra ya que es capaz de presentar magnificaciones hasta de 150,000 aumentos. Su operación se fundamenta en la fuerte interacción que el electrón (partícula cargada negativamente) tiene al incidir sobre una muestra. Cuando el electrón cae sobre la muestra, aquel es dispersado por las capas atómicas cercanas a la superficie, resultando un cambio de dirección en el movimiento del electrón y presentándose una pérdida parcial de su energía inicial. El haz de electrones (cátodo de tungsteno) pasa por dos lentes condensadores hacia las bobinas que deflecan el haz sobre un lente, haciendo que los electrones incidentes se proyecten sobre la muestra, de esta manera se detectan y amplifican los electrones secundarios tomando entonces la forma de la muestra por medio de topografía de la superficie y contraste del material, ver figura 4.4.1 [60]

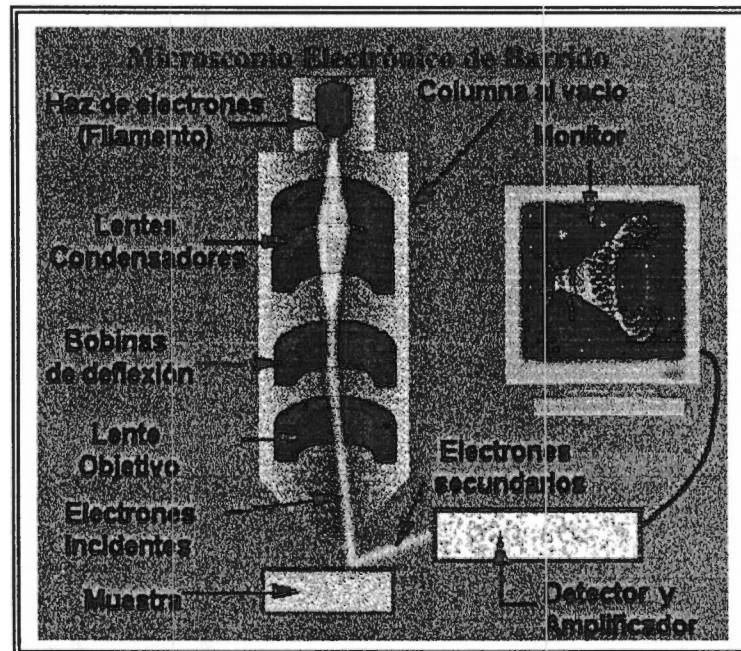


Figura 4.4.1- Microscopio electrónico de barrido [60].

#### 4.4.1.- Análisis de microscopía electrónica de barrido de compuestos finales obtenidos en las celdas de electrosíntesis.

Los compuestos finales obtenidos en las celdas de electrosíntesis se sometieron a la técnica de MEB para analizar la morfología y determinar si la muestra presenta bordes regulares o irregulares, alguna forma geométrica específica, el aspecto de la superficie: granular o rugosa, y si se presenta en forma de material aglomerado o individual.

El análisis EED se aplicó a las muestras obtenidas en el MEB para determinar los elementos que conforman los enlaces presentes en el compuesto final, los cuales deben coincidir con los elementos que constituyen las moléculas de los compuestos de partida: a) en el análisis de la composición del compuesto final de las celdas 2,3 y 6 se espera que se encuentre presente el azufre (S) y carbono (C) correspondiente al TTF y el hierro (Fe), nitrógeno (N) y oxígeno (O) correspondiente al  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  y b) en el análisis de la composición del compuesto final de las celdas 7,8 y 9 se espera que se encuentre presente el carbono (C) y oxígeno (O) correspondiente a la 2,6 diaminoantraquinona y el hierro (Fe), fósforo (P) y nitrógeno (N) correspondiente  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .

A partir de la determinación de los enlaces característicos de los compuestos de partida en los compuestos finales según resultados IR, la confirmación de ser el producto un compuesto único y no una mezcla de sus compuestos de partida como se observó en la cromatografía en capa delgada y con el análisis de EED requerido para determinar los elementos químicos presentes en el compuesto final se espera finalmente corroborar las hipótesis de formación de materiales moleculares nuevos a partir de compuestos donadores y aceptores como resultado del proceso de electrosíntesis.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas del MEB del compuesto final y los resultados del análisis de EED para determinar los elementos químicos que constituyen a la muestra del compuesto final obtenido en cada celda de electrosíntesis.

#### 4.4.1.1- Celda 2: TTF y $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .

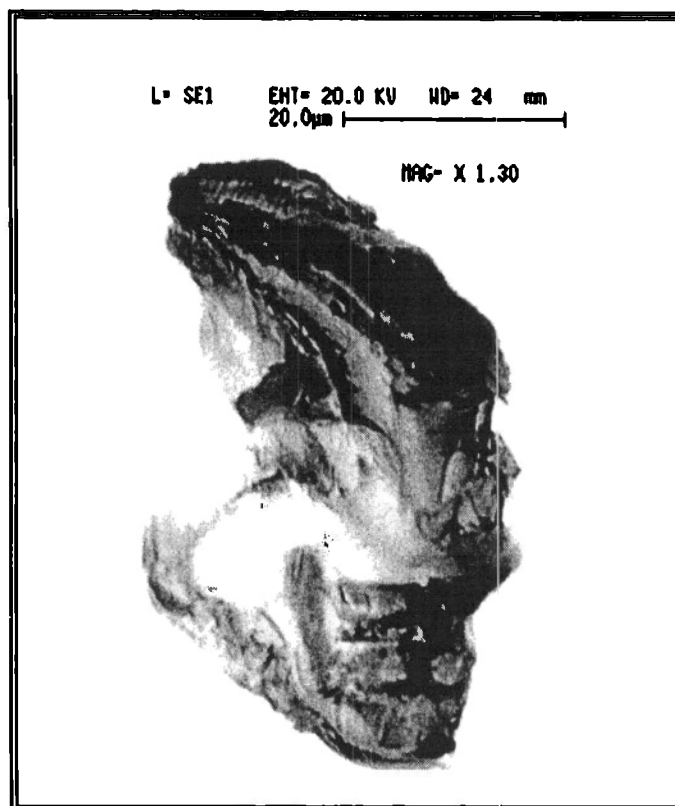


Figura 4.4.2- Micrografía de compuesto final - celda 2.

La figura 4.4.2 muestra un compuesto singular de forma irregular con superficie lisa y bordes irregulares fragmentados del orden de 15 micras de ancho, 60 micras de alto y 35 micras de profundidad, a una magnificación de 1300 aumentos. En este compuesto se realizó el análisis de EED teniendo como resultado en su composición: a) azufre proveniente del TTF y b) oxígeno (O), hierro (Fe) y nitrógeno (N) provenientes del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de espectroscopia IR, con lo que se

corroborar la formación de materiales moleculares nuevos a partir de las especies TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en la celda de electrosíntesis 2. Ver figura. 4.4.3.

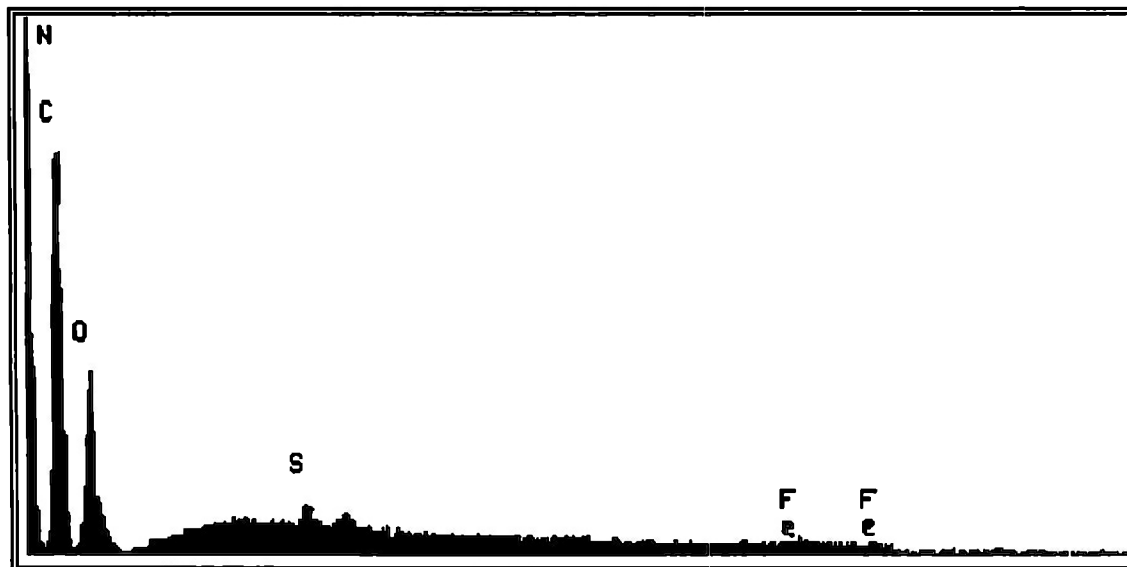


Figura. 4.4.3 –Análisis espectroscópico de energía dispersiva - celda 2.

#### 4.4.1.2.- Celda 3: TTF y $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .

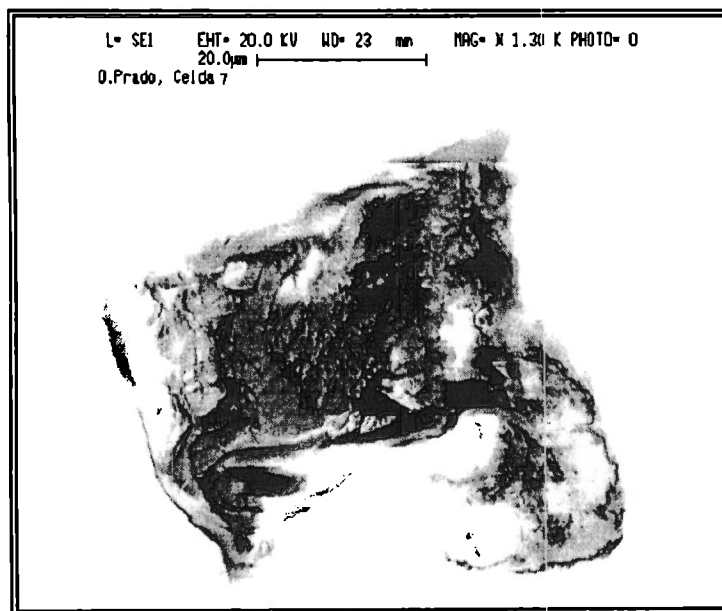


Figura 4.4.4- Micrografía de compuesto final - celda 3.

La figura 4.4.4 muestra un compuesto singular de forma irregular con superficie lisa y bordes irregulares fragmentados, del orden de 40 micras de largo y 40 micras de ancho, a una magnificación de 1300 aumentos. En este compuesto se realizó el análisis de EED teniendo como resultado en su composición: a) azufre proveniente del TTF y b) oxígeno (O), hierro (Fe) y nitrógeno (N) provenientes del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de IR, con lo que se corrobora la formación de materiales moleculares a partir del TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en la celda de electrosíntesis 3. Ver figura. 4.4.5.

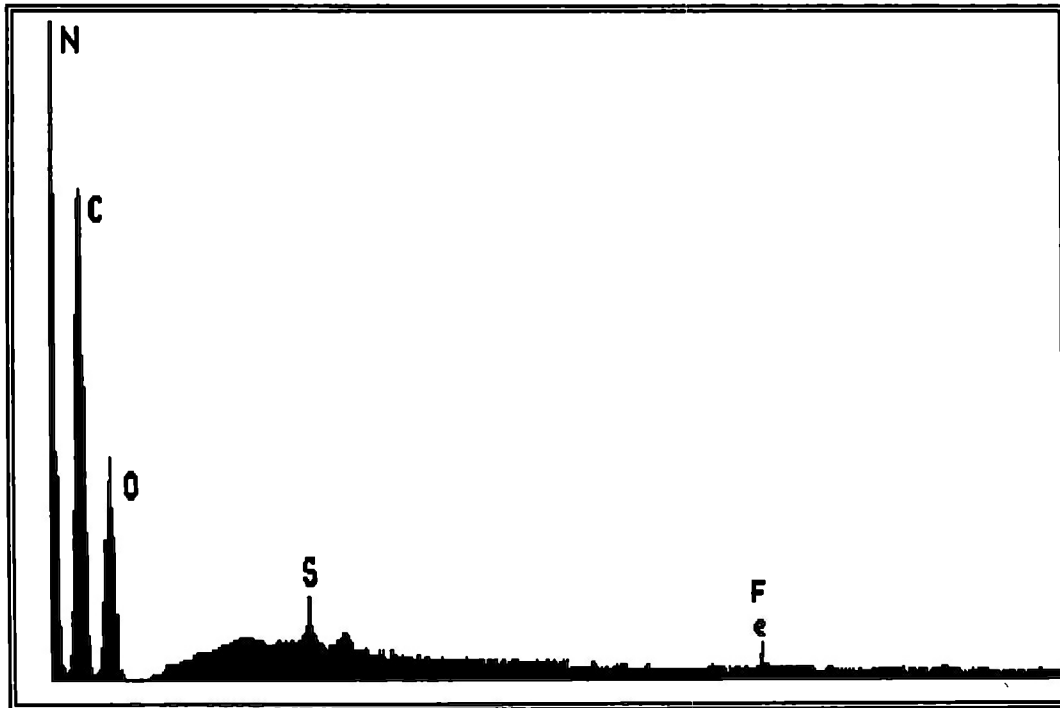
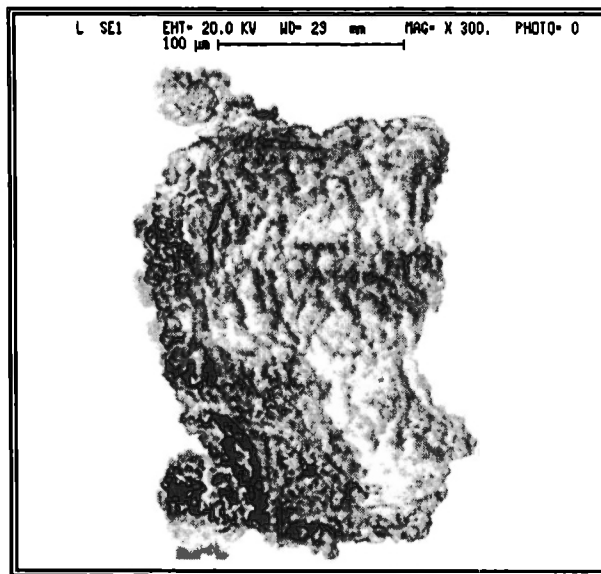


Figura. 4.4.5- Análisis espectroscópico de energía dispersiva - celda 3.

**4.4.1.3.- Celda 6: TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .**

*Figura 4.4.6- Micrografía del compuesto final - celda 6.*

La figura 4.4.6 muestra un compuesto singular de forma irregular con superficie rugosa, del orden de 150 micras de ancho y 250 micras de alto, a una magnificación de 300 aumentos. En este compuesto se realizó el análisis de EED teniendo como resultado en su composición: a) azufre proveniente del TTF y b) oxígeno(O), hierro (Fe) y nitrógeno (N) provenientes del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de IR, con lo que se corrobora la formación de materiales moleculares nuevos a partir de compuestos de partida TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en la celda de electrosíntesis 6. Ver figura.

4.4.7.

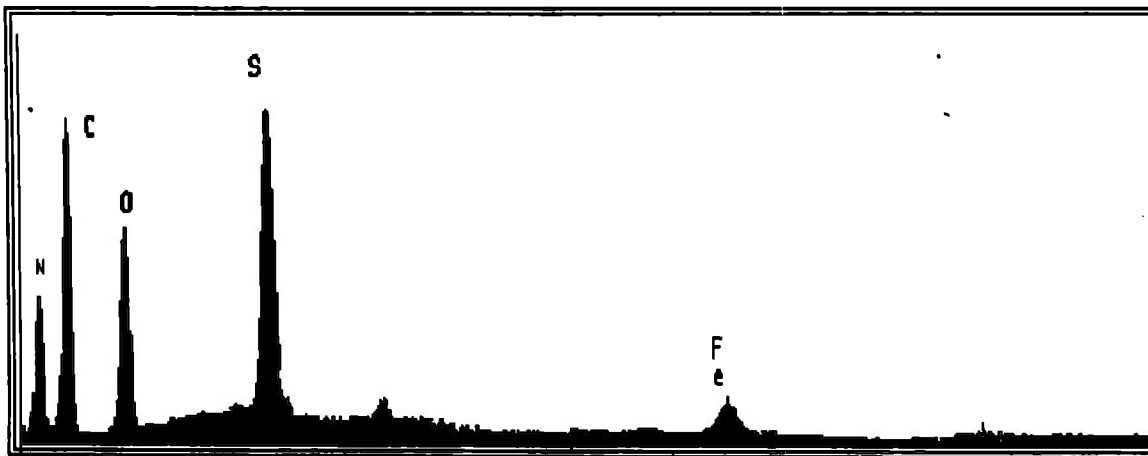


Figura 4.4.7- Análisis espectroscópico de energía dispersiva celda - 6.

#### 4.4.2.4.- Celda 7: 2,6 diaminoantraquinona y $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .

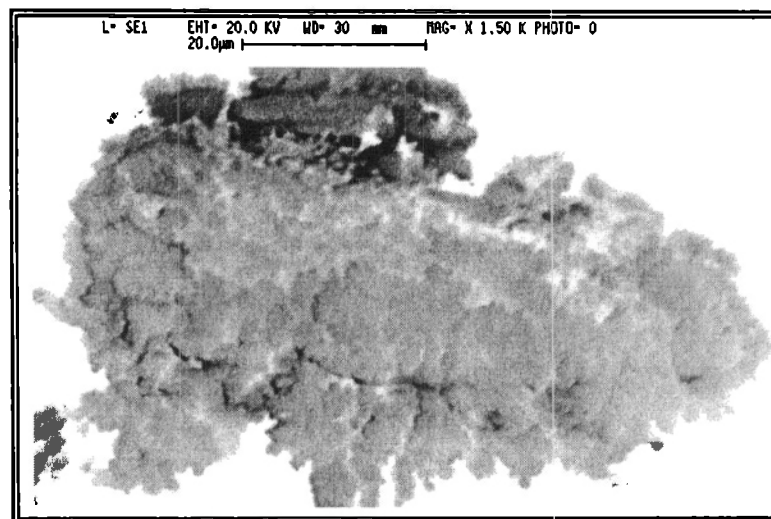


Figura. 4.4.8- Micrografía del compuesto final celda - 7.

Las figura 4.4.8 muestra un compuesto aglomerado de bordes irregulares con superficie rugosa, con una magnificación de 1500 aumentos. En este compuesto se realizó el análisis de EED teniendo como resultado en su composición: a) nitrógeno (N) y oxígeno (O) provenientes de la 2,6 diaminoantraquinona y b) oxígeno(O), hierro (Fe) fósforo (P) y nitrógeno (N) provenientes del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de

IR, con lo que se corrobora la formación de materiales moleculares nuevos a partir de las especies 2,6 diaminoantraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en la celda de electrosíntesis 7. Ver figura. 4.4.9.

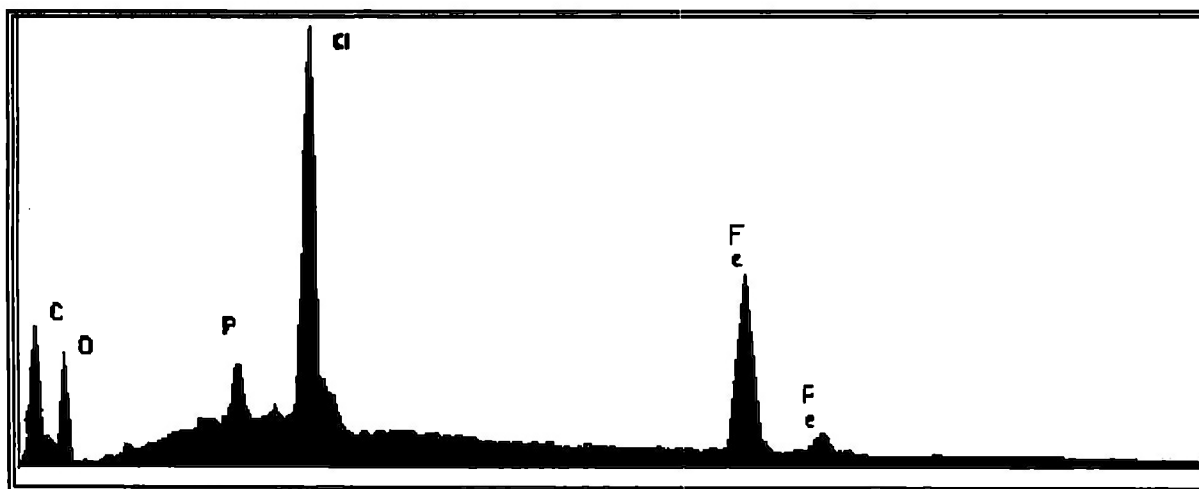


Figura 4.4.9- Análisis espectroscópico de energía dispersiva - celda 7.

#### 4.4.2.5.- Celda 8: 2,6 diaminoantraquinona y $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .

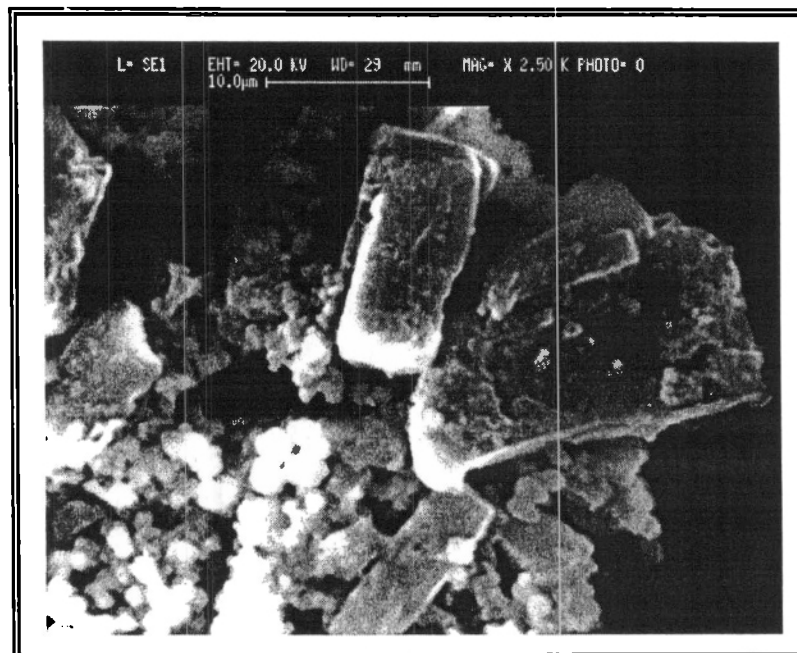


Figura 4.4.10 Micrografía del compuesto final - celda 8.



La figura 4.4.10 muestra un compuesto aglomerado con bordes regulares de morfología cúbica con superficie rugosa. En algunos puntos se observan estructuras de forma ortorrómbica del orden de 15 micras de alto y 7 micras de ancho, con una magnificación de 2500 aumentos. En este compuesto se realizó el análisis de EED teniendo como resultado en su composición: a) nitrógeno (N) y oxígeno (O) provenientes de la 2,6 diaminoantraquinona y b) oxígeno(O), hierro (Fe) fósforo (P) y nitrógeno (N) provenientes del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de IR, y apoyándose en el resultado de la cromatografía en capa delgada que catalogó a este producto como un compuesto único y no una mezcla. Se corrobora la formación de materiales moleculares a partir de las especies donadora 2,6 diaminoantraquinona y aceptora  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en la celda de electrosíntesis 8. Ver figura. 4.4.11.

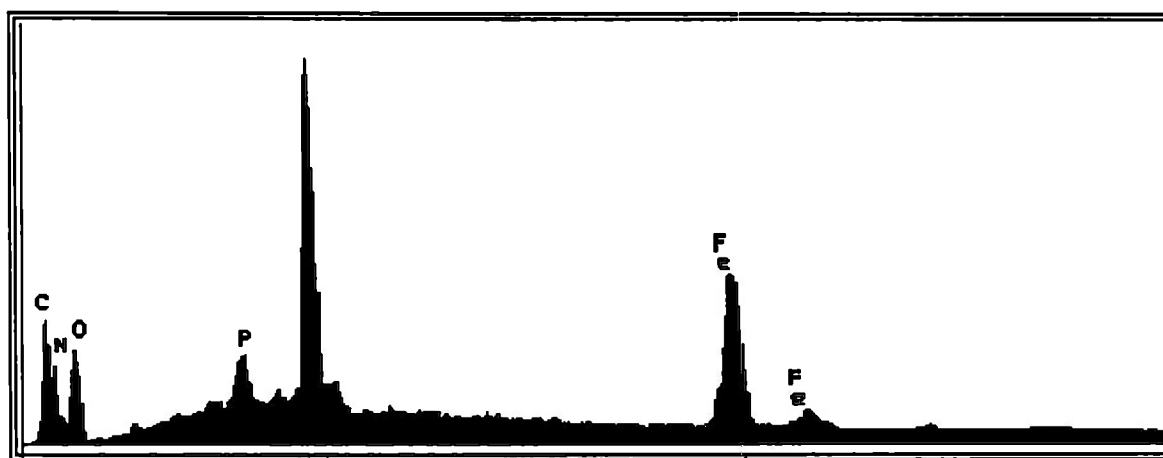
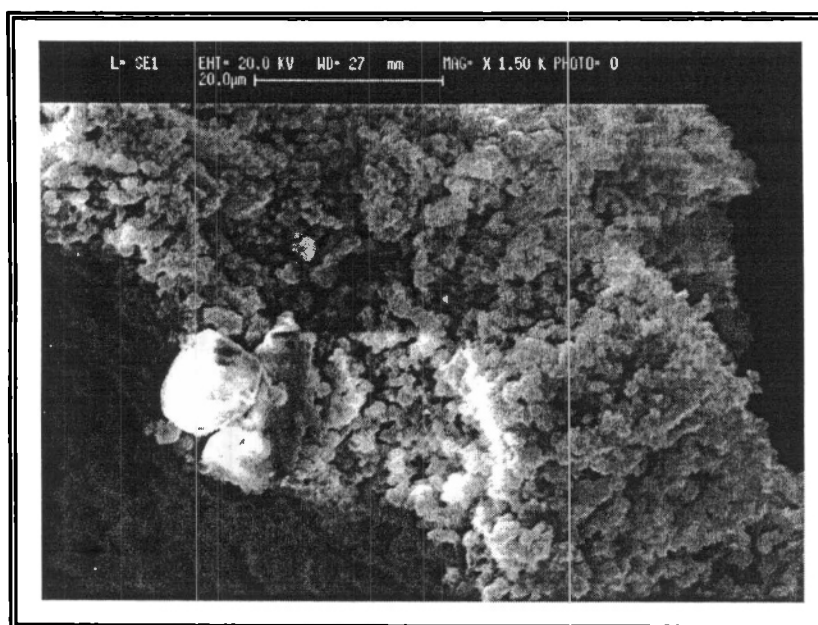
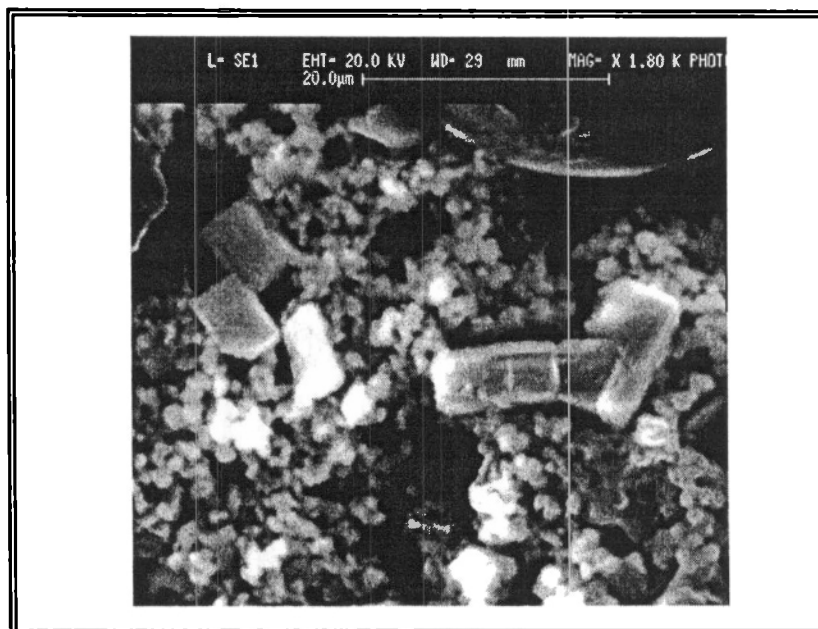


Figura 4.4.11- Análisis espectroscópico de energía dispersiva - celda 8.

**4.4.2.6 Celda 9: 2,6 diaminoantraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ .**

*Figura 4.4.12-* Micrografía del compuesto final - celda 9.



*Figura 4.4.13-* Micrografía del compuesto final - celda 9.

Las figuras 4.4.12 y 4.4.13 muestran un compuesto aglomerado con bordes regulares de morfología cúbica y esférica con superficie rugosa. En algunos puntos se observan estructuras rectangulares más grandes del orden de 10 micras de alto y 10 micras de ancho, con una magnificación de 1500 y 1800 aumentos respectivamente. En este compuesto se realizó el análisis de EED teniendo como resultado en su composición: a) nitrógeno (N) y oxígeno (O) provenientes de la 2,6 diaminoantraquinona y b) oxígeno(O), hierro (Fe), fósforo (P) y nitrógeno (N) provenientes del  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ . Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de IR, y apoyándose en el resultado de la cromatografía en capa delgada que catalogó a este producto como un compuesto único y no como una mezcla. Se corrobora la formación de materiales moleculares a partir de las especies 2,6 diaminoantraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en la celda de electrosíntesis 9. Ver figura. 4.4.14.

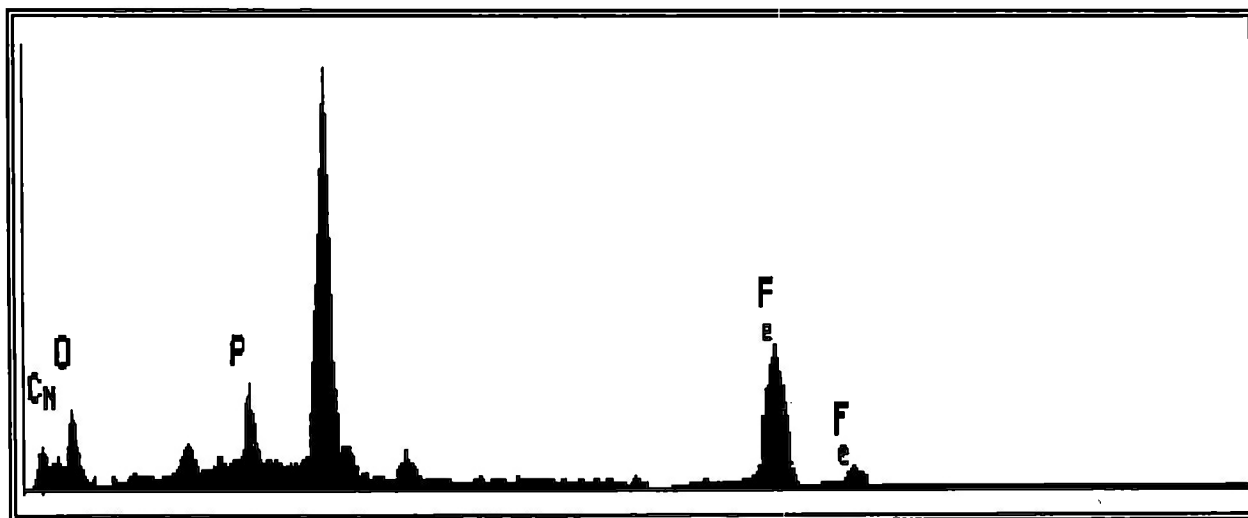


Figura 4.4.14- Análisis espectroscópico de energía dispersiva - celda 9.

---

## Conclusiones

La voltametría cíclica fue la primera técnica de caracterización aplicada a los compuestos de partida. Se determinaron las combinaciones de compuestos donadores y aceptores electrónicos con probabilidades de éxito para la formación de materiales moleculares, resultando las celdas electroquímicas conformadas por TTF con  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  y 2,6 diaminoantraquinona con  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  por las características compatibles de sus comportamientos de oxidoreducción. Por otro lado, también mediante la voltametría cíclica, se demostró la inexistencia de un proceso de oxidoreducción en la combinación del 4-N,N-dialquilaminofenilmetano con el  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  y con  $K_3[Cr(C_2O_4)_3NO]$ , que por tener el mismo comportamiento inicial como agentes oxidantes, impiden un intercambio electrónico entre ellos.

Se sintetizaron materiales moleculares haciendo uso de un sistema de electrosíntesis que emplea celdas tipo H, electrodos de platino y corriente eléctrica como activador de reacción. El primer material molecular se formó a partir de TTF y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en nitrobenzoceno como disolvente a 50 °C y 0.8  $\mu A$  de corriente eléctrica, el segundo material fue formado a partir de 2,6 diaminoantraquinona y  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  en 1,1,2 tricloroetano como disolvente a 25 y 50 °C utilizando 0.2 y 0.4  $\mu A$  de corriente eléctrica respectivamente. A partir de las diferentes condiciones de experimentación y los resultados, se puede concluir que las condiciones óptimas para la obtención de crecimiento de producto son aquellas en las cuales los compuestos de partida se encuentran en las mejores condiciones de disolución considerando al disolvente y la temperatura. El sistema TTF- $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  presentó la mejor solubilidad de ambos compuestos en nitrobenzoceno a 50 °C y como resultado se obtuvo crecimiento en el 100% de las celdas montadas bajo estas condiciones experimentales, en otras condiciones no hubo crecimiento. El sistema 2,6 diaminoantraquinona- $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  presentó la mejor

solubilidad de ambos compuestos en 1,1,2 tricloroetano a 25 °C y como resultado se obtuvo un crecimiento en el 100% de las celdas montadas bajo estas condiciones experimentales, a temperatura más alta como 50 °C también presentó crecimiento pero en mucho menor cantidad. El sistema TTF-(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] comienza presentar producto en el intervalo de 0.7–0.9 μA, mientras que el sistema 2,6 diaminoantraquinona-(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] presentó producto en el intervalo de 0.1–0.4 μA con base en estos valores podría establecerse un intervalo de predicción para la formación exitosa de materiales moleculares para cada tipo de compuestos de partida.

En los compuestos finales, se empleó la técnica de espectroscopia infrarroja cuyos resultados, indicaron la concordancia de enlaces entre los compuestos de partida y los compuestos finales, observándose la presencia de enlaces combinados de las especies aceptora y donadora en los espectros de los compuestos finales. Lo anterior fue un indicio de la formación de materiales moleculares que se complementó, con un estudio de cromatografía en capa delgada, determinándose que los materiales obtenidos no eran una mezcla de sus compuestos de partida. Empleando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva se determinaron los elementos que conforman el compuesto final, los cuales coincidieron con los elementos que constituyen las moléculas de los compuestos de partida: en el análisis de la composición del compuesto final de TTF y (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] se obtuvo hierro (Fe), azufre (S), carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O); y en el análisis de la composición del compuesto final de 2,6 diaminoantraquinona y (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] se encontraron los elementos: hierro (Fe), fósforo (P), carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O).

A partir del análisis de espectroscopía de energía dispersiva, junto con los resultados de los análisis de voltametría cíclica, cromatografía en capa delgada, espectroscopia infrarroja, y microscopia electrónica de barrido, se ratificaron las hipótesis y se cumplieron los objetivos de

formación de nuevos materiales moleculares a partir de los compuestos donadores electrónicos TTF y 2,6 diaminoantraquinona y el aceptor electrónico  $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$  sintetizados por medio del proceso de electrosíntesis.

A partir de los resultados obtenidos de formación de materiales moleculares presentado en este trabajo y tomado como referencia el rango expuesto por los investigadores Saíto y Ferraris, se concluye que el intervalo de potencial reportado por estos investigadores para la formación de materiales moleculares con mayor probabilidad de éxito se aplica únicamente en los tipos de compuestos por ellos investigados (derivados del TCQM). Para otro tipo de compuestos como los empleados en esta trabajo (TTF y 2,6 diaminoantraquinona) deben determinarse otros intervalos de potencial redox específicos.

---

## Trabajo a Futuro

El trabajo a futuro propuesto es la obtención por métodos convencionales del compuesto químico BSe. Una vez que se ha familiarizado con la técnica de síntesis, este compuesto puede obtenerse a mayor escala, e implementar celdas de electrosíntesis en combinación con diferentes aceptores electrónicos. De esta forma se puede ampliar el trabajo de investigación a la medición de conductividad en materiales moleculares formados a partir de BSe y comparar el resultado con respecto a la medición de conductividad en materiales moleculares formados a partir del TTF.

La hipótesis principal es que la molécula de BSe presenta mejor conductividad, debido a que el radio atómico del selenio presente en su molécula es mayor que el radio atómico del azufre presente en el TTF. De acuerdo con la teoría del grado de solapamiento de orbitales.

Por otro lado, en los materiales que fueron sintetizados se propone realizar por parte del equipo de trabajo en la investigación de materiales moleculares, las siguientes actividades:

- 1) Mediciones de propiedades ópticas a partir de espectroscopia UV-Vis y elipsometría
- 2) Determinación del comportamiento eléctrico en los materiales, a partir de la evaluación de la dependencia de la corriente eléctrica con la temperatura
- 3) Obtención de energías de activación ópticas y eléctricas para cada material
- 4) Comparación de las energías de activación para determinar el mecanismo de transporte de carga en los materiales.

---

## Referencias Bibliográficas

1. Concepción Rivas Angulo. Conductores y Superconductores Moleculares. Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona (CSIC) Campus Universitario. 08193 Bellaterra
2. Serdar N. "Plastic photovoltaic devices" *Materials today* . Vol 7. No.9. (2004) 36-40
3. H.Akamatu, H.Inokuchi, Y.Matsunaga. *Nature* **173**, (1954) Pág.168
4. J.Ferraris, D.O.Cowan, V. Walatka, Jr., J.H.Pearlstein: *J. Am.Chem.Soc.***95**, (1973) 948
5. D. Jerome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard: *J.Physique Lett.***41**(1980),L95
6. G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, J.S. Zambounis, A.Terzis, A. Hountas, B. Hilti, C.W. Mayer, J.Pfeiffer; *Synth. Met.* **27**, (1988) B379
7. A.M. Kini, M.A.Beno, D. Son, H.H.Wang, K.D.Carlson, L.C.Porter,U. Welp, B.A. Vogt, J.M. Williams, D.Jung, M. Evain, M.H ; *Solid State Commun.* **69**, (1989).503
8. L.K. Montgomery; *Chemical Synthesis and Crystal Growth Techniques In Organic Conductors – Fundamentals and Applications*. Ed. By. J.-P. Farges (M.Dekker, New York 1994) pp. 115-145
9. K. Bechgaard, K.Carneiro, M.Olsen, F.B.Rasmussen, C.S. Jacobsen: *Phys. Rev.Lett.* **46**, (1981) 852
10. Carlos J. Gómez García Medidas de las Propiedades Eléctricas, Magnéticas y Ópticas en Conductores Moleculares. Depto. de Química Inorgánica Univ. de Valencia. C/Dr.Moliner ,46100 Burjassot (Valencia). E-mail [carlos.gomez@uv.es](mailto:carlos.gomez@uv.es)
11. Michel Lang and Jens Müller. Organic superconductors. .Springer Berlín. Feb. 2003
12. Bechgaard, K.,Jacobsen, C.S.Mortensen, K.;Pedersen, M.J.; Thorup, *Am. Chem. Soc*; **103** (1981), 2440
13. Jacques Flouquet and Alexandre Buzdin D Aoki *et al.* Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe *Nature* **413** (2001) 613-616  
<http://physicsweb.org/articles/world/15/1/author>
14. Wendy de Prophetis Organic Superconductor; *Sci. Am.* **212** (2002), 1-7.
15. M.Narita, C.U.Pituman, *Síntesis* **489** (1976). Ferraro, J.R; Williams, J.M. In Introduction to Synthetic Electrical Conductors; Academic Press; New York; 1987; p 25.



- 16 Leanne Beer, James F. Britten, A. Wallace Cordes, Owen P. Clements, R.T. Oakley, Maren Pink, and R.W. Reed. Benzo(2,1-c:3,4-c')bis(1,2,3,-thiaselenazole)(BSe) and its Charge Transfer Chemistry, Crystal and Electronic Structure of (BSe)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas. Fayetteville, Arkansas 72701. Department of Chemistry, University of Waterloo. Waterloo. Ontario N2L3G1, Canada. And Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455. April 2, 2001
- 17 1) Kini, A. M., et al. *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 883-892. 2) Williams, J. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284**, (1996), 449-451.
- 18 Javier Garín. Tetratiofulvalenos: diseño molecular y control de propiedades. Departamento de Química Orgánica ICMA. Universidad de Zaragoza-CSIC, E 50009 Zaragoza
- 19 Gunzi Saito, H.Yamochi, A.Otsuka, M.Maesato, Y.Yoshida, K.Nishimura, O.Drozdova, D.V.konarev, K.Balodis Nano-Science of Organic Superconductors.T. *Synth. Met.*, **69** (1995), 591
- 20 Sason S. Shaik .On Stability and Properties of Organic Metals and Their Isomeric Charge-Transfer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982), 5328-5334.
- 21 L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F.Garito, A.F. Garito, A.J. Heeger: *Solid State* **12**, (1973) Pág.1125
- 22 R. Farchioni G.Grosso .Organic Electronic Materials.Springer Series.Germany (2001). p 224
- 23 T.Tsutsui, S.Saito, In:Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology, ed. By M.Aldissy (Kluwer Academic. Dordrecht 1993)pp 123
- 24 J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995
- 25 Bianca Tchoubar. 1990. *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*.1ª edición. Edt. Limusa. México D.F. p22,23.
- 26 Ed P.P. Edwards; Metal-insulator transitions, C.N.R. Rao, Yaylor & Francis, 1995, London.
- 27 Hiroshi M. Yamamoto. "Anionic Supramolecular Assemblies in Conductive Cation Radicals Salts: Iodine-Containing Molecules as Building Blocks". Condensed Molecular Material Laboratory. RIKEN Review No.46. June 2002.

- 28 Yamashita. Yashiro, Tomura Masaki, Imaeda Konichi. VIII-E Development of Novel Heterocyclic Compounds and Their Molecular Assemblies for Advanced Materials. Research Center for Molecular Materials. Annual Review 1997. 197.
- 29 Tosha M.Barklay, A. Wallace Cordes, R.T. Oakley, Kathryn E. Preuss, and R.W. Reed. Charge Transfer Chemistry of Benzo(2,1-c:3,4-c')bis(1,2,3,-dithiazole)(BT). Preparation and Structural Characterization of (BT)(ClO<sub>4</sub>) and (BT)<sub>3</sub>(X)<sub>2</sub> (X=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas. Fayetteville, Arkansas 72701. Department of Chemistry, University of Waterloo. Waterloo. Ontario N2L3G1, Canada. And Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455. September 8, 1998.
- 30 Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, A. T. Blomquist, ed., Academic Press, London, 1969, pp. 125–213
- 31 M.Lang, Quasi-Twodimensional Organic Superconductors *Superconductivity Review*, **2**, (1996).
- 32 Tamoyuki Akutagawa, Tatsuo Hasegawa, Takayoshi Nakamura and Gunzi Saito. Puentes de hidrógeno moleculares (2-2' -bi-1H-benzimidazol)(2-(2-1H-benzimidazolil)-1H-benzimidazolium<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(Cl<sup>-</sup>) como un donador electrónico en un complejo TCNQ. *The Royal Society of Chemistry*, 2003, **5** (10),54-57 <http://www.rsc.org/suppdata/ce/b2/b210879h/>
- 33 K.W. Whitten, K.D. Gailey. *Química General* Edt. McGraw-Hill. Agosto 1990.p.165-169,173,259-261
- 34 C. Bourbonnais. D.Jerome The Normal phase of quasi-one-dimensional organic superconductors. *Conduc-Materials* 99010310 v1 1999.
- 35 Robert H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Third Edition. A Wiley-Interscience Publication. Yale University New Haven, Connecticut. 2001.pp. 17
- 36 David Halliday, Robert Resnick. *Física* Parte 2. Edt.CECSA. Abril 1991.p 15
- 37 J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka, Jr.,J.H. Perlstein. *J. Am. Chem. Soc.***95**, (1973), 948
- 38 Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Industrial Electrochemistry*. 3<sup>rd</sup> Edition; Blackie Academic & Professional: London-New York, 1993
- 39 EED.P.Delhaes. M. Drillon. “Orgánica and Inorganic Low dimensional Crystalline Materials” NATO ASI series.Plenum Press (1987)
- 40 Willard Merrit, Dean Settle *Métodos Instrumentales de Análisis*. 2<sup>a</sup> Edición Edt CECSA. México 1988. pags. 207-227

- 41 Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*; Mc-GrawHill; Madrid España; Quinta edición. 2001. pp. 608, 618, 708, 709, 824, 825
- 42 Erika Aguilar Valerio. "Estudio de la Respuesta Electroquímica de la Distribución Geométrica Electrónica del Sistema Acero al Carbono en Ácido Sulfúrico Mediante la Técnica de Ruido Electroquímico"; UNAM. 2001
- 43 Miguel Ángel Hernández Gallegos. "Estudio del Efecto de un Pigmento Inhibidor Fosfato de Zinc-Aluminio(ZAP) en los Mecanismos de Inhibición de la Corrosión del Acero Mediante Recubrimientos Orgánicos ." UNAM. 2004.
- 44 R. H. Logan, Instructive of Chemistry, Dallas County Community College District, North Lake College. 1997
- 45 Moldenhauer, J.; Horn, Ch.; Pokhodnia, K. J.; Schweitzer, D.; Heinen, I.; Keller, H.J. *Synth Metals* **60** (1993), 31
- 46 Electrolisys SparkNotes LLC. Part of the Barnes & Noble Learning Network 1999-2003
- 47 Torrance, J.B., Scott, B.A. Kaufman, F.B. *Solid State Commun.*, **17** (1975), 1369
- 48 Fry, A. J. 1989. *Synthetic Organic Electrochemistry*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2<sup>nd</sup> Edition,
- 49 Arthur George Green and Arthur George Perkins. Polythiosulphonic Acids Of P-Diamines
- 50 M.V. Lakshmikantham, Maynard S. Raasch, Michael P. Cava. Thioquinones. A Reinvestigation of Perkins Green's Diaminodithioquinone. Chemistry Department, University of Alabama, Alabama 35486. December 1986
- 51 Tosha M. Barclay, A. Wallace Cordes, R.T. Oakley, K.E. Preuss, and R.W. Reed A bis(1,2,3,-dithiazole) charge transfer salt with 2:1 stoichiometry; inhibition of association and generation of slipped pi-stacks. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas .Fayetteville, Arkansas 72701 and Department of Chemistry, University of Waterloo. Waterloo. Ontario N2L3G1, Canada. September 8 , 1998.
- 52 T.M. Barclay, A.W Cordes, J.D. Goddard, R.C. Mawhinney, R.T. Oakley, K.E. Preuss, and R.W. Reed. Benzo-Bridges Bis (1,2,3,-dithiazoles) and Their Selenium Analogues. Preparation, Molecular and Electronic Structures, and Redox Chemistry. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas. Fayetteville, Arkansas 72701. August 19, 1997
- 53 J.G. López Cortés, G. Penierres-Carrillo, M.C. Ortega-Alfaro, R. Gutierrez-Perez, R.A. Toscano, and C. Alvarez-Toledano. Oxidative coupling-type mechanism of N,N-

mediated and microwave –promoted approach. Canadian Journal of Chemistry. Vol. 7. No.10.2000 pags. 1299-1304

- 54 Guillermo Garzón; *Fundamentos de Química General*. Edt. McGraw-Hill. Andes Bogotá Colombia.1985. pp 305-309
- 55 Saito, G., Ferraris, J.P. *Buil.Chem. Soc. Jpn.*, **26**. (1980). 1241
- 56 Mike Ward (612) 625-3062 Research Homepage ward@cems.umn.edu
- 57 Hideki Yamochi, Norihito Sogoshi, Yasuro Simizu, Gunzi Saito and Kiyoshi Matsumoto. The cristal and electronic structure analysis of (OMTTF)<sub>2</sub> [Ni(tdas)<sub>2</sub>] *J.Mater.Chem.*,**11**, (2001), 2216-2220.
- 58 Lange. John A.Dean; *Manual de Química* Tomo IV McGraw Hill. Décimo tercera edición. México 1989. pp.8-63 – 8-76
- 59 Stanley H. Pine; *Química Orgánica*. McGraw Hill. Cuarta edición. México. 1992. pag 170,171.
- 60 Información y fotografía proporcionada por el grupo de trabajo del Dr. Iván Campos, ITESM Campus Cd. de México, en el curso Introducción al SEM

---

# Apéndices

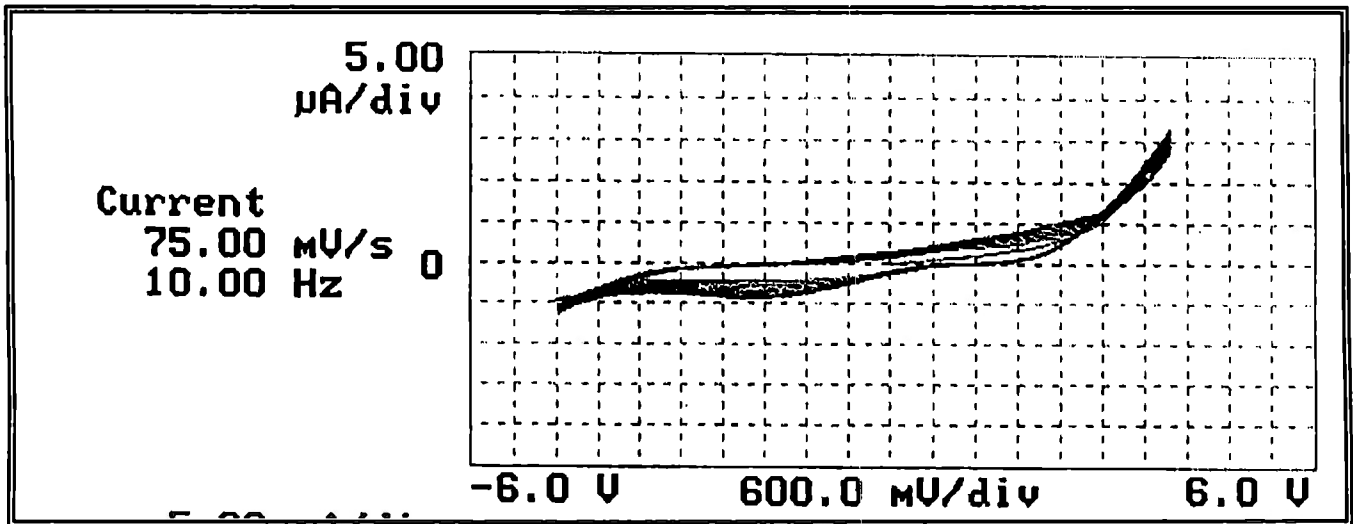
## APÉNDICE A

### Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (MFA) es una técnica empleada para el diseño, síntesis y crecimiento cristalino de sólidos moleculares. La investigación de los principios de diseño molecular por medio de MFA es utilizada para controlar el ensamble de las moléculas, su arreglo en la red cristalina y crecimiento cristalino para generar materiales en película [45]. En el presente trabajo se empleó la técnica de MFA como herramienta para la electrólisis del compuesto 4-N,N-dialquilaminofenilmetano ( $C_{28}H_{36}N_3Cl$ ). A partir de las microscopías presentadas a continuación se presentan los siguientes parámetros de operación:

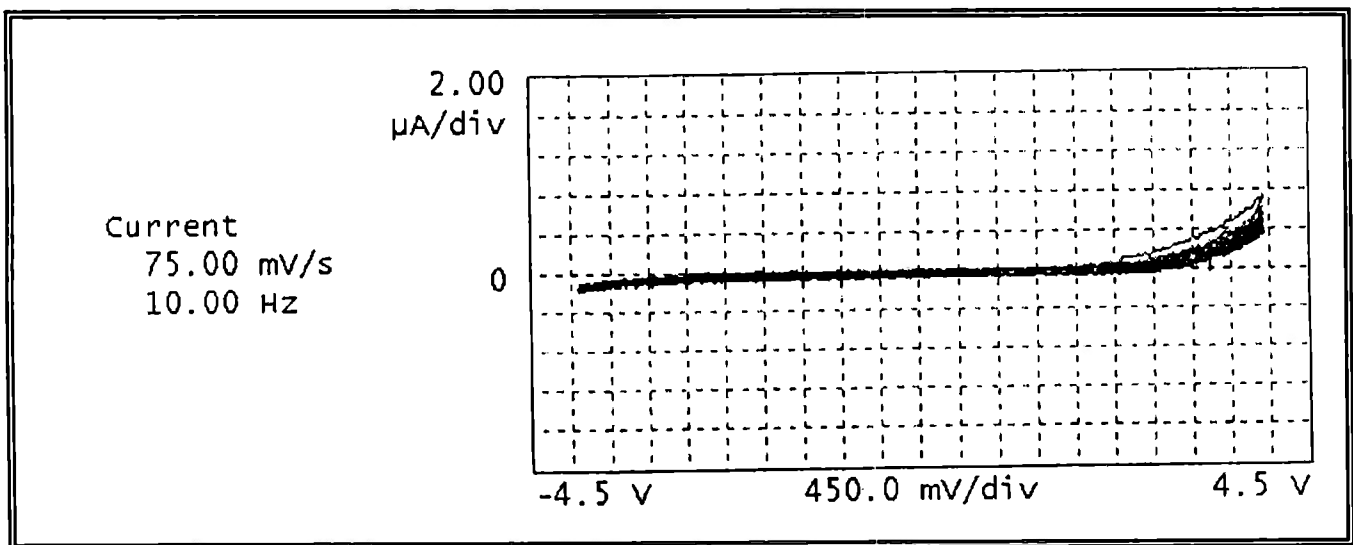
#### Microscopía A-1

- Extremo inicial del barrido: -6.0 V.
- Extremo final del barrido: + 5.8 V.



### Microscopía A-2

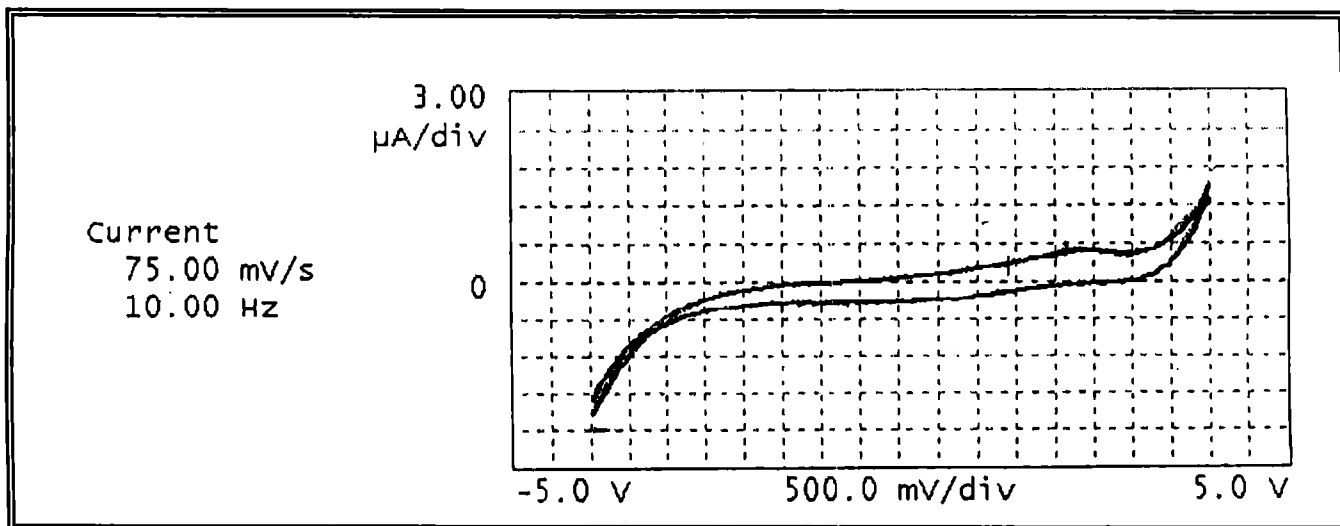
- Extremo inicial del barrido: -4.5 V.
- Extremo final del barrido: +4.5 V.



### Microscopía A-3

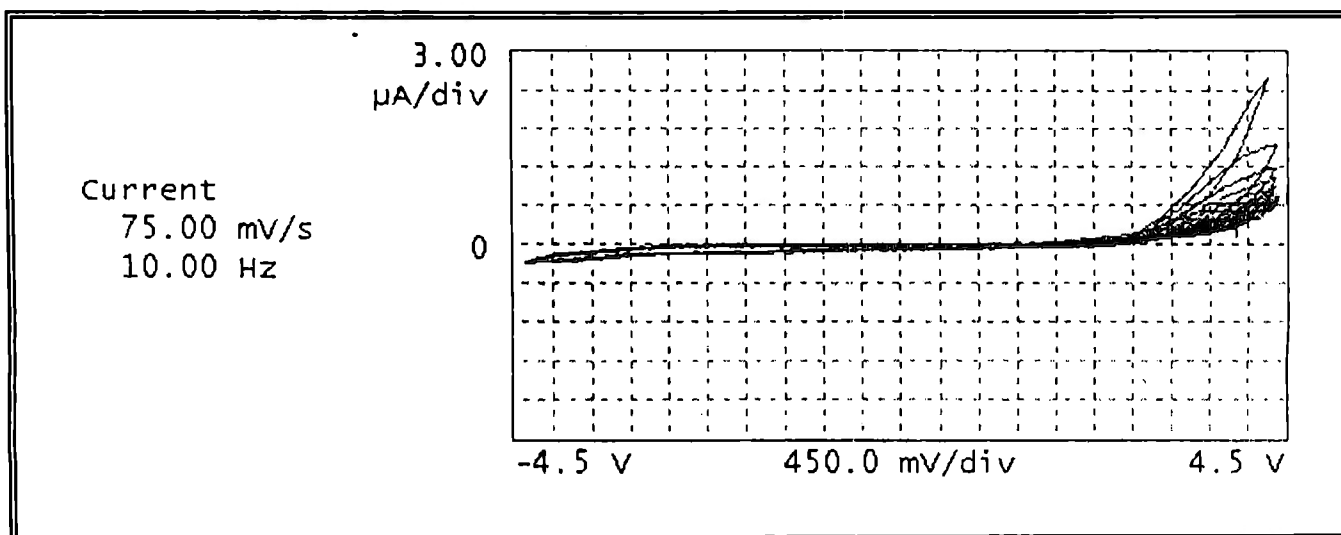
- Extremo inicial del barrido: -4.9 V.
- Extremo final del barrido: +5.0 V.

La microscopía A-3 presenta un pico de reducción en 2.1 V lo que confirma el comportamiento oxidante del 4-N,N-dialquilaminofenilmetano.



#### Microscopía A-4

- Extremo inicial del barrido: -4.55 V.
- Extremo final del barrido: + 4.5 V.

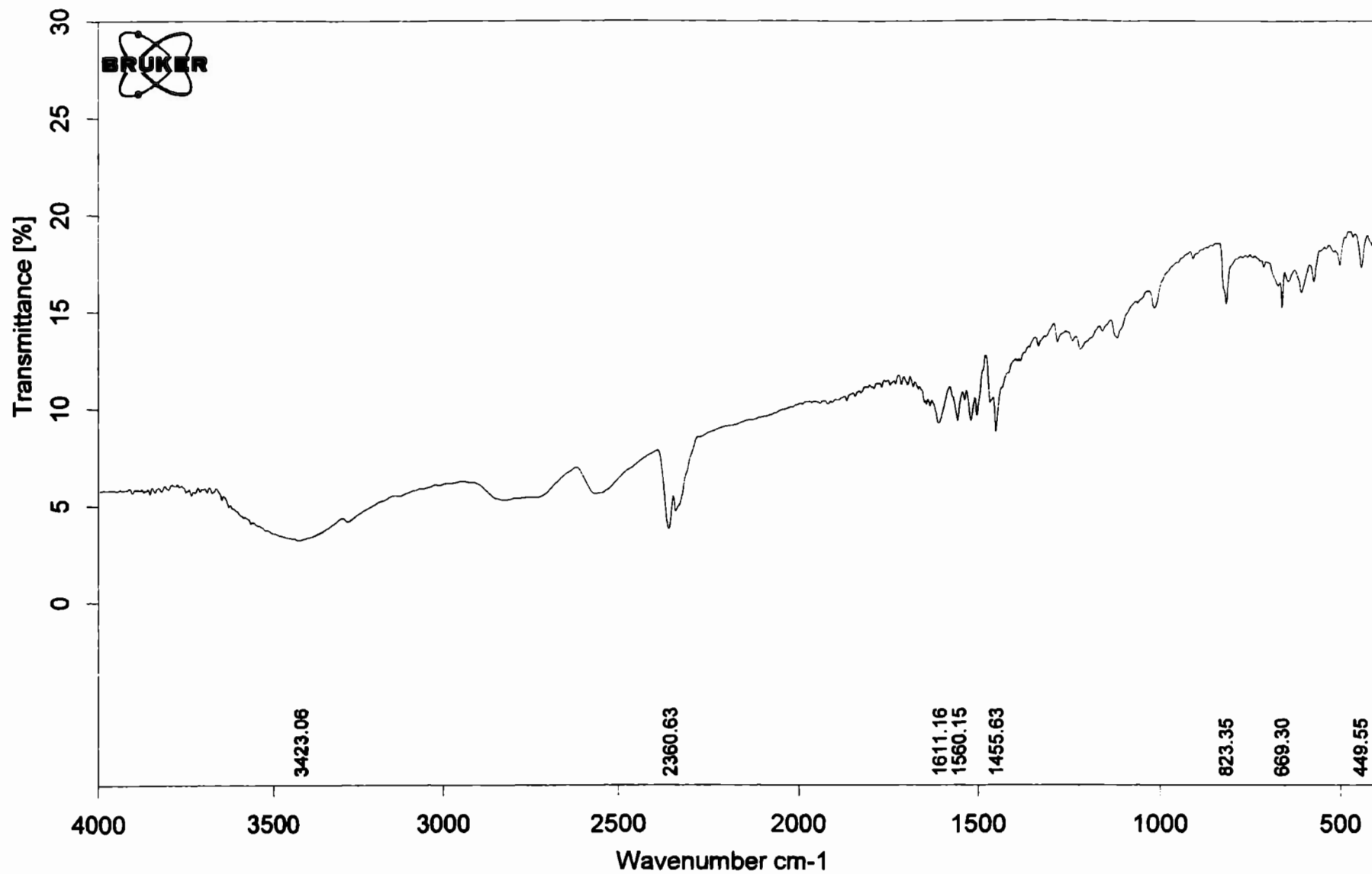


## **APÉNDICE B**

### **Espectros infrarrojos**

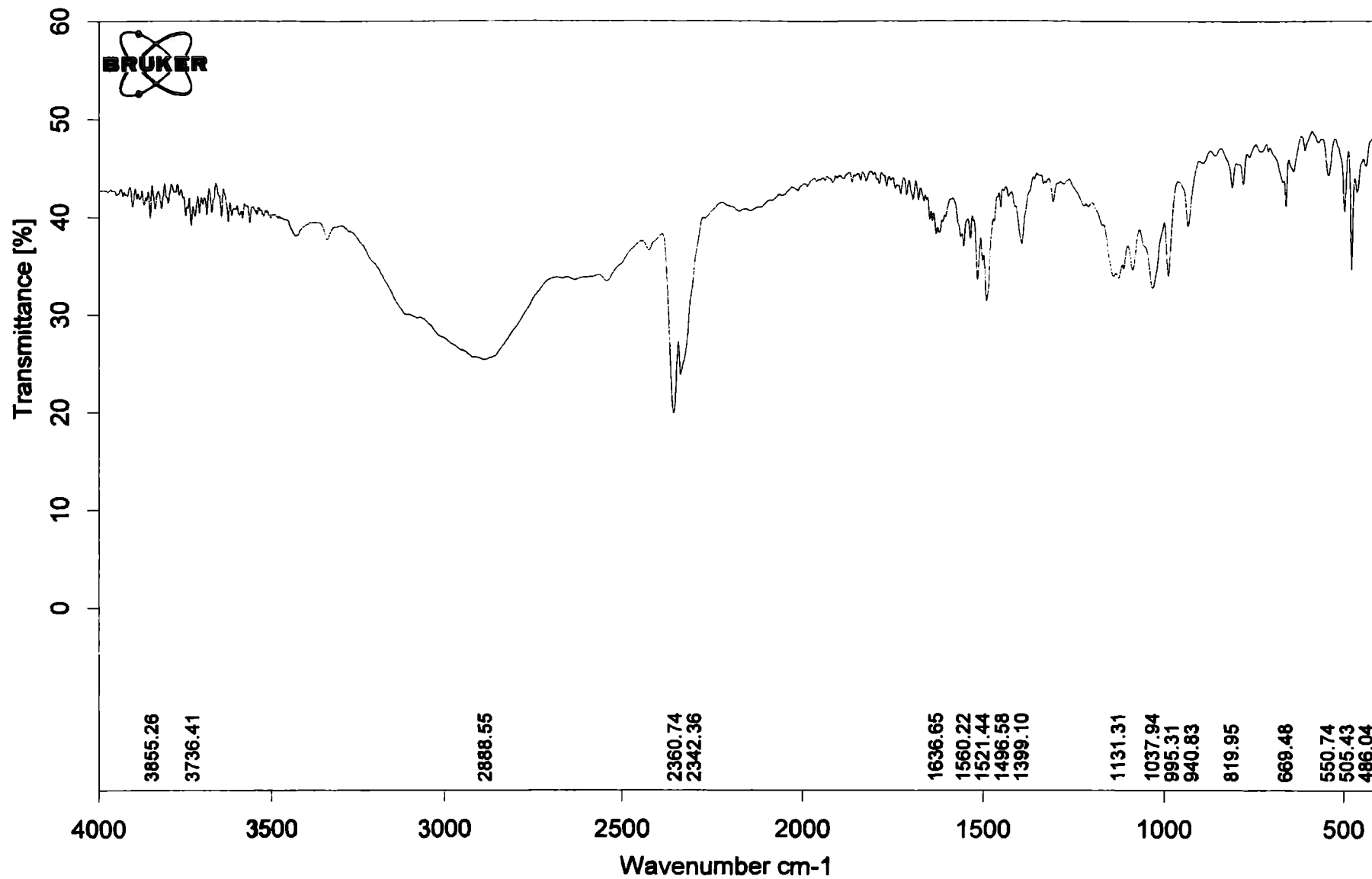


B-1

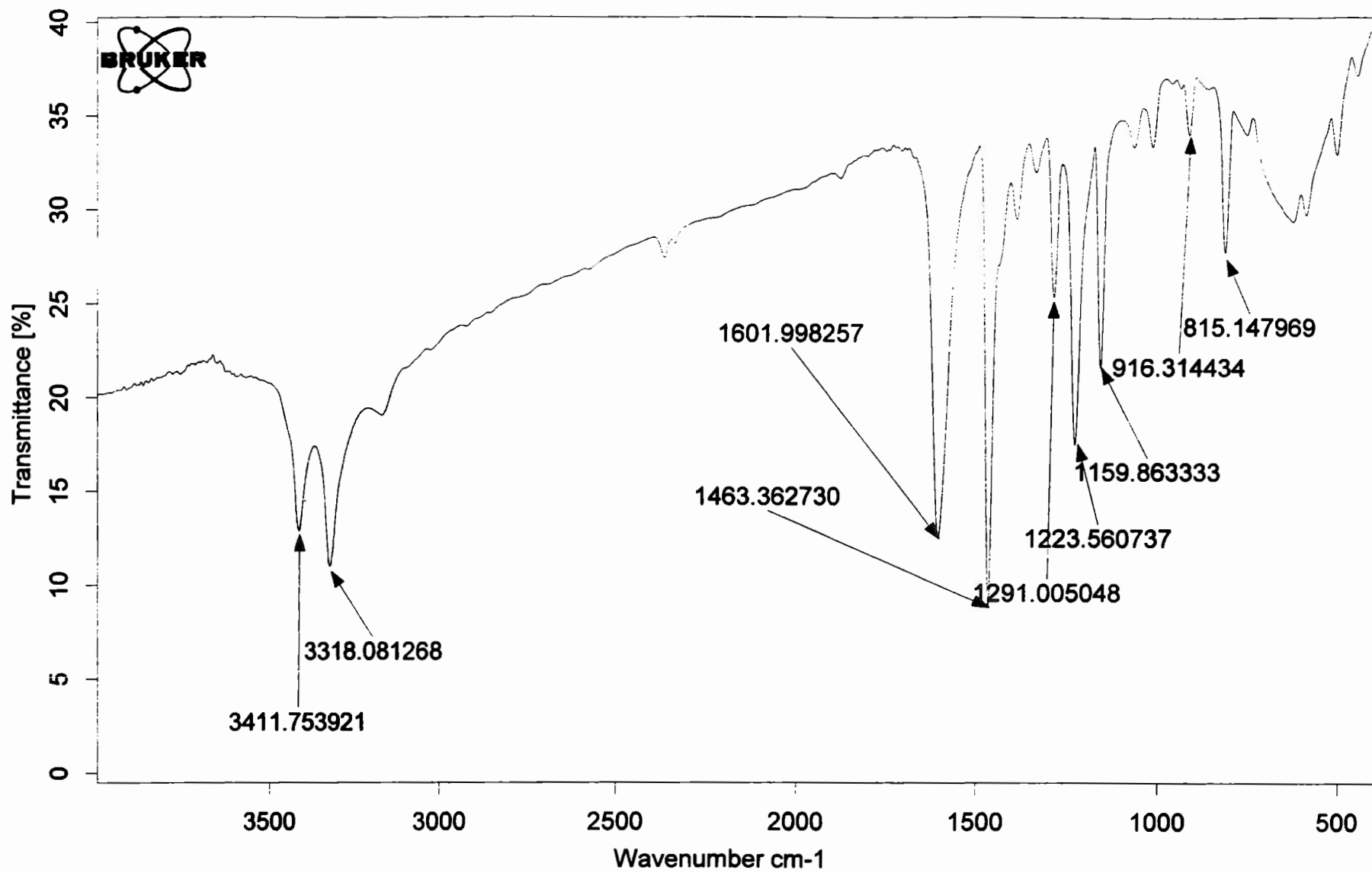


C:\VTESMICURSO\DATOS\Olga\2,3 Disulfido p-fenilendiamina.0	2,3 Disulfido p-fenilendiamina	empty chanel	25/10/2004
--	--------------------------------	--------------	------------

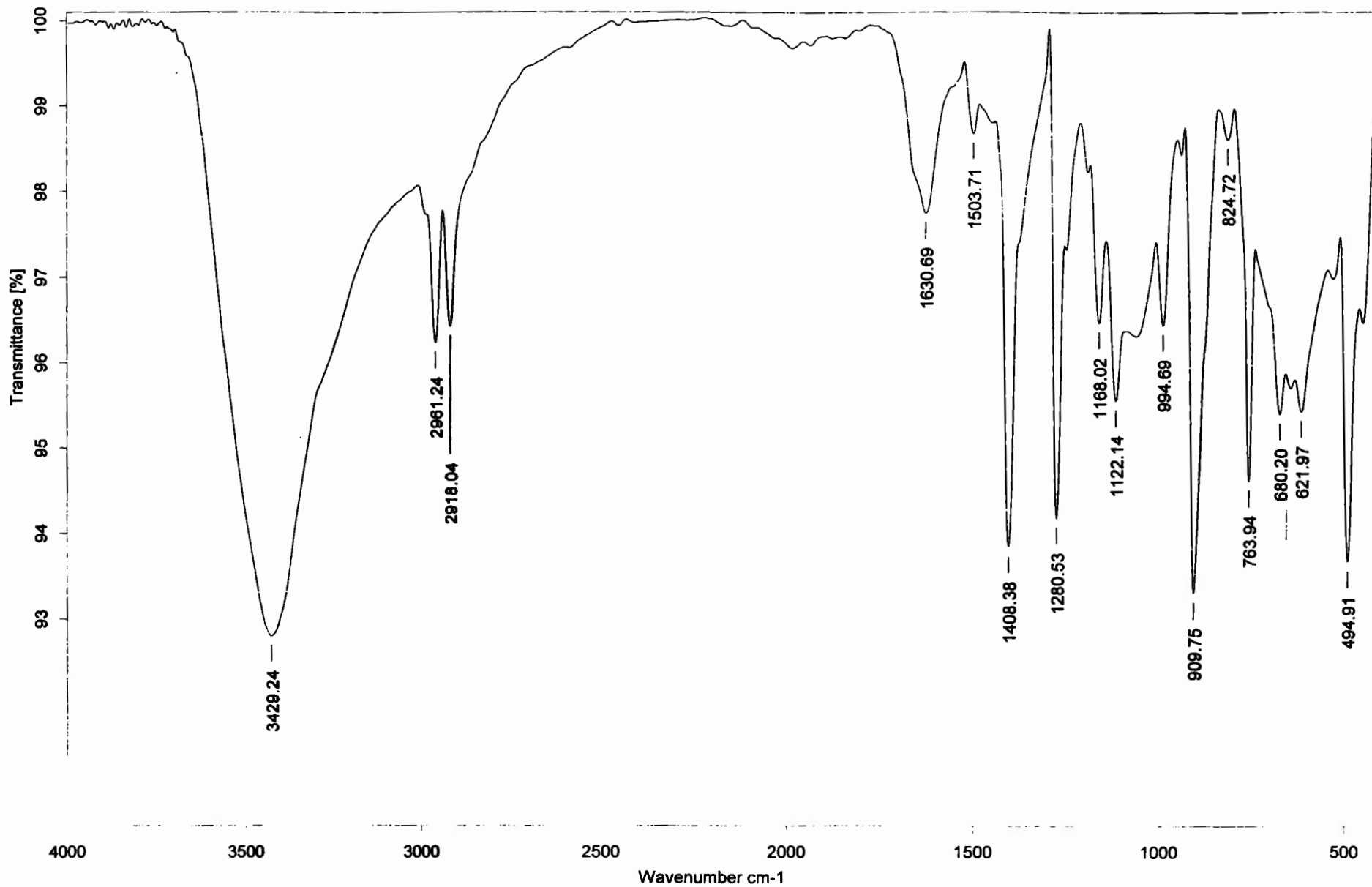
B-2



C:\TESM\CURSO\DATOS\Olga\Diaminobenoditol.5	Diaminobenoditol	empty chanel	25/10/2004
---	------------------	--------------	------------

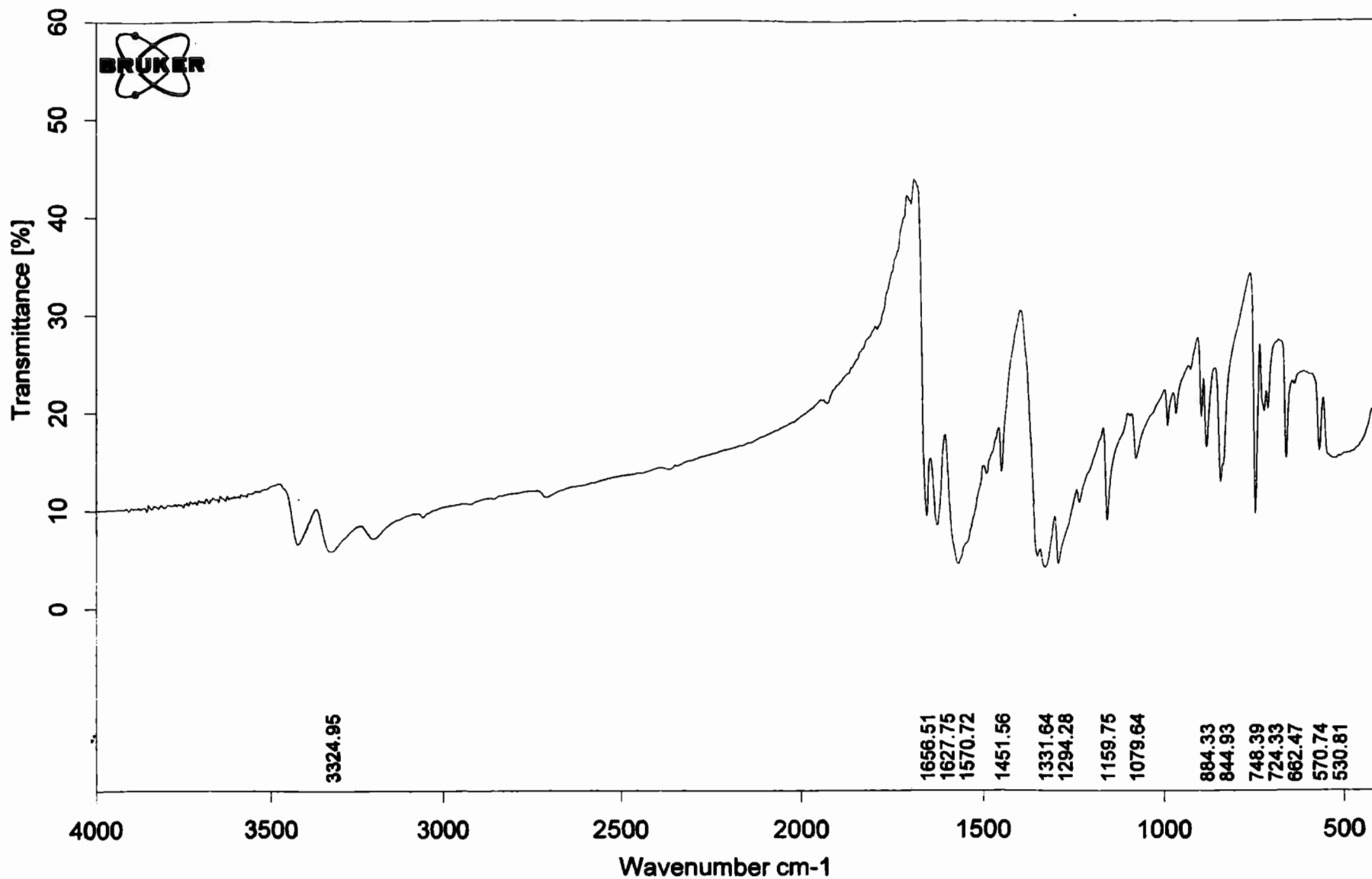


C:\ITESM\CURSOS\MANIPULADOS\tetratiocin2.0    tetratiocin2	21/04/2004
--	------------

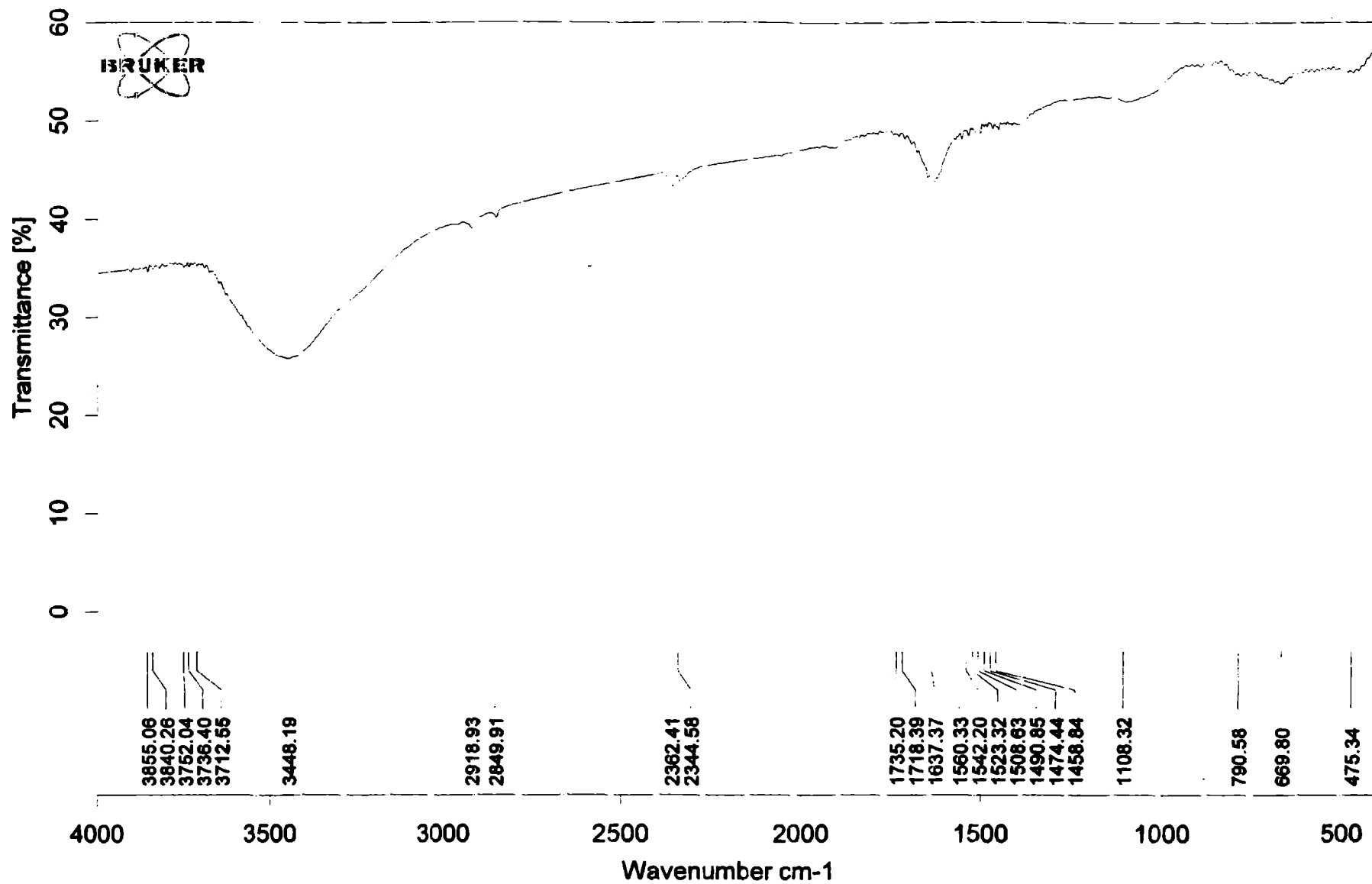


C:\infrarrojo\AIR-2004\5151.1 Dr. J. López TTF Pastilla-KBr EGR

17/08/2004

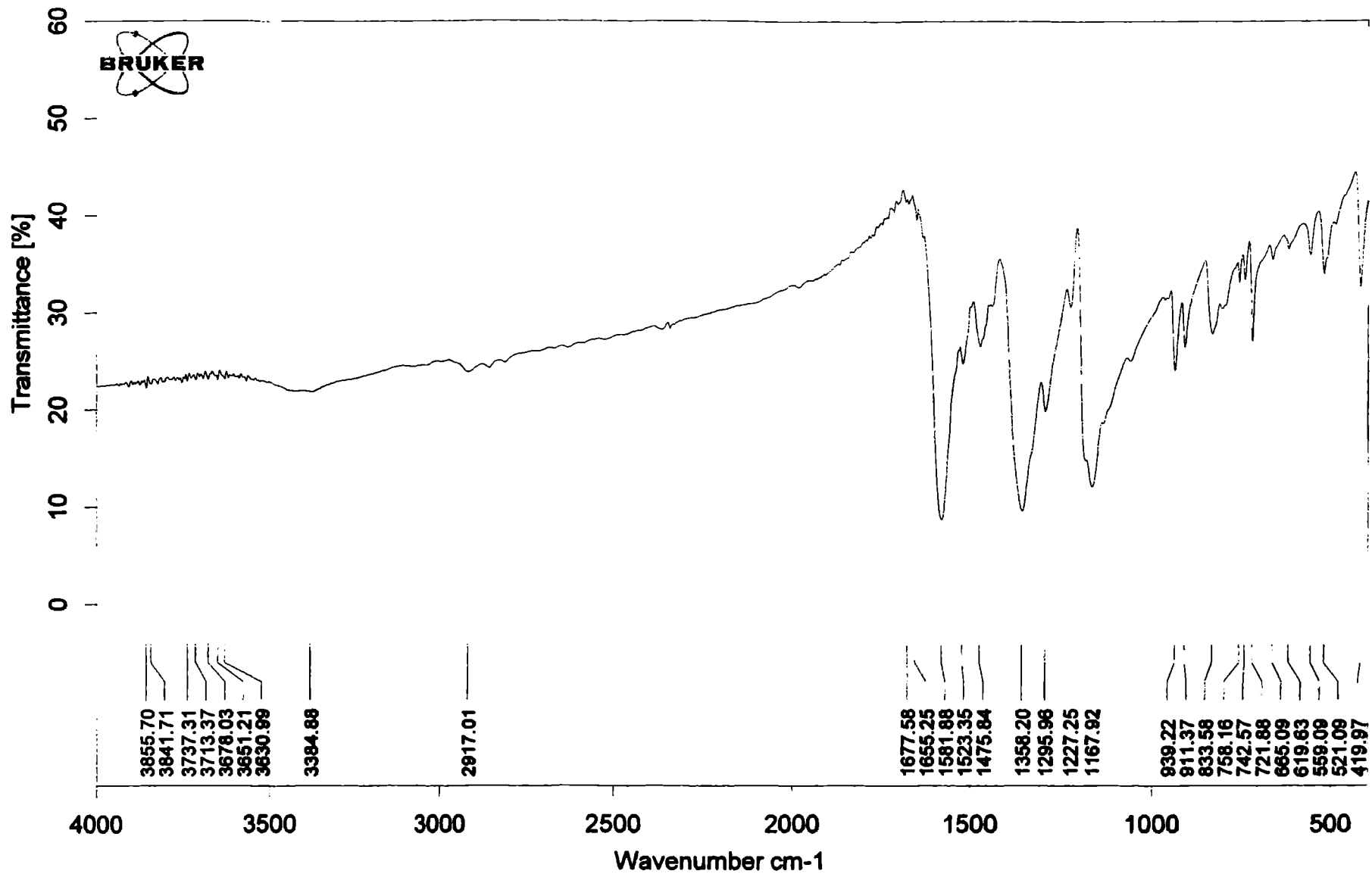


C:\ITESM\CURSO\DATOS\26DAminAntr.0	26DAminAntr	PASTILLA	07/10/2003
------------------------------------	-------------	----------	------------

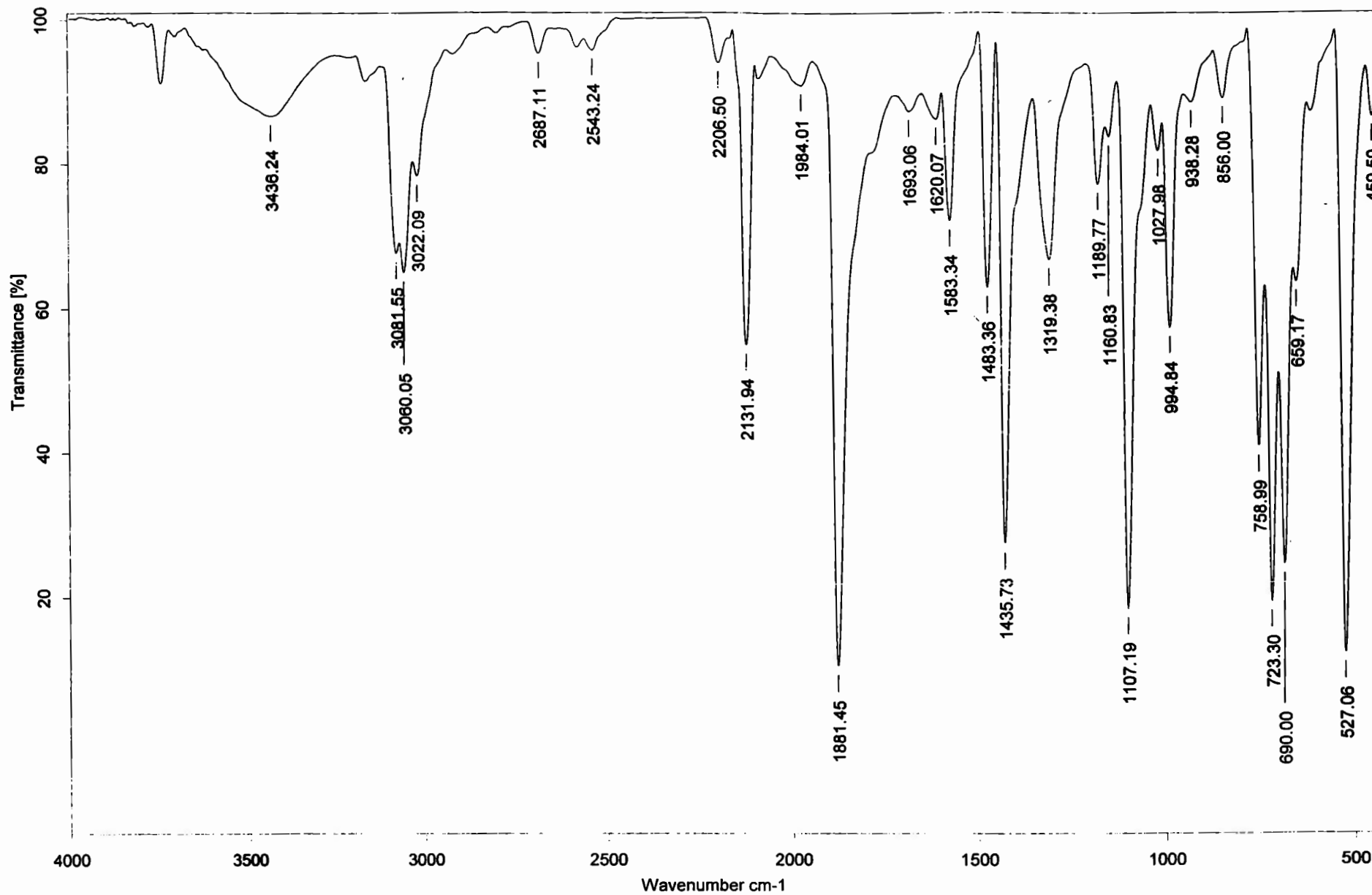


C:\ITESM\CURSO\DATOS\Olga\BSe.0	BSe	09/12/2004
---------------------------------	-----	------------

B-7



C:\Tono\Cristal Violeta.0	blanco	empty chanel	15/10/2004
---------------------------	--------	--------------	------------



C:\infrarrojo\AIR-2004\5152.1

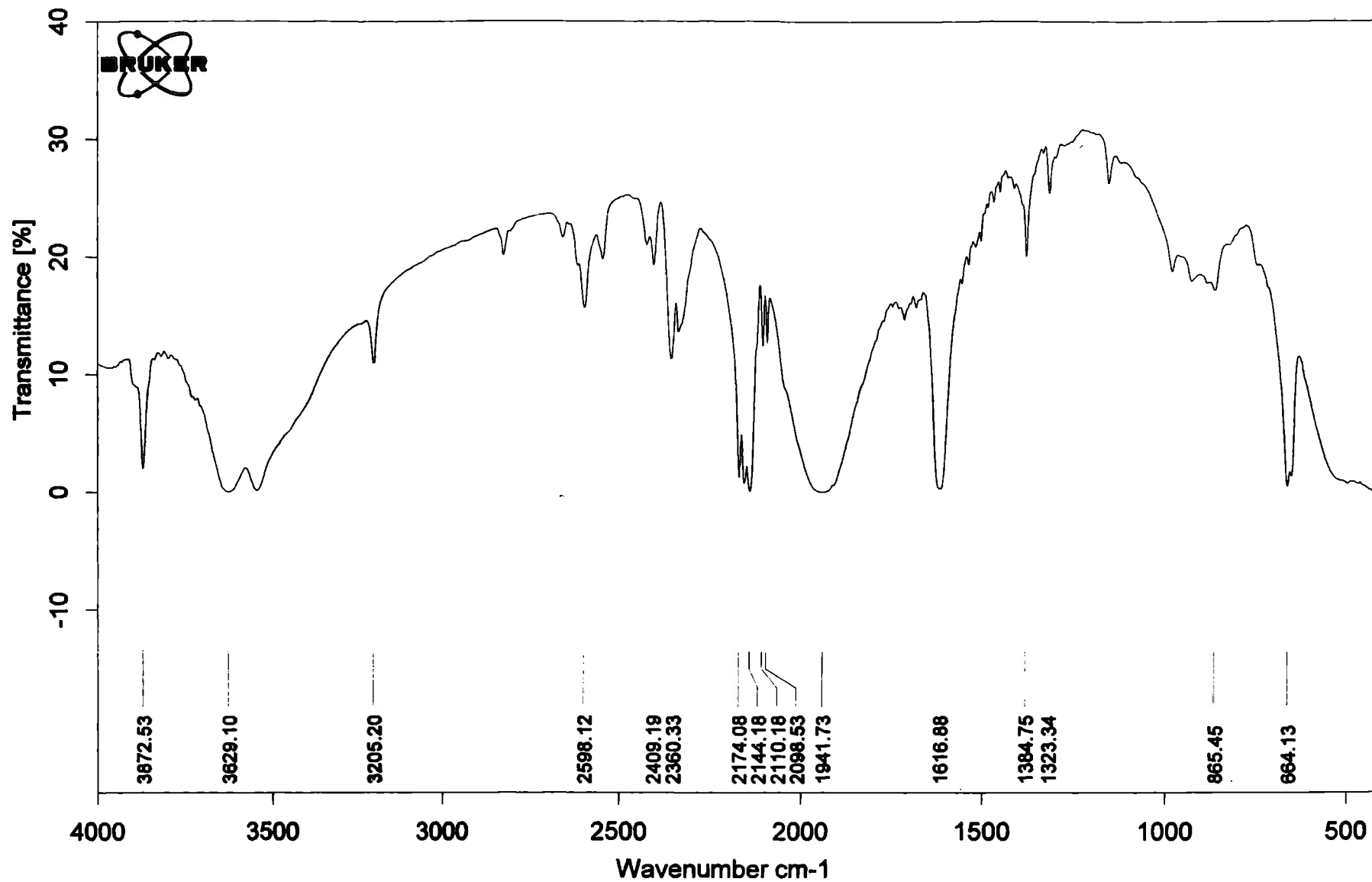
Dr. J. López

 $(\text{PPh}_4)_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ 

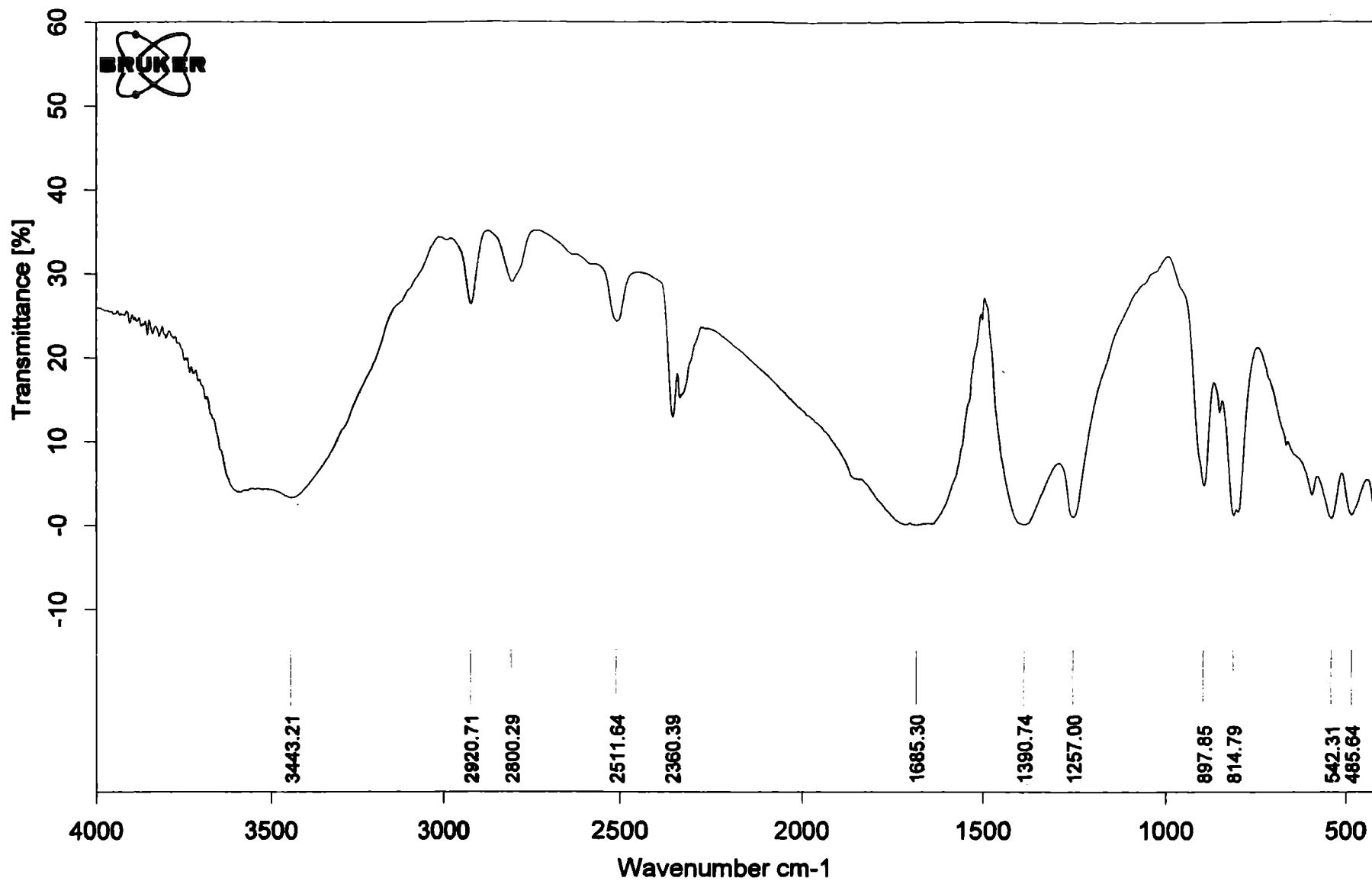
Pastilla-KBr

17/08/2004

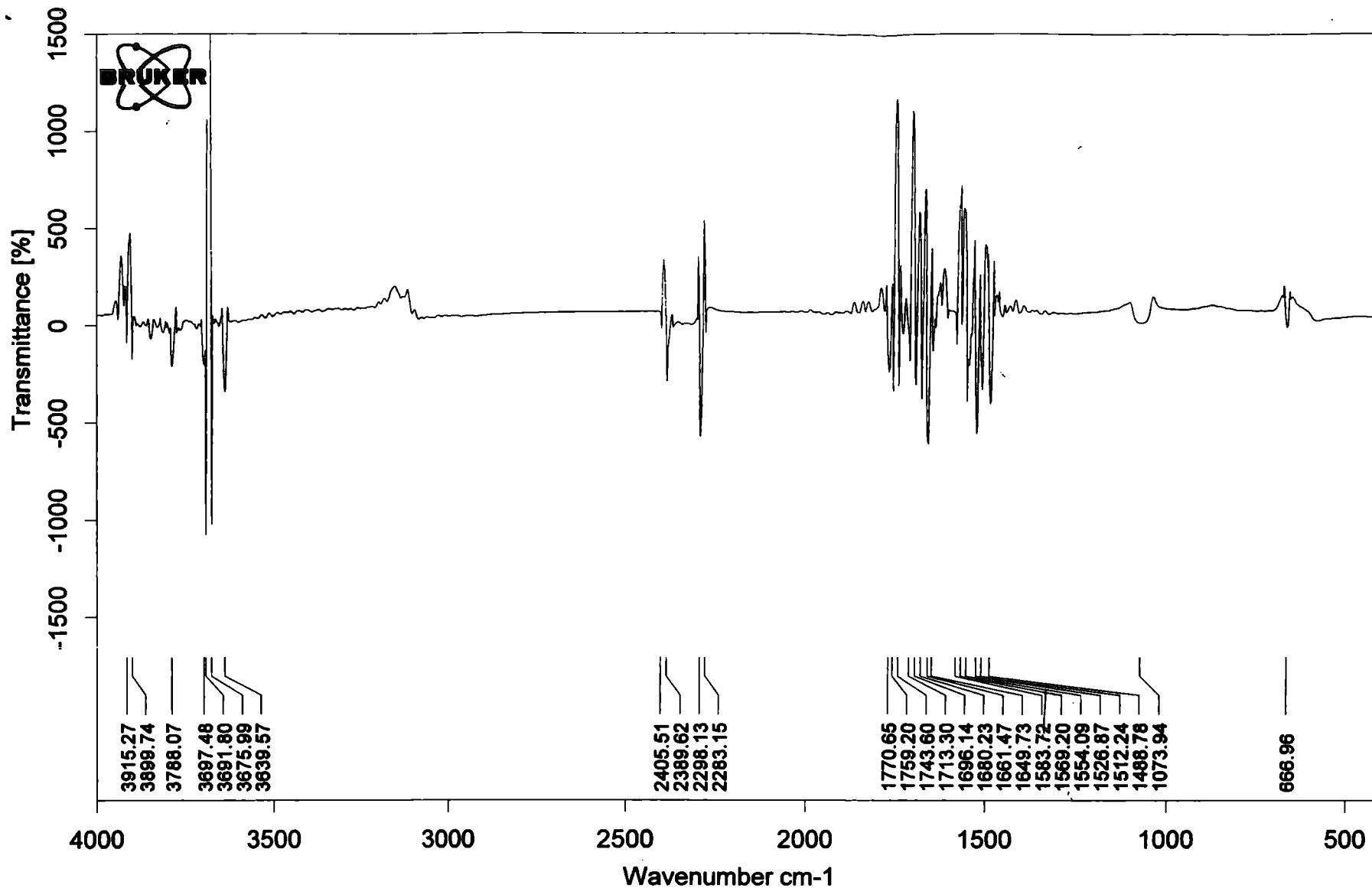




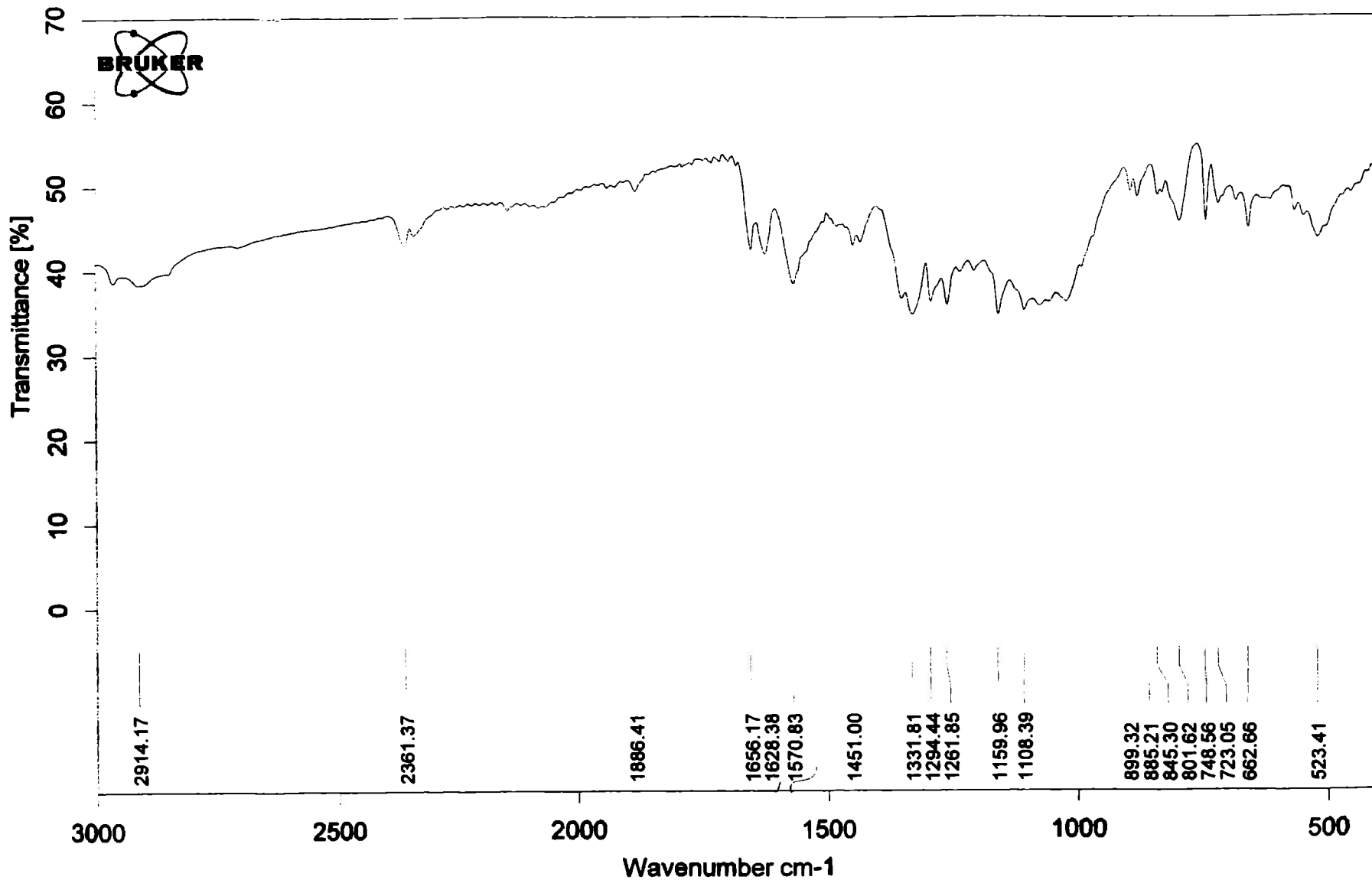
C:\VTESM\CURSO\DATOS\Iolga\Na2Fe(CN)5N0.2H2O.1	Na2Fe(CN)5N0.2H2O	empty channel	26/10/2004
--	-------------------	---------------	------------



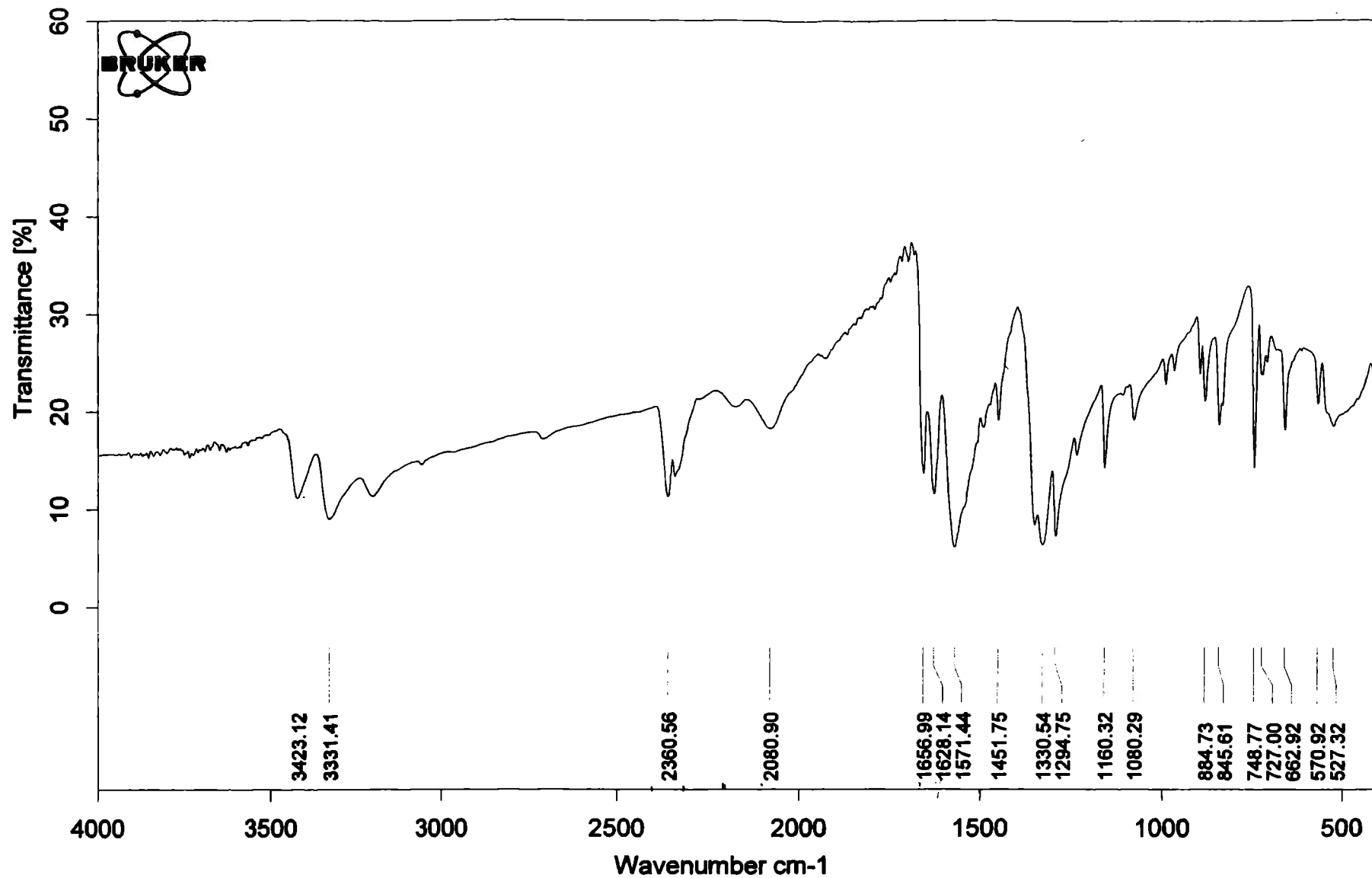
C:\TESM\CURSO\DATOS\Olga\K3[Cr(C2O4)3]3H2O.1	K3[Cr(C2O4)3]3H2O	empty chanel	25/10/2004
--	-------------------	--------------	------------



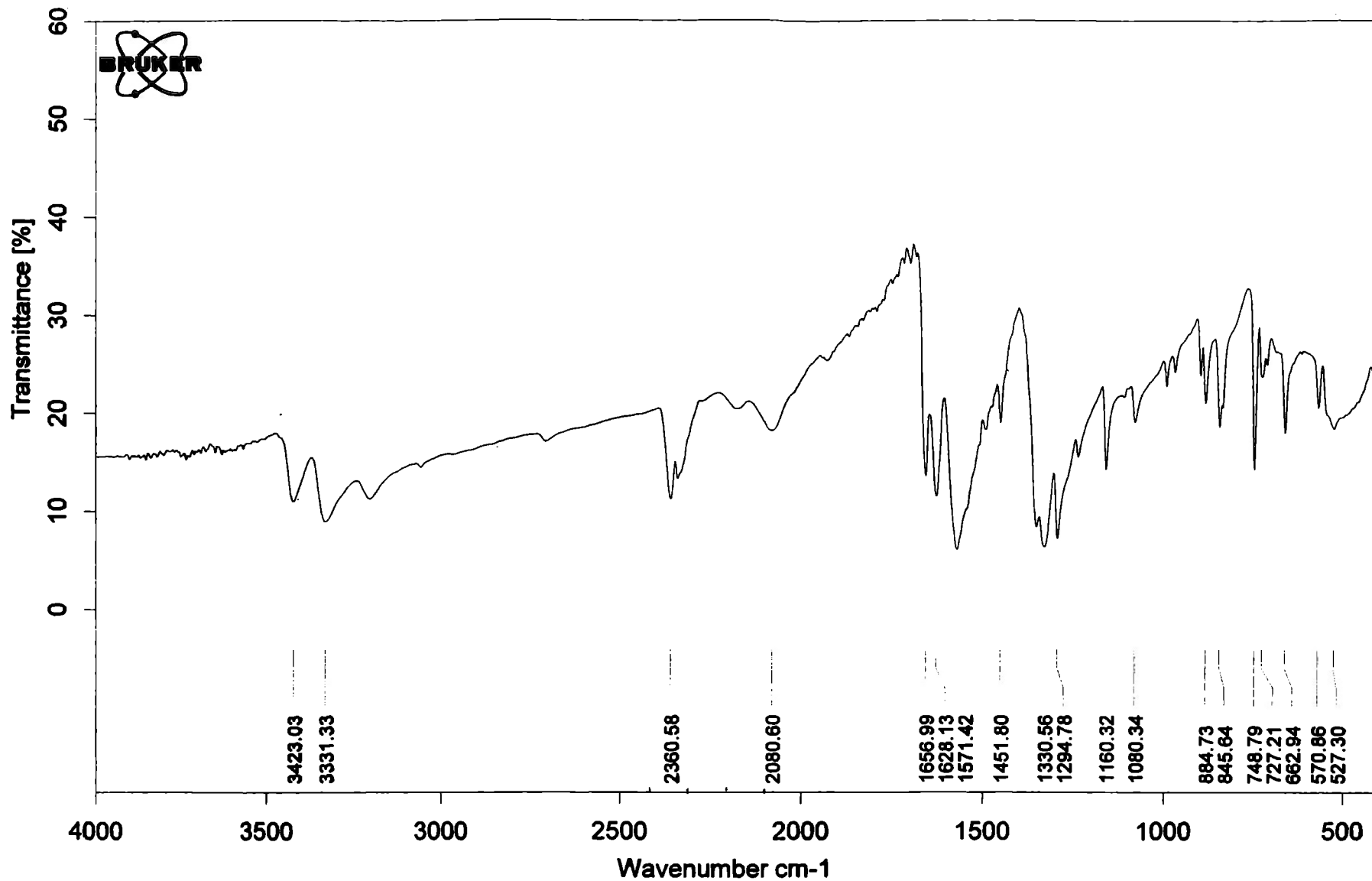
C:\ITESM\CURSO\DATOS\Olga\TTF-PPh4(FeCN5NO) celda6 anodo.0	TTF-PPh4(FeCN5NO)	empty chanel	15/09/2004
C:\ITESM\CURSO\DATOS\Olga\TTF-PPh4(FeCN5NO) celda6 anodo.0	TTF-PPh4(FeCN5NO)	empty chanel	15/09/2004
C:\ITESM\CURSO\DATOS\Olga\TTF-PPh4(FeCN5NO) celda6 anodo.0	TTF-PPh4(FeCN5NO)	empty chanel	15/09/2004



C:\ITESMICURSO\DATOS\Olga\Celda7 2,6 diaminoentraquinona-PPH4(Fe(CN)5NO).1	Celda7	09/12/2004
--	--------	------------



C:\ITESM\CURSO\DATOS\Olga\2,6 disminoantraquinona celda8anodo.0	2,6 diaminoantraquinona-PPh4(Fe(CN5)NO	empty chanel	25/10/2004
---	--	--------------	------------



C:\ITESM\CURSODATOS\Olga\2,6 diaminoantraquinona celda9.5	2,6 diaminoantraquinona-PPh4(Fe(CN5)NO	empty chanel	25/10/2004
---	--	--------------	------------

---

## Vitae

Olga Leticia Prado de la Paz nació en México D.F. el 4 de noviembre de 1973. Realizó sus estudios básicos en el Centro de Bachillerato Tecnológico Industrial y de Servicios No.76 en Cuautla, Morelos e hizo sus estudios profesionales en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, donde obtuvo el título de Ingeniero Químico con área de concentración en Desarrollo y Diseño de Procesos. Fue Ingeniero de Procesos en la compañía Continental Temic. Posee una certificación como *Electrostatic Discharge Control Engineer* obtenido en Las Vegas Nevada USA (1994) por *The National Association of Radio and Telecommunications Engineers. Inc* y es miembro activo de la *Electrostatic Discharge Association* (ESDA), cuenta con un diplomado en Materiales Plásticos Industriales por el Instituto Mexicano del Plástico Industrial, actualmente se desempeña como Auditor de ESD en compañías del ramo Eléctrico-Automotriz.