



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
MOLECULARES FORMADOS A PARTIR DE
 $M(TAAB)(M=Cu(II), Ni(II))$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA
P R E S E N T A
MARÍA DEL CONSUELO CELIA GARCÍA ÁLVAREZ



MEXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

M 342435



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA

Presidente Prof. CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA
Vocal Prof. GERARDO ARAMBURU PÉREZ
Secretario Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
1er. Suplente Prof. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
2º. Suplente Prof. BALBINA OJEDA RAMÍREZ.

TEMA DESARROLLADO EN EL:

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS CIUDAD DE MÉXICO.**

Asesor del Tema:

M en C Gerardo Aramburu Pérez

Supervisor Técnico:

Dra. María Elena Sánchez Vergara

Sustentante:

María del Consuelo Celia García Álvarez.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: MARIA DEL ROSARIO CELIA GARCIA ALVAREZ

FECHA: 28 MARZO 2005

FIRMA: [Firma]

Esta tesis fue realizada bajo el Apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) otorgado al proyecto J 36712 U con título: Síntesis, Caracterización y Evaluación de Propiedades en Materiales Moleculares. La Electrosíntesis y su aplicación en el Diseño de Materiales Moleculares.

AGRADECIMIENTOS.

- **Al Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (ÍTEMS) campus Ciudad de México, en particular:**
 - *A la Dra. Marta Elena Sánchez Vergara*, por haberme permitido compartir este proyecto, por su tiempo, apoyo y dedicación, no sólo en la realización de ésta tesis, sino también en mi desarrollo humano y profesional.
 - *A la Ing. Laura Aquino*, por permitirme compartir su espacio de trabajo, por su apoyo académico y personal y por su amistad.
 - *A Erika y a todo el personal de la planta de tratamiento*. Por recibirme siempre con una sonrisa, una palabra de aliento pero sobre todo por la confianza. Fue un placer conocerlos a todos y cada uno de ustedes
 - *A Rogelio Escamilla* por su valiosa colaboración para llevar a cabo el análisis por MEB y EDS de los compuestos obtenidos. Gracias por compartir conmigo tu tiempo y paciencia.
 - *A Marco Antonio Estrella*, por su colaboración y ayuda en el trabajo realizado en el laboratorio de Mecánica gracias por tu tiempo, apoyo e impulso para continuar
 - *A todo el personal*, que de una u otra forma colaboraron en el desarrollo de este proyecto gracias por su ayuda y que por falta de espacio me sería imposible numerar a cada uno de ellos

- **Al instituto de Química, UNAM, en particular:**
 - *Al Dr. Bernardo Frontana Uribe*, por su valiosa colaboración en la obtención de las voltametrías presentadas en esta tesis, por su tiempo y conocimientos compartidos.

- **A la UNAM, en particular:**
 - *Al M. en C. Gerardo Aramburu Pérez*, por su apoyo en todo momento, por su impulso a continuar y terminar este trabajo
 - *A todos mis profesores de la Carrera*, porque de cada uno de ustedes aprendí lo maravilloso que es la ciencia ya sea desde el punto de vista, físico, químico o metalúrgico. Gracias por creer en mí.

- *A Marto, Olga, Diego, Alex y Gabriel* gracias por compartir conmigo sus conocimientos, trabajo y amistad por impulsarme a continuar y acompañarme en este proceso.

- *A todas y cada una de las personas que han creído en mí.*

DEDICATORIAS

SEÑOR:

Tú me concediste la palabra y el pensamiento; me hiciste a tu imagen y semejanza; me otorgaste el don de la alabanza para que mi espíritu pudiera elevarse hacia ti y pudiera expresarte todo mi agradecimiento, solo que a veces no he sabido preservar todo cuanto he recibido de tu misericordia. Pero lo único que sé es que nunca cambiara el amor que te profeso.

Haz que brille con todo tu esplendor el maravilloso arcotris de posibilidades con que me has creado, dame, para mayor gloria de tu reino, la oportunidad de desplegarlas conforme a tus enseñanzas; ayúdame para que no excuse ni uno sólo de mis deberes y permite, si esa es tu divina voluntad, que mis sueños y proyectos se realicen

GRACIAS SEÑOR POR ESTE SUEÑO

Gracias Marielena por incluirme en tu maravilloso proyecto dándome la oportunidad de alcázar esta meta, no cambies porque tu forma de ser me ayudo a no vencerme y continuar

A LA MEMORIA DE MIS PADRES:

*Gabriel García Juárez y
Carmen Álvarez Delgado*

Aún cuando ya no están físicamente conmigo, estarán presentes en mi, el amor, el apoyo, el respeto y la libertad, que siempre mostraron ante mis decisiones aún cuando ello implicare para ustedes un sacrificio.

Gracias por enseñarme que el amor, el agradecimiento y el servicio a su familia y a los demás fueron los dones más grandes que les dio el Señor, y el más grande ejemplo que me dejaron

A mi Abuelita:

Carmen Delgado Martínez

Porque cada día nos muestras tu gran amor, donándote a los demás, eres mi ejemplo de amor y de lucha ante la vida, y porque la adversidad no te derrumba mas bien te fortalece

A mis *Hermanos*:

*Pedro, Gabriel Benito, Rafael,
María del Rosario, Luis Genaro y
María del Socorro.*

Con todo mi cariño y agradecimiento por
estar dispuestos a apoyarme y amarme

A mis *Sobrinos*:

*Gabriela, Luis Adrián, Maricarmen Alejandra
Pilar, Luis Guillermo, Karla Rosario, Montserrat,
Aline Maritère, Wendy Estefanía, Pamela,
Pedro Gabriel y Zahori Halt.*

Los amo mucho.

A mi *Instituto Secular Cumen Christi*:

A mis hermanas, por considerarme como tal
por su amistad, apoyo y lealtad a lo largo
del camino.

Con especial cariño a *Teresta Bagan* y
Carmen Alvarado gracias por no dejarme
vencer en este sueño, por impulsarme y
acompañarme, darme una sonrisa y
convencerme que podía llegar a la meta.

A la memoria del Padre *Juan Eduardo Schenk*,
fundador del Instituto, gracias por dejarnos
una vida de servicio y amor al prójimo

A Toda mi *Famllta*:

Con especial Cariño a mis Tías
Isabel Álvarez e Irma Álvarez,
y mis primas *Imelda Álvarez,*
y *Rosa García.*

Y a la Memoria de mis tíos:
Natalla Guadalupe. Genaro.
Dolores y Socorro.

**A todos los *Amigos*: Que me han
demostrado lo que es la amistad, la lealtad
y el amor a través de todos estos años,
gracias por hacerme sentir parte de ustedes.**

Con un cariño especial a:

Marta Cuisa Alcántara. Rodolfo López
Guadalupe Berta Alcántara. Cecilia López
Andrea González. Carlos Arganis. Josefina Segura.
Lidia López. Magdalena Chatres. Graciela Chatres.
Gloria García. Jesús Fernández. Sabina Hernández..
Volanda Islas. Luis Arturo de Jesús. Estefany de Jesús
Linda Contreras. Linda Preteln. Victor Preteln
Beatriz Ceja

A la memoria de:

Mamá Licha. Toñita. Chaytto. y la
Sra. Alicia que ya no se encuentran
físicamente conmigo, pero que viven
en mi corazón y se que aún continúan
apoyándome, desde donde están.

A los *Sacerdotes* que han Formado parte de mi vida.

Con un especial agradecimiento:

Al *P. Miguel Blázquez*, por impulsarme a tener una formación profesional y dentro de ella una formación Humanística.

Al *P. Marco Antonio Alcántara*, gracias por estar a mi lado en una dura pero hermosa etapa de mi vida apoyando y viviendo conmigo los buenos y malos momentos, ayudándome a comprender y entender lo que por amor se puede realizar y con ello ser hoy un un mejor ser humano.

Al la memoria del *P. Basilio Núñez* por enseñarme lo que es la tenacidad, lo que puede realizar un ser humano cuando se propone dejar huella en la vida.

A mis *Alumnos*:

Porque de ellos y por ellos he aprendido mucho, pero sobre todo me han permitido dejarles algo de mí.

A mis compañeros *Maestros*:

Gracias por impulsarme, apoyarme ayudarme y en algunos momentos que he perdido el curso corregirme con gran cariño a Lupita, Norma, Sonia, Magui, Sony Ana, y Mónica.

ÍNDICE

CAPITULO 1	10
Introducción	
Generalidades	
Propiedades de los Sólidos Moleculares	
Conductividad Eléctrica en Macrociclos Poliméricos	
TAAB	
CAPITULO 2	28
Objetivo	
General	
Particulares	
CAPITULO 3	30
Metodología experimental	
Generalidades	
Reactivos	
Síntesis de Materiales Moleculares	
Electrosíntesis de Materiales Moleculares	
CAPITULO 4	50
Análisis de resultados	
Introducción	
Voltametría Cíclica	
Espectroscopia IR	
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y	
Muestreo con Difracción de Electrones (EDS)	
Espectrometría de Masas	
CAPITULO 5	92
Resultados	
Conclusiones	
Trabajo a futuro	
BIBLIOGRAFÍA	95

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN:

Durante mucho tiempo los compuestos orgánicos fueron considerados como prototipo para elaborar materiales con características de aislante. Desde 1911, se tenía la idea de sintetizar compuestos orgánicos con características eléctricas similares a los metales¹. Históricamente, el primer material orgánico del cual se observaron indicios de conductividad fue el bromuro de perileno cuya conductividad eléctrica (σ) reportada en 1954 fue de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Hoy en día, existen diversos materiales orgánicos que son capaces de conducir la electricidad. Un conjunto de este tipo de materiales orgánicos conductores es conocido como *materiales moleculares*. En general, un material molecular es un sólido formado por apilamientos paralelos de moléculas superpuestas², en los cuales la forma en la que se va estructurando este material puede llevar a obtener materiales con características que van desde aislantes hasta superconductores pasando por metales y semiconductores.

El presente estudio consistió en la síntesis y caracterización de materiales moleculares preparados a partir del tetrabenzo [b,f,i,n][1,5,9,13]tetraciclohexadecino Nitrato de Cobre II ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cu}$) y los compuestos orgánicos Piperazina, Piridina, Butilamina, Piperidina y 3 Metil piperazina.

Los materiales moleculares fueron preparados por dos vías alternas: La electrosíntesis en celdas de electro cristalización compuestas por electrodos de platino y fuentes de corriente a voltaje constante y la síntesis química, por medio de reflujos, evaporación a presión reducida y cristalización en geles. Los compuestos sintetizados se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja (IR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Muestreo de Dispersión de electrones (EDS) y Espectroscopia de Masas.

A partir de la síntesis química se obtuvieron tres materiales moleculares constituidos por el tetrabenzo [b,f,i,n][1,5,9,13]tetraciclohexadecino Nitrato de Cobre II como la especie inorgánica y Piperazina, Piridina, Butilamina, Piperidina y 3 Metil piperazina como las especies orgánicas. Por otro lado; la electrosíntesis generó únicamente un material molecular sintetizado a partir del tetrabenzo [b,f,i,n][1,5,9,13]tetraciclohexadecino Nitrato de Cobre II y la piperazina.

Los materiales moleculares sintetizados en el presente estudio pueden caracterizarse en sus propiedades eléctricas y ópticas, con el fin de encontrar aplicaciones en el campo de la electrónica u optoelectrónica como componentes electrónicos tales como Diodos o transistores entre otros.

GENERALIDADES.

Recientemente se inició el estudio de nuevos materiales para la electrónica u opto electrónica, inicialmente solo se consideraron materiales inorgánicos sin tomar en cuenta los materiales derivados como son los metales-orgánicos y organometálicos. En 1911 Mc Coy y Moore¹ estudiaron la posibilidad de obtener materiales compuestos por radicales orgánicos que tuviesen propiedades eléctricas. En 1954 Akamatu presenta el primer compuesto orgánico¹ bromuro de perileno con una conductividad de 10^{-1} S cm^{-1} . Posteriormente en 1972, Wold y colaboradores² reportaron la sal cloruro de tetratiofulvaleno (TTF) como un conductor en un rango de 50 a 60 K (Fig. 1.1a). En 1973 Cowan y colaboradores³ reportan un complejo de comportamiento metálico es decir, el primer metal orgánico verdadero, en la sal de transferencia de carga (CTC) formada por el TTF y un aceptor electrónico, el tetracianoquinodimetano (TCNQ). El complejo que fue llamado tetratiofulvaleno-tetraciano- π -quinodimetano (TTF-TCNQ)⁴ (Fig.1.1b), presenta una conductividad muy aproximada al cobre a temperatura ambiente. Al estudiarse detenidamente este metal orgánico se encontró una anisotropía en el material, lo que permite que su conductividad eléctrica sea diferente a lo largo de las diversas direcciones en el sólido. Esta anisotropía es el resultado de la existencia de una dirección a lo largo de la cual, la conductividad es tan alta que llega a aproximarse a la de los metales mientras que en la dirección perpendicular a ella, la conductividad puede disminuir hasta por un factor de 10^6 , todo esto originado por la estructura implícita fundamental del material y materiales similares formados por gran cantidad de cadenas largas y paralelas o apilamientos moleculares por donde se lleva a cabo el mayor nivel de conducción⁵. A partir de este momento hubo que dedicar un gran esfuerzo a la preparación de los derivados análogos del TTF y del TCNQ que pudieran dar lugar a nuevos materiales con propiedades mejoradas, esto dio origen a que en 1981 se presentará el primer superconductor molecular a presión constante y bajas temperaturas¹: (TMTSF)-Cl₄ y posteriormente Bechgaard y colaboradores⁶ basándose en los estudios de Cowan, encontraron el primer material superconductor orgánico en la síntesis de la sal hexafluorofosfato de tetrametiltetraseleno fulvaleno (TMTSF)³ (Fig. 1.1c).

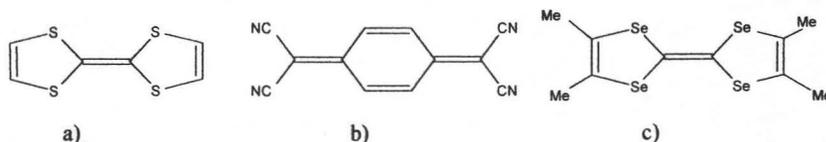


Figura 1.1.- a)TTF, b)TTF-TCNQ y c)TMTSF

Los sólidos moleculares o materiales moleculares están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso, en una fase condensada⁷. Los materiales moleculares están formados por condensación y organización de unidades moleculares que pueden ser especies orgánicas, organometálicas o metal orgánicas y que posteriormente; son individualmente caracterizadas en sus propiedades como son: naturaleza química, potenciales redox, orbitales más altos ocupados y más bajos desocupados (HOMO, LUMO), carácter dipolar o multipolar y polarizabilidad, entre otras. A causa de su verdadera naturaleza, las propiedades de los materiales moleculares como potencial de ionización, afinidad electrónica y polarizabilidad pueden ser derivadas de las características de las unidades moleculares que los integran, por ello es importante su caracterización⁵.

Se ha trabajado para conseguir modular las propiedades físicas de las organizaciones supramoleculares mediante la modificación de su arquitectura de forma controlada, utilizando para ello además de la síntesis orgánica, los criterios de la química del estado sólido y los principios que controla el transporte electrónico³. Actualmente se ha generado un gran interés en el estudio de estos materiales ya que 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 se presentan propiedades eléctricas diversas como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores, además de ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos entre otras cosas⁵.

La microestructura de estos materiales resulta fundamental ya que generalmente presentan apilamientos regulares de moléculas que según las investigaciones de Cowan y colaboradores³ pueden generar direcciones preferenciales para la conductividad (a excepción de los materiales amorfos). Debido a la característica anterior son materiales conocidos como sólidos casi unidimensionales o materiales de cadenas lineales de baja dimensión.

Hasta hoy se conocen tres grupos de materiales moleculares que presentan conductividad eléctrica:

1) Los polímeros orgánicos covalentes, que se clasifican en dos tipos:

a) los polímeros conductores: mezcla física de un polímero no conductor con un material conductor como algún metal o carbón en polvo

b) los polímeros intrínsecos conductores: que deben su conductividad a un sistema π -conjugado, formado por enlaces dobles o sencillos alternados, que generan una pequeña brecha de energía la cual,

promueve la aparición de propiedades semiconductoras y metálicas que además, pueden ser mejoradas introduciendo donantes tanto del tipo n como del tipo p

2) Los complejos de transferencia de carga (CTC). Están formado por una especie donadora y moléculasceptoras, la interacción se manifiesta vía transferencia parcial de carga del donador a las moléculasceptoras, generando así la conductividad

3) Los metalomacrociclos poliméricos. Se piensa que deben su conductividad, a la extensa deslocalización de electrones dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares, a la planaridad de los mismos, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares principalmente⁸. Para generar estos últimos materiales, existen algunos macrociclos que durante los últimos años han servido como "compuestos modelo" ellos son y las ftalocianinas y los complejos ciclotetraméricos de base Schiff-metal (II); referidos como M(TAAB)²⁺: análogos sintéticos de la porfirina y complejos de tipo Jagüer, esto se debe a que actualmente se tiene mucha información sobre su estructura molecular y cristalina así como de sus propiedades ópticas y electrónicas, que son indispensables en estudios exitosos de procesos de transferencia de carga en el material. La habilidad que presentan estos sistemas para el transporte electrónico reside en los orbitales π que se conjugan a lo largo de un eje preferencial, constituyendo cadenas moleculares que posibilitan este transporte.

De entre los metalomacrociclos poliméricos se cuenta con las ftalocianinas presentan similitudes muy notables con la porfirinas, poseen la misma estructura característica que las porfirinas y son llamadas tetrabenzo tetraamino porfirinas. La molécula de ftalocianina (fig 1.2) forma un macrociclo prácticamente plano, con un sistema de 42 electrones π -conjugados. La presencia de este sistema π -electrón cíclico policonjugado, determina las propiedades ópticas, eléctricas y fotofísicas de estas ftalocianinas. Además de la ftalocianina libre (H₂Ft) se conocen aproximadamente más de 70 derivados metálicos. En las metaloftalocianinas con metal MFt, el anillo macrocíclico es prácticamente plano (con una desviación de la forma plana de no más de 0.3 Å^o); por otro lado, poseen estabilidad térmica notable ya que son estables hasta 400 y 500° C, demuestran una amplia variedad de propiedades ópticas, eléctricas y fotofísicas además de otras propiedades interesantes.

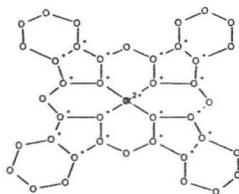


Figura 1.2.- Molécula de Ftalocianina

En la actualidad el macrociclo ftalocianina, ha recibido mayor atención, dado que bajo condiciones óptimas dichas unidades son precursoras para una clase de “metales moleculares”. Dentro de estos sistemas se incluyen elementos como el Si, Ge, Sn, Al, Ga, Fe, Co, Cr, Ni, y Mn principalmente. Por otro lado; los complejos macrocíclicos de 16 miembros $M(\text{TAAB})^{2+}$, poseen estructura electrónica deslocalizada. Alrededor del catión macrocíclico, la esfera de coordinación inmediata al metal es casi plana. Sin embargo, la geometría general del complejo macrocíclico muestra una simetría S_4 en forma de “silla de caballo”, descrita matemáticamente como un paraboloides hiperbólico (Fig.1.3). Este tipo de complejos se forman mediante la autocondensación del o-aminobenzaldehído, en presencia de iones metálicos de transición como Ni(II), Co(II) y Cu(II) que tiene la habilidad de actuar como plantillas, para aislar ligantes macrocíclicos. Nelson y Busch⁹ reportan que son compuestos altamente estables a temperatura ambiente; pero dependiendo del anión con que se enlacen será la propiedad espectral u magnética que presenten. Por ejemplo para el caso de compuestos Ni (TAAB) X^2 se encontró que cuando X^- es ClO_4^- o BF_4^- , presentan una geometría plana cuadrada del níquel, pero cuando X^- es NO_3^- o Γ^- , los compuestos presentan una geometría tetragonal. Es de gran interés el estudio de la incorporación de grupos sustituyentes en el ligante macrocíclico con la posibilidad de usar dichos sistemas en el área de conductividad eléctrica.

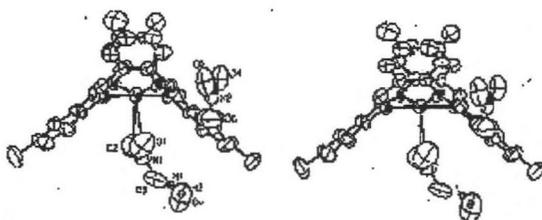


Figura 1.3.- Cu (TAAB)(NO₃)₂

Otro ejemplo de metalomacrociclos poliméricos son los compuestos tipo Jagüer como el [6,13 – Diacetil – 5.14, dimetil – 1,4,8,11 Tetraaza ciclotetradeca – 4,6,11,13 tetraenato] Ni(II) (Fig 1.4). Estos compuestos presentan una estructura con el ión metálico en una ambiente de cuadro plano, formando complejos estables tanto en ausencia como en presencia del mismo ión. Estos complejos de Jagüer presentan alta transferencia de carga con propiedades interesantes de tipo óptico y electrónico.

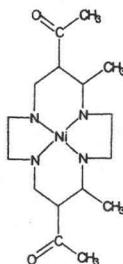


Figura 1.4.- Complejo tipo Jagüer

PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS MOLECULARES

Las ftalocianinas, los complejos ciclotetraméricos $M(TAAB)^{2+}$ y los complejos Jagüer, entre otros, son macrocíclo que pueden generar sólidos moleculares con propiedades que dependen en cierta medida de las propiedades presentes en las unidades, por ejemplo: la polarización electrónica, las bajas temperaturas de fusión y sublimación, baja resistencia y alta compresibilidad. La simetría de los sólidos moleculares la determina la simetría de las moléculas orgánicas poliatómicas que los integran; la baja simetría de las moléculas orgánicas es la principal causa de la pronunciada anisotropía de los materiales moleculares. Debido a esta anisotropía de la red, es que se presenta anisotropía en las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas de los sólidos moleculares, generando con ello que estos sistemas sean de gran interés en el desarrollo de conductores moleculares principalmente.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

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

- Formación de bandas de energía
- Ocupación parcial de las bandas en que se encuentra el nivel de Fermi (último nivel energético ocupado)².

Es importante que las bandas sean lo más anchas posibles ya que la conductividad eléctrica es directamente proporcional a la movilidad de los portadores de carga y esta a su vez es mayor cuanto mayor sea la anchura de banda¹. El transporte de carga eléctrica en un material orgánico, depende del número de

electrones libres o vacancias (portadores de carga) y su velocidad¹⁰. La relación entre estas cantidades está dada por la ecuación 1.1 que representa la ecuación de Conductancia:

$$\sigma = Ze \eta \mu \quad \text{----- Ecuación 1.1}$$

donde: σ es la conductividad y está dada en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Ze se define como la carga neta de los portadores de carga,

η es la concentración de transportadores de carga y

μ es la movilidad en cm^2 / Vs .

La Conductividad representa la carga transportada a través de una unidad de área por segundo y por unidad de campo eléctrico aplicado. La Conductividad es proporcional a la concentración de portadores de carga.

En el caso de los cristales moleculares orgánicos presentan una complicada organización estructural en comparación con los inorgánicos covalentes o iónicos por lo que debe considerarse los tres niveles de organización estructural:

*Estructura electrónica.- dividida en tres subniveles:

- i) los electrones no considerados como electrones de valencia
- ii) los electrones σ de valencia molecular, localizados en pares en enlaces covalentes interatómicos y
- iii) en el caso de moléculas orgánicas policonjugadas, los electrones π de valencia (moleculares) deslocalizados sobre la molécula completa o en una parte de ella.

* Estructura intramolecular

* Estructura nuclear intermolecular

La complejidad de la organización estructural de los cristales moleculares determina la naturaleza de los procesos electrónicos en este tipo de sólidos orgánicos¹¹.

Síntesis y Caracterización de Materiales Moleculares

El dominio de las propiedades moleculares sobre las cristalinas es causado por la débil interacción intermolecular de tipo Van der Waals, que lleva a una tendencia de localización de portadores de carga y excitones en moléculas individuales del cristal. En el caso de los materiales amorfos la localización de estos portadores de carga se debe al desorden que presentan los mismos. Como resultado de esto los sólidos cristalinos y amorfos, presentan propiedades como la polarización electrónica de subsistemas de red por transportadores de carga y excitones, creándose casi-partículas del tipo polarón. Los efectos de localización manifiestan propiedades de transporte en casi-partículas polarónicas de los cristales moleculares, especialmente en la región de mayor temperatura, por lo que a temperatura ambiente las movilidades de los portadores de carga μ son bajas. Se deduce en base a lo anterior, que no es posible medir propiedades eléctricas y conductoras con base al modelo convencional de bandas de energía solamente, se debe utilizar alguna aproximación al modelo de "hopping". La tabla 1.1 muestra la diferencia que hay entre los cristales molecular y atómicos

CRISTALES MOLECULARES	CRISTALES ATÓMICOS (COVALENTES)
1.-Interacción tipo Van der Waals débil.	1.-Interacción tipo covalente fuerte.
2.- Tendencia marcada a la localización del portador de carga y del excitón	2.-Deslocalización pronunciada del transporte de carga
3.- La energía de los portadores de carga está determinada por efectos de Interacción multielectrónica (polarización)	3.-Se Cumple la aproximación de un solo electrón
4.-Los portadores de carga y los excitones se tratan Como casi-partículas del tipo polarón.	4.-Los portadores de carga se tratan como vacancias y electrones
5.-La movilidad de los portadores de carga es baja ($\mu \cong 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) y una trayectoria libre promedio Pequeña ($l \cong a_0 = \text{constante de red}$) a temperatura ambiente.	5.-Alta movilidad de los portadores de carga. Trayectoria libre promedio grande [$l = (100-1000) a_0$].
6.-Masa efectiva grande de los portadores de carga $m_{ef} = (10^2 - 10^3) m_e$.	6.-Masa efectiva de los portadores de carga pequeña $m_{ef} < m_e$.
7.-Domina el mecanismo de tipo saltos para el Portador de carga	7.-Domina el mecanismo de transporte de carga tipo bandas
8.-Los excitones casi-partículas moleculares de tipo Frenkel	8.-Los excitones como casi-partículas de tipo Wannier.
9.-Temperaturas de fusión y sublimación baja, resistencia mecánica baja, y alta compresibilidad.	9.-Temperaturas de Fusión y sublimación elevadas, alta resistencia mecánica y baja compresibilidad

Tabla 1.1.- Diferencias entre cristales moleculares y atómicos

La conductividad define las fronteras entre los conductores, semiconductores y aislantes. Lo anterior se muestra en la figura 1.5 que presenta el intervalo de conductividad en diferentes tipos de materiales.

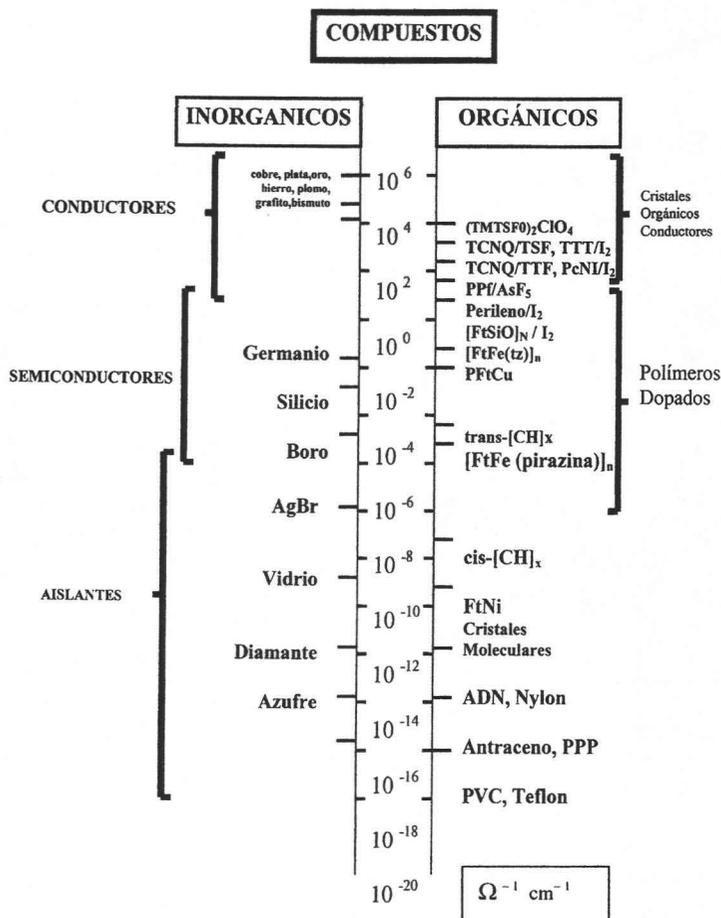


Figura 1.5.- Intervalo de conductividad en diferentes tipos de materiales en

Como se observa, los compuestos inorgánicos abarcan la escala entera. Los derivados orgánicos no impurificados por el contrario, ya sea conductores o aislantes. En el intervalo de conductividad 10^{-6} – $10^1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ queda por lo general definido un semiconductor aunque también intervienen la temperatura, la luz, contenido y tipo de impureza. Para los materiales inorgánicos estándar

este criterio lleva a una familia bastante homogénea con propiedades comunes¹. Para el caso de los materiales moleculares semiconductores, se debe establecer características estructurales y electrónicas como son:

- 1.- Estructura o apilamientos 1D
- 2.- Estructura o apilamiento regular
- 3.- Traslape de orbitales moleculares

También se debe de tomar en cuenta que los semiconductores moleculares presentan un gran número de efectos como son: las repulsiones coulómbicas entre electrones de una misma molécula o de moléculas vecinas, interacción entre espines vecinos, polarizabilidad, tamaño, simetría o asimetría, naturaleza de los cationes y desorden cristalográfico, entre otros. La mayoría de los semiconductores moleculares están constituidos de alineamientos ordenados de especies donadoras yceptoras, una o ambas, son radicales iónicos estables¹².

Los materiales pueden ser conductores de cadena sencilla, por ejemplo las sales de TMTSF, donde el anión es una especie química de cadena cerrada, o conductores de dos cadenas como TTF-TCNQ, que son compuestos de transferencia de carga en lo que ambos componentes son especies químicas de cadena abierta. La presencia de un orbital molecular extendido a través del arreglo cristalino le provee un mecanismo para la deslocalización de electrones; Si se desea una alta conductividad, entonces debe existir una banda de conducción ancha, dependiente de las interacciones entre orbitales moleculares de moléculas vecinas, además de una banda de valencia parcialmente llena. Un requisito para que exista alta estabilidad química del radical iónico es la planaridad (o casi planaridad), y para una eficiente deslocalización intermolecular de los transportadores de carga es necesaria la formación de apilamientos de estos iones planos en la red cristalina, donde las distancias interplanares sean cortas, esto significa como se mencionó anteriormente, que la mayoría de los conductores orgánicos son materiales altamente anisotrópicos, de ahí que sean llamados “metales unidimensionales” y sus propiedades de transporte sean aplicables a modelos físicos de una dimensión. Aunque por otro lado también se puede incrementar la dimensionalidad en estos materiales, como en la mayoría de las sales metálicas de bietilenditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF) (Fig. 1.6)

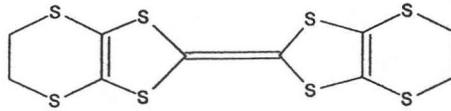


Figura 1. 6.- BEDT - TTF

En el caso de los semiconductores inorgánicos, la conductividad aumenta conforme aumenta la temperatura, esto se debe a que la generación térmica de pares electrón-vacancia; donde se produce un aumento en la densidad de los portadores libres de carga que se refleja, en un aumento en la conductividad eléctrica. La ecuación (2) relaciona la dependencia de la conductividad con la temperatura para la mayoría de los materiales moleculares¹⁰.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / 2KT) \text{ ----- Ecuación 1.2}$$

Donde ΔE es la energía de activación, T es la temperatura absoluta, K es la constante de Boltzmann y σ_0 es la conductividad a temperatura ambiente. Como podemos ver en los sólidos moleculares la conductividad varía con la temperatura de manera similar a los materiales inorgánicos¹³. Con base a este comportamiento los materiales se dividen en tres grupos o clases:

- a) Clase1.- Materiales con conductividad eléctrica a temperatura ambiente en un rango de 1×10^{-6} y $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ lo que los caracteriza como semiconductores, se tiene un comportamiento directamente proporcional.
- b) Clase2.-Materiales con conductividad eléctrica a temperatura ambiente y aproximadamente $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; aquí la temperatura decrece y la conductividad aumenta ligeramente hasta un máximo, en este momento la conductividad disminuye al disminuir la temperatura. Esto lo caracteriza como un metal semiconductor.
- c) Clase3.- Materiales con conductividad eléctrica a temperatura ambiente entre $500-1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; aquí, conforme la temperatura decrece, la conductividad aumenta a una tasa uniforme, hasta alcanzar un valor constante, a partir del cual la conductividad comienza a decrecer con la continua disminución de temperatura, de manera similar a los materiales de la clase 2, por lo que también se caracterizan como materiales semiconductores.

En los materiales de la clase 1 la dependencia de la conductividad con la temperatura se debe a que estas sustancias se comportan como semiconductores, donde la energía térmica excita pares electrón

valencia, activando de esta forma la conducción. La conductividad es baja a bajas temperaturas debido a que hay pocos portadores de carga libres^{3,1}. Para la clase 2, se proponen dos modelos, el primero propuesto por Mott^{5,2}, que explica la transmisión de fase electrónica de un estado metálico a alta temperatura, a un estado de semiconductor a baja temperatura. Dado que cada orbital mantiene dos electrones con la misma energía, se tiene una repulsión electrostática entre el par de electrones del mismo orbital, Si la energía de esta repulsión es mayor que la correspondiente al ancho de la banda de energía donde se mueven los electrones, entonces la banda se divide en dos partes; la mitad inferior completamente llena, es decir un orbital con un electrón y la mitad superior vacía, por lo que el material se comporta como un semiconductor; mostrando la característica de disminución en la conductividad cuando la temperatura decrece.

El segundo modelo de transición de fase electrónica se conoce como modelo Peierls¹⁴, en el se sugiere que cualquier conductor unidimensional es susceptible de una inestabilidad que altera la periodicidad de la red cristalina, indica que esta distorsión en la red produce un material aislante o semiconductor, con el nivel de Fermi dentro de la brecha de energía. El caso más simple es cuando una banda se encuentre llena hasta la mitad, agrupando las cadenas en pares, generando con ello espacios anchos y estrechos entre las unidades, la distorsión que se presenta crea una brecha entre los niveles más altos ocupados, convirtiendo al metal en semiconductor. La distorsión generará esfuerzos en la red, con ello se incrementa su energía por lo que la transición de Peierls toma lugar cuando la energía del electrón se reduce lo suficiente, para compensar el incremento en la energía debido a la deformación de la red, esto solo se lleva a cabo a bajas temperaturas. De los materiales de la clase 3 se han establecido muchos modelos que explican su comportamiento, pero la Transición de Peierls es la más aceptada.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN MACLOCICLOS POLIMÉRICOS

Actualmente se han estudiado distintos materiales como posibles conductores unidimensionales, ejemplos de estos metalomacrociclos son los sistemas halogenados de cadenas lineales con níquel, complejos de paladio con ligantes de glioxima, complejos de níquel, paladio y cobre de ligantes de tetraazanuleno, ftalocianina y porfirinas parcialmente oxidadas¹⁵ con yodo y en todos estos casos compuestos, a excepción de la ftalocianina de níquel (I), se encontraron características de semiconductividad. También se reportó a los compuestos donador – aceptor con tetraazanuleno de níquel como molécula donadora, aunque el primer semiconductor molécula conocido, es la diftalocianina de lutecio (Ft^2Lu)⁸. Además de este complejo molecular, muchos complejos metálicos de cis-1,2-etilen

disustituido-1,2 dithiol ($M(dmit)_2$) (Fig.1.7), han sido usadas como posibles moléculasceptoras, para la preparación de compuestos donante π -aceptor, con un gran número de moléculas inorgánicas y orgánicas.

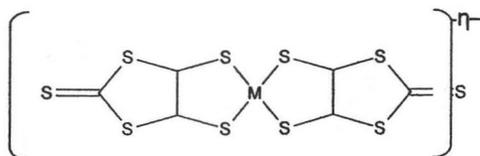


Figura 1. 7.- $(M(dmit)_2)$

Estos complejos se seleccionaron por tener geometría plana y estructura 1D, su extenso sistema electrónico π , su desarrollo redox reversible y sus disponibilidad en estados de oxidación; ya que según se encontró con Fe_2Lu , todas las unidades moleculares que pueden ser fácilmente reducidas y oxidadas simultáneamente, pueden llevar a obtener materiales semiconductores. Dentro de los sistemas $(M(dmit)_2)$ se han encontrado gran cantidad de resultados: se reporto al

[TTF] $(M(dmit)_2)$ como el primer sistema altamente conductor que retiene sus características de metal a bajas temperaturas y se vuelve superconductor bajo presión. También se reportaron otros compuestos similares que exhiben alta conductividad y comportamiento metálico, algunos son:

$[MeHN]_{0.5}[Pd(dmit)]$, $[Et_2Me_2N]_{0.5}[Ni(dmit)_2]$, $[Hme_3N]_{0.5}[Ni(dmit)_2]$, $[Bu_4N]_{0.5}[Pd(dmit)_2]$, $[Bu_4N]_{0.33}[Pd(dmit)_2]^{25}$.

Con lo anterior es posible decir que para obtener un material semiconductor, conductor o superconductor orgánico molecular, es necesario cumplir dos fases críticas:

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

Es importante considerar una fase intermedia ya que una vez obtenidos el dador y el aceptor es necesario conocer su potencial redox para saber si es posible la formación los iones radicales en un sólido molecular del cual será parte. Para lo anterior se realiza la Voltametría Ciclica, método electrolítico que utiliza electrodos y una solución sin movimiento de modo que la corriente medida sea limitada por la difusión del análisis en la superficie del electrodo. El potencial del electrodo es analizado en forma de rampa (con incrementos proporcionales consecutivos) linear a un potencial más negativo, posteriormente se analiza en forma inversa al voltaje con que empezó. La corriente se aumenta hasta alcanzar el potencial

de reducción de la muestra analizada, y posteriormente cae cuando la concentración de la muestra se agota cerca de la superficie del electrodo. Una vez alcanzado ese potencial se invierte la polaridad del voltaje aplicado para lograr el punto de oxidación. Este pico de la oxidación tendrá generalmente una forma similar al pico de la reducción.

G. Saito y J. Ferraris¹⁶ realizaron un estudio comparativo de 61 complejos diferentes, concluyendo que los complejos de transferencia de carga que tienen una probabilidad grande de ser metálicos son aquellos formados por dadores y aceptores en los que se cumple que:

$$-0.02 \text{ V} \leq \Delta E_{\text{redox}} \leq 0.34 \text{ V}; \quad 0.24 \text{ V} \geq E_1(\text{D}) \geq 0.55 \text{ V} \quad \text{y} \quad -0.2 \text{ V} \geq E_1(\text{A}) \geq 0.65 \text{ V}.$$

Estos parámetros de voltamperograma cíclicos hacen a la voltametría cíclica el método más conveniente para la caracterización y los estudios mecánicos de reacciones redox en los electrodos.

De igual manera que se han desarrollado métodos y teorías para la síntesis de materiales orgánicos moleculares, también se han encontrado muchas técnicas para caracterizarlos. No siempre es fácil obtener material monocristalino apto para la determinación estructural por difracción de rayos X, por lo que se hace necesario recurrir a otras técnicas para la caracterización física. Además; aún cuando se conoce la estructura de las sales radicales, el estudio de las propiedades físicas hace que las técnicas como la Espectroscopia IR, Microscopia Electrónica de barrido (MEB), Muestreo de dispersión de electrones (EDS) y Espectrometría de Masas se hayan convertido en rutinarias para la evaluación de dichas propiedades físicas de los materiales cristalinos.

La Espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. Se suele considerar que la radiación infrarroja comprende un intervalo de longitudes de onda de 0.75 a 1.000 μm (número de ondas de 13000 a 10 cm^{-1}). En la práctica se consideran únicamente los procesos de absorción de energía radiante por parte de la materia, que afectan a las vibraciones fundamentales de las moléculas, sus armónicos o sobretonos y combinaciones, vibraciones de enlace de hidrógeno, movimientos reticulares de los cristales, rotaciones internas de las moléculas, rotaciones de moléculas ligeras, etc.

El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de ondas es lo que se conoce como *espectro infrarrojo*. El análisis de las bandas de absorción registrado en ciertos intervalos de números de ondas, considerando intensidad del máximo, área, anchura media, perfil, etc., permite obtener datos fisicoquímicos moleculares como simetría,

estructura, longitudes de enlace, momentos de inercia, distribuciones electrónicas, interacciones con otras moléculas. Anteriormente este proceso era tardado debido a que se tenían que realizar muchos barridos para obtener un espectro, hoy gracias al sorprendente Algoritmo de la Transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con más de una frecuencia de luz IR a la vez.

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), es una técnica muy versátil para visualizar y analizar las características microestructurales de muestras sólidas, debido a su elevada resolución (alrededor de 30nm) y a su gran profundidad de campo, permitiendo una visualización tridimensional. En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante rastreo programado, la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales involucran electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías.

El microscopio electrónico de barrido consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes Intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás son lentes electromagnéticas. La imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una imagen secundaria, que a su vez es proyectada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo hacer por lo tanto, un análisis químico de ella. Por otro lado; los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos: transmitidos, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y difractados, es decir; aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia

La caracterización con Muestreo de dispersión de electrones EDS es una de las herramientas permitidas por el microscopio electrónico de barrido. Dado que los arreglos atómicos de los sólidos pueden actuar como rejillas de difracción, el patrón de difracción de un cristal producirá una serie de picos bien definidos. De ese tipo de patrones, midiendo las distancias y con calibraciones adecuadas, es posible determinar el tipo de estructura cristalina del material. También es posible conocer su red cristalográfica

con todos sus parámetros y características, y se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente en el material. Esta última aplicación es la más importante en el caso de materiales no cristalinos. Conocer que elemento conforma el material y cuánto hay en proporción a los otros que lo conforman, es de gran utilidad para la caracterización de nuevos materiales moleculares sin una base de comparación.

Espectroscopia de masas o estudio de las interacciones de la radiación electromagnética con la materia. Las interacciones electromagnéticas con la materia provocan la absorción o emisión de energía a través de la transición de los electrones entre niveles cuánticos o discretos de energía, vibraciones de enlaces, rotaciones moleculares, y transición de "electrones entre orbitales de átomos y moléculas". Todas estas interacciones tienen lugar en instrumentos denominados espectrómetros, espectrofotómetros o espectroscopios. Los espectros generados en esos equipos se graban gráficamente o se fotografían en espectrogramas o espectrógrafos, que permiten el estudio de la longitud de onda y la intensidad de la radiación absorbida o emitida por la muestra analizada.

Espectrómetro de masas, aparato que convierte moléculas en iones, y que separa estos iones en función de su proporción de masa y carga. Los espectrómetros de masas se utilizan para identificar átomos e isótopos, y determinar la composición química de una muestra, pueden proporcionar un alto grado de resolución como ayuda a los análisis de mezclas complejas.

Todos los espectrómetros de masas cuentan con cuatro características comunes: (1) un sistema para introducir la sustancia que se desea analizar en el instrumento, (2) un sistema para ionizar la sustancia, (3) un acelerador que dirige los iones hacia el instrumento de medida y (4) un sistema para separar los distintos iones analizados y para registrar el espectro de masas de la sustancia.

Los métodos de caracterización descritos, se utilizan para identificar propiedades y características de los materiales moleculares. La información que nos proporcionan nos permite conocer probables comportamientos eléctricos y ópticos, así como poder identificar si una materia prima puede ser utilizada para sintetizar moléculas altamente ordenadas.

El estudio de los materiales moleculares ha reunido varias áreas tales como: la Química Orgánica, la Cristalografía de rayos X, la Física del Estado Sólido, la Ciencia de los Materiales, la espectroscopia Electrónica y Vibracional y la Ingeniería Microelectrónica, entre otros. El reemplazo de semiconductores inorgánicos y metales por materiales orgánicos ha dado lugar al concepto de electrónica molecular, la posibilidad de producir componentes electrónicos formados por moléculas orgánicas individuales permitirá

no sólo la reducción de tamaño de los componentes electrónicos, sino también aumentar la velocidad de transmisión de la información. Actualmente se han desarrollado gran cantidad de compuestos nuevos y derivados de los primeros materiales, aunque no siempre con tan buenos resultados un ejemplo de esto son los derivados de TCNQ⁶ ya que ninguno ha podido superar al compuesto original en cuanto a conductividad se refiere, por ello se hace necesario seguir estudiando los sólidos moleculares, sus propiedades conductoras así como sus aplicaciones tecnológicas y posibles modificaciones de variables que nos permitan predecir y obtener nuevas estructuras y de ser posible la caracterización de las mismas

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar materiales moleculares con estructuras ordenadas y marcada anisotropía: a partir de donadores y aceptores electrónicos tales como: Cu (TAAB)(NO₃)₂ y la Butilamina, Piperazina, Piridina, Piperidina y 3 Metil piperazina.

OBJETIVOS PARTICULARES:

*Realizar estudios electroquímicos de las especies utilizadas como donadoras yceptoras electrónicas para la posterior síntesis de materiales moleculares.

*Sintetizar por medio de celdas de electro cristalización materiales moleculares formados a partir de donadores y aceptores electrónicos: Cu (TAAB)⁺², Butilamina, Piperazina, Piridina, Piperidina y 3- Metil piperazina.

*Preparar por medio de síntesis química materiales moleculares formados a partir de donadores y aceptores electrónicos: Cu (TAAB)⁺², Butilamina, Piperazina, Piridina, Piperidina y 3 Metil piperazina.

*Caracterizar los materiales moleculares sintetizados por medio de técnicas de análisis tales como la espectroscopia IR, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y Espectrometría de Masas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

GENERALIDADES:

Los materiales moleculares se componen de un grupo dador y un grupo aceptor de electrones formando un sistema conjugado que funciona como canal conductor, que conecta ambos grupos y permite el transporte electrónico a manera de puente intramolecular. El efecto de este puente sobre la transferencia de carga a distancia, es modelado como una barrera de potencial entre el grupo dador y aceptor, de esta manera la carga transmitida es la que llega al grupo aceptor, mientras que la reflejada es la que no alcanza este grupo.

Las condiciones antes señaladas para formar un material molecular son variables a controlar ya que con ellas se pueden modificar la formación, el tiempo de síntesis, la estructura y los compuestos. Debido a que el material molecular es un compuesto químico formado a partir de dos especies químicas (grupo donador y grupo aceptor); es necesario que reaccionen generando una parte orgánica que cede o aporta electrones es decir se oxide y una inorgánica que recibe o acepte electrones es decir se reduzca. Las dos especies que integran el material, forman cadenas largas tipo poliméricas por donde se cree que circula las cargas eléctricas.

La voltametría cíclica es una prueba para conocer los rangos de potencial en el que los materiales se oxidan o reducen ya que la formación de materiales moleculares se da en un rango de diferencias de potenciales redox es decir: una oxidación de parte del material orgánico o donador y una reducción por parte del material inorgánico o aceptor¹⁶.

Antes de llevar a cabo las voltametrías de los compuestos se realiza una prueba conocida como "blanco", este proceso se realiza en el electrolito de soporte para determinar las condiciones ambientales y normalizar el análisis, con ello evitamos que el software registre contaminación, alteración o error en la medición del material. Lo importante en esta técnica es encontrar los picos de oxidación y reducción para determinar la diferencia de potenciales redox entre aceptores y donadores y con ello determinar la compatibilidad y aumentar la posibilidad de formación de material molecular. Una vez obtenida la medición en blanco se realiza la voltametría cíclica de los materiales de interés con el fin de conocer los potenciales del dador y el aceptor correctos para formar un complejo de transferencia de carga (CTC) de acuerdo con lo propuesto por G. Saito y Ferraris¹⁶.

Los complejos ciclotetraméricos $M(\text{TAAB})^{2+}$ pueden generar sólidos moleculares con propiedades cualitativamente nuevas que dependen de las propiedades presentes en las unidades que los integran. La simetría de los sólidos moleculares es determinada por la simetría de las moléculas orgánicas poliatómicas que lo integran; la baja simetría de las moléculas orgánicas es la causa de la pronunciada anisotropía de los materiales moleculares, uno de los rasgos más importantes de los mismos. Debido a esta anisotropía de la red, se presenta anisotropía correspondiente en las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas de los sólidos moleculares por ello se eligió este material de tipo inorgánico con gran peso molecular, capaz de responder a estímulos eléctricos y luminosos de manera similar a los conductores y semiconductores inorgánicos. La n-Butilamina, la piperidina, 3metil-piperidina, piridina, piperazina son compuestos de naturaleza orgánica, capaces de ceder electrones (oxidarse). Es por ello que dichos compuestos fueron seleccionados como reactivos para la búsqueda de materiales moleculares, de acuerdo a lo establecido por Metz y Hanack en trabajos similares con ftalocianinas ¹⁷.

Una parte importante dentro de la física y la química de los materiales moleculares, es lo referente al diseño y síntesis de materiales con propiedades eléctricas de conductividad, semiconductividad y superconductividad. En el proceso de síntesis de materiales moleculares se tienen diferentes fases o etapas:

La primera fase (Reacción 3.1) es la síntesis de dadores y aceptores adecuados donde se lleva a cabo la formación del ión radical a partir de la molécula neutra



Reacción (3.1) Primera fase del proceso de síntesis de materiales moleculares

La segunda fase (Reacción 3.2) es la formación del sólido molecular, mediante la electrocristalización de la sal que se forma entre el ión orgánico y el contraión deseado, es importante durante este proceso de cristalización, la intervención de moléculas neutras que generan sales de valencia mixta¹.



Reacción 3.2 Segunda fase del proceso de síntesis de materiales moleculares

La tercera fase corresponde a la electrocristalización que consiste en la formación del ión radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contraión inorgánico del electrolito de soporte. Para llevarse a cabo este proceso es importante tomar en cuenta las distintas variables presentes que pueden modificar la formación de materiales moleculares. Es muy importante la materia prima que se utilizará, sus características, presentación, así como el equipo necesario y la limpieza del mismo. La síntesis química también se lleva a cabo como un método alternativo para formar materiales moleculares.

En resumen; el proceso de síntesis de materiales moleculares se inicia, con la adquisición y síntesis de la materia prima. El siguiente paso es la síntesis química o la electrosíntesis utilizando los materiales anteriormente evaluados y que por lo tanto cumplan con la característica de ser: el primero orgánico y oxidarse, y el segundo inorgánico y reducirse. Una vez obtenido el material como resultado de la reacción química se procede a la caracterización del mismo. Las técnicas utilizadas son Espectroscopia IR; Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersa de Electrones (EDS) y Espectrometría de Masa (F AB).

REACTIVOS:

Las materias primas se obtuvieron de fuentes comerciales ó fueron obtenidas por síntesis convencional; según se aplique el caso de estudio

Materias primas comerciales:

- * Sulfato ferroso Pentahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- * Ácido Clorhídrico HCl
- * Ortonitrobenzaldehido $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$
- * Agua regia (66.6 % HNO_3 + 33.3 % HCl)
- * Hidróxido de amonio NH_4OH
- * Cloruro de Sodio NaCl
- * Nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- * Etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- * n-Butilamina $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$
- * Piperidina $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$

Síntesis y Caracterización de Materiales Moleculares

* 3 Metil-piperidina $C_6H_{13}N$

* Piridina C_5H_5N

* Piperazina $C_4H_{10}N_2$

* Acetona $CH_3-CO-CH_3$

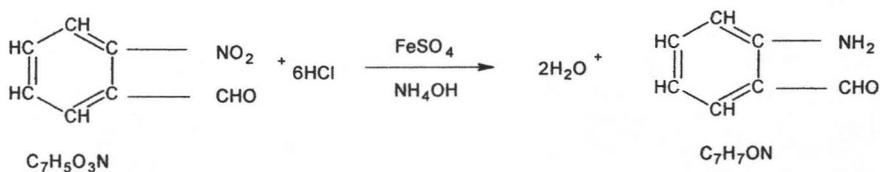
* Agua destilada H_2O

SÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES:

Síntesis del TAAB

Síntesis del nitrato de [tetraabeno (b, f, j, n) [1, 5, 9, 13] tetraaza ciclo hexadeca] de cobre II (al que me referiré en este trabajo como TAAB de cobre) a partir de una reacción entre ortonitrobenzaldeido y nitrato de cobre.

La primera etapa consiste en la síntesis del amino benzaldehido por medio de una destilación por arrastre de vapor que se lleva a cabo en un matraz de bola de un litro cubierto con papel aluminio para evitar perdidas de calor por convección del aire, con agua destilada calentada en una mantilla con agitación. Este matraz es la fuente de generación de vapor para el futuro arrastre.



Reacción 3.1 síntesis del amino benzaldehido

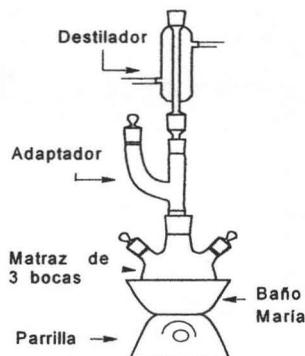


Figura 3.2 Dispositivo para realizar la síntesis del aminobenzaldehído

Por otro lado, en un matraz de tres bocas, se prepara la siguiente solución adicionando 21.9 ml de agua destilada y 13.13 g de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Se agita durante media hora a temperatura ambiente hasta obtener un color verdoso. Cumpliendo el tiempo requerido, se adicionan 0.063 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 0.75 gr de Ortonitrobenzaldehído ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$) y se continúa la agitación por media hora hasta la aparición del color café oscuro: El sistema se mantiene en reflujo, y al llegar a los 90°C , se agregan por la terdera boca del matraz, 3.13 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) y en intervalo de 2 minutos se agregan tres porciones más de 1.25 ml de NH_4OH , se presenta cambio de color, de café a negro (8 min).



Figura 3.3 Dispositivo para realizar la segunda parte del proceso de la síntesis del TAAB

Inmediatamente después de la última porción de NH_4OH , el reflujo y la agitación son removidos y el matraz se conecta al sistema de destilación a baja presión. Se obtienen 2 porciones de 31.3 ml, en un intervalo de 10 a 13 minutos (destilación lenta) en matraces de 250 ml inmersos en hielo. El producto de la destilación es saturado con cloruro de sodio (NaCl) y agitado a 5°C hasta la precipitación de cristales amarillos. El sólido de color amarillo tenue y de olor dulce característico es recolectado en el embudo y secado al aire, este producto es el amino benzaldehído que se utilizó posteriormente.

La segunda fracción del destilado se satura con cloruro de sodio (NaCl) y se combina con el filtrado remanente de la primera fracción. La solución combinada es extraída en 2 porciones de 5.6 ml de éter, La combinación es filtrada y secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada por destilación a presión reducida. El residuo es solidificado en frío, El rendimiento de la reacción es de 17.6% y el producto tiene $T_f = 39 - 40^\circ\text{C}$.

La segunda etapa consiste en la preparación del (tetrabenzo [b,f,i,n] [1,5,9,13] tetrazaciclohexadecino) Nitrato de Cobre II de acuerdo con la reacción 3.2



Reacción 3. 2.- Síntesis del (tetrabenzo [b,f,i,n] [1,5,9,13] tetrazaciclohexadecino) Nitrato de Cobre II

Disolver por separado durante media hora, una solución de 0.29 gr (0.024 mol) de o-amino benzaldehído fresco de color amarillo tenue (compuesto obtenido en la primera etapa) en 4 ml de etanol absoluto. Calentar a reflujo con agitación. Por otro lado preparar una solución de nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) adicionando 0.145gr (0.006 mol) en 3 ml de etanol absoluto. Agregar a la primera solución. La solución cambia inmediatamente de amarillo pálido a rojo-café, la solución es puesta a reflujo por espacio de una hora. Finalmente la solución se enfría a temperatura ambiente y se filtra. Se obtiene un producto cristalino color verde oscuro que se lava con etanol absoluto y éter y se seca al vacío con P_4O_{10} . El rendimiento de la reacción es de 88.89% y el producto tiene $T_f = 317 - 327^\circ\text{C}$

Equipo Utilizado:

Para llevar a cabo la voltametría cíclica en un equipo marca Autolab modelo PG STA T 30 Figura 3.1 para ello se utilizaron soluciones con una concentración 1×10^{-3} M del compuesto a analizar para un

volumen de 10 ml de disolvente correspondiente. Todas las mediciones se realizaron con los mismos electrodos:

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

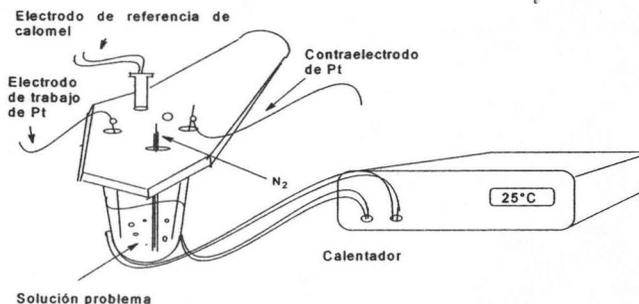


Figura 3.1 Dispositivo para realizar la voltametría cíclica

Antes de realizar las voltametrías se llevó a cabo una prueba previa denominada "blanco" ya mencionada anteriormente, donde se prepara una solución de 5 ml de disolvente más el electrolito de soporte (para nuestro caso el perclorato de tetrabutil amonio) en una concentración de 0.1 M. El electrolito de soporte se adiciona a una cápsula de vidrio y se burbujea con nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno presente y que este no obstruya la medición debido a que el disolvente utilizado es agua. Posteriormente se introduce el electrodo de trabajo y se define la ventana de potenciales con el fin de observar las barreras catódica y anódica que restringen el área de trabajo¹⁸.

Una vez obtenida la medición del "blanco", se puede realizar la voltametría cíclica de los materiales de interés. Se prepara una solución de 5 ml de la muestra y se coloca en la celda de análisis junto con el electrolito de soporte, lo anterior a la misma concentración que en la muestra "blanca". Se burbujea la muestra durante 10 minutos con nitrógeno, asegurándonos con ello la eliminación de oxígeno, para después introducir el electrodo de trabajo y así realizar la prueba. En el caso de los compuestos donadores la medición se hace de positivo a negativo, es decir, que el primer vértice de potencial inicia en la barrera catódica ya que se espera un comportamiento de oxidación. En cambio para los compuestos aceptores, se hace el muestreo inverso de negativo a positivo, para determinar los potenciales de reducción en el lado de

la barrera anódica. Posterior a las voltametrías se realizó la síntesis de los materiales, por medio de electrosíntesis en celdas de electrocristalización

En la preparación de materiales moleculares se utilizaron celdas de electrosíntesis con electrodos de platino acoplados a una fuente de corriente directa de 0 a 15 μ A. El análisis de potenciales redox se obtuvo con ayuda de dos electrodos de platino, uno utilizado como electrodo de trabajo y el otro como contraelectrodo y uno adicional de plata como electrodo de referencia. La caracterización de los materiales moleculares se llevo a cabo utilizando Microscopia Electrónica de Barrido, en un microscopio electrónico de barrido Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440 acoplado a un espectrómetro de Energía de Dispersión de rayos X (EDS), trabajando a 20 Kev. Para la espectroscopia IR, se utilizaron pastillas de KBr en un espectro fotómetro Bruker Tensor 27. Los espectros de masa FAB se obtuvieron utilizando una matriz de alcohol 3-*h*-ibencíclico con el modo ión positivo, en un instrumento Jeal JMS-SX 102-A operando con un voltaje de 10 KV

Como se menciona anteriormente existen dos caminos para obtener materiales moleculares, Uno de ellos es la electrosíntesis que se describe a continuación, posteriormente se hablará de la síntesis química.

ELECTROSÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES

Acondicionamiento del equipo:

Se utilizaron dos tipos de celdas de electrosíntesis, la primera conocida como *celda simple*, que posee 4 entradas: dos entradas superiores para los electrodos y dos laterales por donde se adicionan los compuestos que servirán como materia prima para la electrosíntesis de materiales moleculares, el izquierdo (por convención) para material anódico, donde se forma el material molecular y donde se adiciona el compuesto orgánico. En el lado derecho, se almacena la solución inorgánica o aceptora. La celda esta constituida por una placa porosa que separa a la mitad cada lado de la celda. La segunda *celda*, denominada en este trabajo *de araña*: consta de 4 entradas similares a la celda simple pero con la diferencia que esta última, cuenta con dos llaves que permiten regular la presencia de atmósferas gaseosas para el caso de algunas reacciones que se llevan a cabo en presencia de nitrógeno o para retirar fluidos con la bomba y línea de vacío, y que tienen como función adicional nivelar o purificar el contenido de la celda. Los compartimientos de las celdas, están también separados por una placa porosa que permite que los líquidos de cada uno de los lados de la celda no se combinen.

La diferencia principal entre las dos celdas radica en la pureza del ambiente interno, siendo la de araña la más controlable y precisa. La eliminación de impurezas dentro de la celda puede contribuir de manera importante con el éxito de la reacción.

Limpieza:

Para llevar a cabo una óptima reacción de electrosíntesis, se debe llevar a cabo una limpieza cuidadosa y completa de todo el equipo involucrado, sobre todo de las celdas y electrodos además de purificar el ambiente tanto interno como superficial del material que se utiliza, evitando residuos contaminantes de reacciones previas o impurezas externas.

1.- Limpieza de electrodos

Los *electrodos* (fig 3.4): son de platino y tienen un proceso de limpieza que involucra tres pasos, el primero es la limpieza mecánica acompañada de una limpieza química y finalmente una limpieza electroquímica. Cada etapa se describe a continuación:

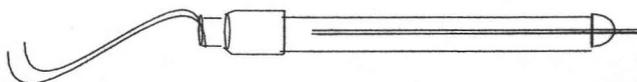


Figura 3. 4.-Electrodo utilizado en el laboratorio

***Limpieza mecánica:** Se utilizan dos lijas especiales para electrodos, la primera se utiliza para remover las impurezas visibles de la punta del platino, y posteriormente se utiliza una segunda lija más fina, para remover residuos que la primera lija desprendió.

* **Limpieza química:** Se realiza con agua regia (mezcla de 66.6 % de ácido nítrico y 33.3 % ácido clorhídrico concentrados). Se sumergen los electrodos por un espacio de 5 segundos y posteriormente se enjuagan con agua destilada, etanol y acetona.

* **Limpieza electroquímica:** Posterior a la limpieza química se lleva a cabo la limpieza electroquímica de la siguiente forma: cada par de electrodos se utilizan como un ánodo y un cátodo, se conectan a una fuente de corriente y se sumergen en ácido sulfúrico al 18% en volumen. Se hace circular una corriente del orden de $1\mu\text{A}$ en ambos sentidos (alterando la polaridad de los electrodos) a lo largo de un minuto. Esta operación se repite alrededor de 10 veces.

2.- Limpieza de celdas de electrosíntesis

La celda simple: el proceso de lavado es corto y sencillo. Se procede de la siguiente manera:

- * Se inicia lavando perfectamente la celda con agua y con jabón y dejando escurrir. Se deposita agua regia en los dos compartimientos de la celda. Por espacio de 5 minutos la celda se agita logrando con ello remover la contaminación de la placa porosa.
- * Posteriormente se lava con agua destilada durante 5 minutos.
- * A continuación se lleva a cabo el mismo proceso pero ahora con etanol y posteriormente con acetona.
- * Finalmente el secado de la celda se realiza con una pistola de aire caliente para acelerar el proceso de evaporación de la acetona, y ser utilizada.

La celda de araña La limpieza de esta celda de araña se lleva a cabo de la siguiente manera:

- * Inicialmente es necesario lavar la celda con agua y con jabón perfectamente y posteriormente, dejar escurrir.
- * A continuación se llena una de las entradas de la celda con agua regia, desplazando el líquido con la bomba de vacío para que pase a través de la placa porosa que separa los dos lados de la celda. Este proceso se repite por lo menos 10 veces para garantizar el retiro de impurezas que puedan estar alojadas en la placa porosa.
- * Se sustituye el agua regia por agua destilada. Cada vez que el líquido atraviesa la placa porosa es retirado y sustituido por otro limpio. Para pasar el agua por el filtro se requiere del uso de la bomba y la línea de vacío. Este procedimiento se realiza diez veces.
- * En este momento se retira el agua destilada y se agrega etanol, que de igual forma se hace pasar por la placa porosa utilizando la bomba de vacío, la operación se repite alrededor de seis ocasiones.
- * Posteriormente se realiza el mismo procedimiento solo que ahora se utiliza acetona y se hace pasar dos o tres veces.
- * Finalmente con la línea de vacío se seca la celda por espacio de 30 minutos.

Síntesis electroquímica de materiales moleculares.

El proceso electrosíntesis se delimita por el tipo de celda que se utilice, celda "simple" (Figura 3.5) o celda de "araña" (Figura 3.6)

Celda Simple.

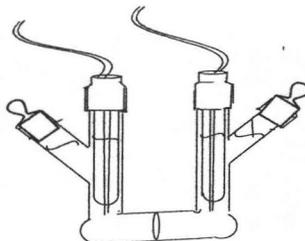


Figura 3. 5 Celda simple

- * Para la celda simple, primero es necesario pesar los compuestos a utilizar.
- * Utilizando una probeta de aproximadamente 50 ml se mide la cantidad de disolvente que será utilizado (este tipo de celda puede llegar a utilizar hasta el doble disolvente que la celda araña, aproximadamente 40 ml) en cada lado de la celda, los compuestos a utilizar son: acetonitrilo, butilamina, etanol y la piridina.
- * Se colocan los electrodos, cuidando que sellen perfectamente en la celda.
- * Se depositan tanto los solutos como el solvente en el lado anódico y catódico de la celda respectivamente, respetando el material que corresponde a cada lado. Además se adicionan los agitadores magnéticos.
- * Esta celda no posee llaves frontales debido a esto, se *purga* y nivela por medio de dos globos colocados uno en el lado anódico y otro en el lado catódico, es necesario esperar a que cada globo se vacíe este proceso se repite dos veces más haciendo un total de tres veces.
- * Sellar todas las posibles fugas de aire de la celda utilizando parafilm (polímero) que es un material muy elástico y que permite ponerlo a presión.
- * Para que se puedan disolver los solutos en los disolventes es necesario agitar las soluciones que se encuentran en la celda, para ello se pone en una parrilla para agitación y dependiendo de la temperatura a la que se trabaje se pone a calentar (50° C) o solo se agita como es el caso de trabajar a (25° C) temperatura ambiente.

* Finalmente se colocan las celdas en una base para poder ponerla de pie sin soporte universal. Dependiendo del número de celda se rotula y conecta a una fuente de corriente. La conexión de la fuente debe respetar una convención establecida en el equipo de trabajo: al lado anódico (izquierdo) le corresponde el lado derecho de la fuente y el lado catódico (derecho) le corresponde el lado izquierdo de la corriente, se rotulan los cables y la fuente, además de colocar en su lugar cada celda, a 25° C (medio ambiente) o si es de 50° C dentro de la estufa a dicha temperatura (fijada manualmente).

Celda de araña (Fig. 3.6)

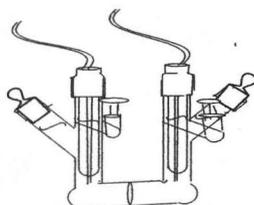


Figura 3. 6 Celda de araña

* Se pesan los materiales que se van a utilizar para la formación del compuesto. Este proceso se lleva a cabo en una balanza analítica.

* Aquellos materiales líquidos como son los disolventes se mide con una probeta de 25 ml, ya que comúnmente se utilizan 20 ml en cada lado de la celda, algunos compuestos utilizados son: acetonitrilo, butilamina, etanol y la piridina

* Se deposita el soluto, el disolvente y los agitadores magnéticos en el lado anódico y catódico y de la celda.

* Se colocan los electrodos sellándolos perfectamente a la celda.

* Una vez que las soluciones se encuentran disueltas en los dos lados de la celda, es necesario neutralizar el ambiente dentro de ella. Para llevar a cabo lo anterior se requiere utilizar 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 del gas en el tanque, se nivela la cantidad de mezcla de un lado y del otro de la celda, procurando siempre que los lados contengan la misma cantidad de líquido es decir que la celda se encuentre nivelada.

* Existen dos variantes determinadas en la temperatura del experimento que pueden ser de 25° C ó 50° C, cada celda se instala según la temperatura elegida para ella. Si es a 25° C se coloca en la parrilla y solo se agita. Si es a 50° C, se coloca en otra parrilla con agitación y calentamiento, hasta

disolución completa a la temperatura requerida

* Se sellan todas las entradas o posibles fugas de aire en la celda, utilizando para ello un polímero denominado parafilm, que es elástico y permite ser colocarlo a presión.

* Finalmente se colocan las celdas en un soporte universal. Se rotula y conecta a una fuente de corriente. La conexión de la fuente debe respetar una convención que se estableció en el equipo de trabajo: al lado anódico (izquierdo) le corresponde el lado derecho de la fuente y el lado catódico (derecho) le corresponde el lado izquierdo de la corriente. Por último se rotulan también los cables y la fuente de corriente, además de colocar en su lugar a cada celda (temperatura ambiente) o dentro de una estufa con temperatura que se fija manualmente (50° C).

El acondicionamiento del equipo y el seguimiento de cada uno de los pasos anteriores ayudan a eliminar contaminantes y probables fuentes de error en el proceso de electrosíntesis. La síntesis electroquímica debe ser llevada a cabo cuidadosamente y bajo un estricto control de calidad. Para aumentar las oportunidades de formación de materiales moleculares se pueden modificar algunas variables que forman parte de la electrosíntesis, tales como son: concentraciones y tipos de donadores y aceptores, el disolvente, la temperatura y la intensidad de corriente.

A continuación se presenta la tabla 3.1 donde se muestran las celdas montadas para el presente estudio variación realizada de donadores y aceptores, los disolventes empleados, las intensidades de corriente que se fue modificando así como el tiempo que permanecieron en observación, también se señala si hay o no la formación de material molecular.

Síntesis y Caracterización de Materiales Moleculares

Celda	Material anódico	Material catódico	Disolvente	I (μA)	T $^{\circ}\text{C}$	Días	Observaciones
1	TAAB	TAAB	Acetonitrilo	0.5	25	8	Nada
	Con atmósfera de	Nitrógeno					
2	TAAB	TAAB	Acetonitrilo	0.5	25	28	Nada
	Con atmósfera de	Nitrógeno					
3	TAAB	TAAB	n-Butilamina	0.1	25	19	Desnivelada
	Con atmósfera de	Nitrógeno					
4	TAAB	TAAB	n-Butilamina	0.1	25	26	Nada
	Con atmósfera de	Nitrógeno					
5	TAAB	TAAB	n-Butilamina	0.1	25	21	Desnivelada
	Con atmósfera de	Nitrógeno					
6	TAAB	TAAB	Acetonitrilo	1.5	25	19	Nada
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
7	TAAB	TAAB	Acetonitrilo	1.5	25	22	Deposito
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
8	TAAB	TAAB	Piperazina	1.7	25	30	Deposito
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
9	TAAB	TAAB	Piperazina	1.7	25	30	Deposito
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
10	TAAB	TAAB	Piridina	1.7	25	33	Nada
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
11	TAAB	TAAB	Piridina	2.0	25	32	Nada
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
12	TAAB	TAAB	Piperazina	1.1	50	22	Desnivelada
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
13	TAAB	TAAB	Piridina	2.0	50	40	Nada
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					
14	TAAB	TAAB	Piperazina	0.5	50	8	Desnivelada
	Sin atmósfera de	Nitrógeno					

Tabla 3. 1.-Celdas de electrosíntesis montadas.

Por otro lado se planteo la realización de síntesis química, de las mismas especies involucradas en la electrosíntesis, debido a que los resultados previos de voltametría cíclica dieron información sobre la posibilidad de sintetizar solo uno de los compuestos

TAAB y n-Butilamina (Rx1).



Previamente se verificó si el T AAB era soluble con la n-Butilamina, resultando positivo.

Al instante en el que se agrega la n-Butilamina, al TAAB se disuelve en esta y se torna a un color rojo-café. Al momento de calentar esta mezcla se oscurece a un café oscuro. El punto de ebullición de la n-Butilamina es de 78°C.

La reacción fue efectuada con 0.1 gr de TAAB disueltos en 20 ml de n:Butilamina a temperatura ambiente durante una hora. Posteriormente se evaporó la amina en el rotavapor. El residuo obtenido en el matraz giratorio del rotavapor tuvo un aspecto chicloso, de color negro, el cual se polimerizó durante la evaporación. La reacción libera un olor bastante intenso y picante al olfato. El producto obtenido es depositado en un lugar donde pueda secarse y posteriormente es guardado en un frasco.

El rendimiento de la reacción es de 83%

TAAB Y PIRIDINA (Rx2).



El TAAB al contacto con la piridina, desprende un color verde claro y conforme se va disolviendo se llega a tener una solución de color café verdoso, al calentarse, presenta mayor disolución pasando del color roja a un color café rojizo. El punto de ebullición de la piridina es de 115° C.

La reacción fue efectuada con 0.1 gr de TAAB disueltos en 10 ml de Piridina a 40° C de temperatura durante una hora, posteriormente se evaporó la piridina en el rotavapor El residuo obtenido en el matraz giratorio del rotavapor tiene un color negro y olor característico de la piridina. El polvo resultante, es guardado en un frasco.

El rendimiento de la reacción es de 88%

TAAB Y PIPERAZINA (Rx3).



La pi-perazina a diferencia de los demás compuestos es sólido con apariencia de hojuelas y polvo de color amarillo. Es soluble en etanol. Antes de realizar la reacción se preparo una mezcla de pi-perazina y etanol agitada durante media hora. Esta mezcla se hizo con el objeto de tener un medio líquido para continuar con el proceso. Se utilizaron 0.2 gr. de pi-perazina junto con 20 mL de etanol.

La reacción, fue efectuada con 0.1 gr de TAAB disueltos en la mezcla previamente descrita, agitándose a temperatura ambiente durante una hora. Al momento de agregar el TAAB, la mezcla se tornó de un color vino. La solución fue calentando con agitación hasta que se evaporo aproximadamente la mitad del solvente. Cuando esto ocurrió se procedió a un enfriamiento severo hasta llegar a temperatura ambiente. Esto fue hecho con la intención de saber si existe precipitación de material. El caso positivo se hubiera filtrado y recogido los sedimentos, sin embargo resulto infructuoso y se dejó reposar durante 1 semana, para posteriormente filtrar y lavar el producto y dejarlo secar en el desecador.

El rendimiento de la reacción es de 89%

TAAB-Piperidina (Rx4)



Previamente se verificó si la piperidina era soluble con el T AAB, y resultó positivo. Ya que al instante en el que se agrega la piperidina, el TAAB se disuelve en esta y se toma a un color negro-azul. El olor de esta es sumamente intenso y se recomienda trabajar con cubrebocas en un lugar ventilado.

La reacción fue efectuada con 0.1 gr de T AAB disueltos en 20 mL de piperidina a temperatura aproximada de 50° C durante 1 hora con agitación y posteriormente se evaporó la mezcla en el rotavapor. El residuo obtenido en el matraz giratorio del rotavapor tuvo un aspecto chicloso, de color negro, el cual se polimerizó durante la evaporación. La reacción libera un olor bastante intenso y picante al olfato. El producto obtenido es depositado en lugar donde pueda secarse y, posteriormente es guardado en un frasco. El rendimiento de la reacción es de 78%

TAAB -3 Metil-piperidina (Rx.5)



Previamente se verificó si la 3metil-piperidina era soluble con el T AAB, y resultó positivo. Ya que al instante en el que se agrega la 3metil-piperidina, el T AAB se disuelve en esta y se toma a un color negro verdoso. El olor de esta es sumamente intenso y se recomienda trabajar con cubre bocas en un lugar ventilado.

La reacción fue efectuada con 0.1 gr de TAAB disueltos en 20 mL de 3metil-piperidina a temperatura ambiente durante 1 hora con agitación y posteriormente se evaporó la mezcla en el rotavapor. El residuo obtenido en el matraz giratorio del rotavapor tiene un aspecto chicloso, de color negro, el cual se polimerizó durante la evaporación. La reacción libera un olor bastante intenso y picante al olfato. El producto obtenido es depositado en un lugar dónde pueda secarse y después es guardado en un frasco. El rendimiento de la reacción es de 85%

Solubilidad

Para probar la solubilidad de los productos, se tomaron pequeñas cantidades de los mismos y añadió el solvente. En la tabla 3.2 se muestran los resultados de las pruebas de solubilidad en los diferentes compuestos sintetizados

Solventes	Compuesto 1	Compuesto 2	compuesto 3	compuesto 4	Compuesto 5
Metanol	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>soluble</i>	<i>Soluble</i>
Clorobenceno	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	No soluble	<i>soluble</i>	<i>Soluble</i>
1,1,2 tricloroetano	<i>Soluble</i>		No soluble	<i>soluble</i>	
Nitrobenzeno	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	No soluble	<i>soluble</i>	
1,2 dicloroetano	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>soluble</i>	
Acetonitrilo	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	No soluble	<i>soluble</i>	
Etanol	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>soluble</i>	
Acetona	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>soluble</i>	<i>Soluble</i>
THF	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	No soluble	<i>soluble</i>	<i>Soluble</i>
Hexano	No soluble				
Cloroformo	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>	<i>Soluble</i>		

Tabla 3.2 Resultados de solubilidad.

Cristalización

Con el fin de formar cristales con los compuestos obtenidos se tomo en cuenta la diferencia de densidades de dos líquidos. Tomando como base la tabla 3.2 se decidió tomar como solvente el cloroformo, debido a su alta densidad y excelente solubilidad con la mayoría de los productos de las reacciones. Por otro lado, se seleccionaron al hexano y el pentano como los de baja densidad.

El procedimiento de cristalización consistió en lo siguiente:

- * Tomar varias muestras en frascos debidamente limpios, se prepara una mezcla de 6 ml de cloroformo, saturado con el producto de cada una de las reacciones
- * Distribuir en cinco frascos el compuesto disuelto, al llevar a cabo esto es necesario filtrar muy bien la solución.
- * Una vez hecho esto para cada uno de los compuestos, se agrega minuciosamente el líquido insoluble de baja densidad, por las paredes del frasco hasta llenar el mismo. Esta etapa de llenado del frasco debe realizarse con mucha paciencia y dedicación debido a que es muy probable que se presente una leve turbulencia entre los dos líquidos el objetivo es depositar el líquido de baja densidad sobre el de alta densidad sin que se mezclen. Para esto se utiliza una pipeta Pasteur. El volumen total está constituido por 1/5 parte de la solución de cloroformo y 4/5 partes del segundo solvente.
- * Tapar. los frascos con parafilm o un tapón sin apretar, con el fin de dejar evaporar el solvente. Si el frasco se tapa con parafilm realizar dos o tres perforaciones con la punta de una aguja para permitir la evaporación lenta del solvente (fig. 3.7)

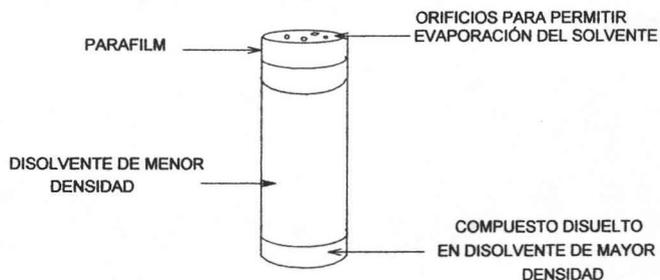


Figura 3.7 dispositivo utilizado para la evaporación de los gases.

- * Después de un par de semanas se revisaron los frascos de cristalización.
- * Los frascos de los experimentos realizados con hexano presentaron ligera polimerización en forma de gotas pegadas en la pared, por otro lado un polvo depositado en el fondo del frasco sin apariencia cristalina, se obtiene como producto final.
- * Los frascos con cloroformo-pentano, resultaron con precipitación de un sólido sin apariencia cristalina.
- * La cristalización no se realizó en ninguno de los compuestos obtenidos.
- * Se probó la cristalización en geles y sin embargo tampoco dio resultados satisfactorios, de tal manera que los compuestos obtenidos tendrán que caracterizarse por técnicas diferentes a la difracción de rayos X en monocristal.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

INTRODUCCIÓN

Las pruebas realizadas para cubrir el mayor número de probabilidades de formación de materiales moleculares entre las diferentes materias primas utilizadas, se llevó a cabo con base en los estudios realizados sobre aceptores y donadores propuestos por Saito y Ferraris¹⁶. Las características de los compuestos necesarios para la formación de materiales moleculares incluyen estar dentro de este rango de diferencias de potenciales redox. Esto es, que la reacción entre estos dos compuestos sea del tipo redox, una oxidación por parte del material orgánico o donador y una reducción del material inorgánico o aceptor.

VOLTAMETRIA CICLICA

Para llevar a cabo la voltametría cíclica, se mencionó anteriormente que se prepararon soluciones a una concentración de 1.0×10^{-3} M del compuesto a analizar.

Todas las mediciones se realizaron con los mismos electrodos:

- Electrodo de trabajo: Platino
- Electrodo de Referencia: Plata
- Contraelectrodo: Platino

Previo a las voltametrías de los compuestos se debe realizar una prueba conocida como “blanco”, que consiste en preparar una solución del electrolito de soporte en 5 ml de disolvente con una concentración de 0.1 M. El electrolito de soporte es un material inerte en alta concentración. La superficie del electrodo puede cargarse positiva o negativamente, dependiendo del potencial aplicado y esta superficie de carga puede repeler o atraer la difusión del ión a la superficie del electrodo, lo que llega a 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 0.1 M de un electrolito de soporte inerte. La solución del electrolito de soporte se burbujeó con nitrógeno durante 10 minutos, esto para eliminar el oxígeno presente y no obstruir la medición, posteriormente se introduce el electrodo de trabajo y se define la ventana de potenciales con el fin de observar las barreras catódicas y

el área de trabajo⁶.

La denominación de “blanco” se da debido a que en este primer análisis no se tiene presente el material a analizar, sólo se realiza para determinar las condiciones ambientales y normalizar el análisis, con ello se logra que el software no registre contaminación ni alteración en las mediciones sobre el material de interés. Lo más importante es encontrar los picos de oxidación y reducción para determinar la compatibilidad y aumentar la probabilidad de formación de materiales moleculares.

Una vez obtenida la medición del “blanco”, se realiza la voltametría cíclica de los materiales de interés. Se prepara una solución de 5 ml de la muestra y se coloca en la celda de análisis junto con el electrolito de soporte. Se burbujea la muestra durante 10 minutos con nitrógeno, se introduce el electrodo de trabajo y se realiza la prueba. Para los compuestos donadores la medición se hace de positivo a negativo, es decir el primer vértice de potencial inicia en la barrera catódica ya que se espera un comportamiento de oxidación. En cambio para los compuestos aceptores, se hace el muestreo inverso, de negativo a positivo para determinar los potenciales de reducción en el lado de la barrera anódica. Para diferenciar las voltametrías cíclicas de las distintas materias primas es conveniente separar en dos grupos o familias los compuestos a analizar: las especies donadoras y las especiesceptoras¹⁹.

Compuestos donadores:

Se utilizaron compuestos de tipo orgánico para el caso de los donadores, se sabe que al final de la reacción lo más probable es que se encuentre material molecular formado en parte por los donadores y en parte por los aceptores. La familia orgánica es la que cederá los electrones y por lo tanto se oxidará, por lo que se esperan picos de intensidades catódicas y con potenciales de oxidación.

- Butilamina

En la Butilamina se espera un proceso de oxidación, con tendencia a las intensidades de corriente positivas o catódicas, presentándose estabilidad en potenciales energéticos positivos

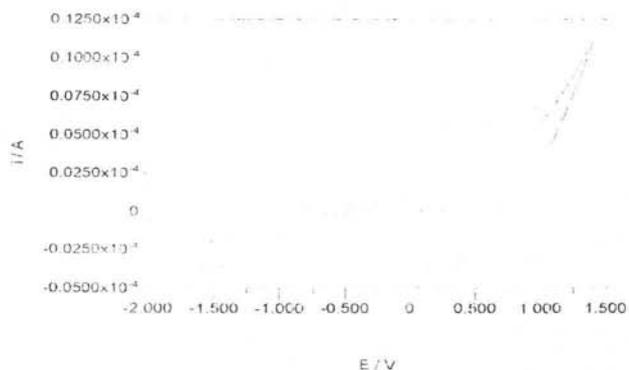


Figura 4.1 Voltametría cíclica de la Butilamina (25° C)

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

- ° Primer vértice de potencial: 1.5 V
- ° Segundo vértice de potencial: -2.0 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.1250 \times 10^{-4} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $-0.0500 \times 10^{-4} \mu\text{A}$

En el voltamperograma de la figura 4.1 no se observan con claridad picos de reducción u oxidación, sobre todo, por ser una especie donadora en el lado positivo de la reacción, para el potencial correspondiente al rango de 1.38 V a 0.0 V. En el lado negativo se observa un comportamiento pasivo con corriente cero en el rango de 0.0 V a -0.63 V posteriormente continúa oxidándose con corriente anódica hasta -1.68 V.

Al invertir el proceso, iniciando del lado negativo al positivo de potencial, pareciera querer formarse un pico aproximadamente a -1.34 V y una intensidad anódica de $-0.0331 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ aunque no es muy marcado. Pasando este punto se observa un comportamiento hacia la reducción,

- Piperazina

En la Piperazina se espera también un proceso de oxidación, la tendencia será a las intensidades de corriente catódicas, con estabilidad en potenciales energéticos positivos

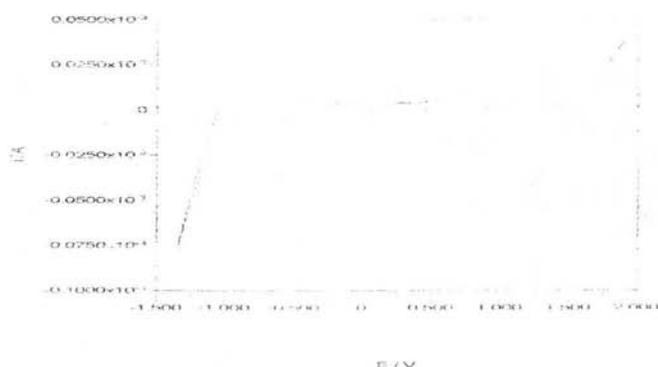


Figura 4.2 Voltmetría cíclica de Piperazina / ETOH (25° C)

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

- ° Primer vértice de potencial: 2.0 V
- ° Segundo vértice de potencial: - 1.5 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.0500 \times 10^{-3} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $- 0.1000 \times 10^{-3} \mu\text{A}$

En el voltamperograma de la figura 4.2 se puede observar principalmente la presencia de tres picos en los cuales el compuesto tuvo un proceso de oxidación y reducción. Se inicia el análisis en el lado positivo de la reacción debido a que es una especie donadora. En el potencial correspondiente a la magnitud de 1.889 V se presenta un comportamiento oxidante, con intensidad de corriente catódica de aproximadamente $0.03605 \times 10^{-3} \mu\text{A}$, el material continúa oxidándose, dando otro pico en 0.875 V,

pasivo con una corriente aproximada a $0.0062 \times 10^{-3} \mu\text{A}$ en un rango de 0.500V a -0.250 V . Cambiando hacia el lado negativo se observa otro pico en un potencial de -0.833 V . El compuesto continúa teniendo una intensidad catódica lo que significa que el proceso de oxidación continúa y el potencia es más reductor que oxidante. Pasando la barrera de potencial de -0.833 V y después de haberse oxidado, se presenta un comportamiento abrupto hacia la reducción, pasando prácticamente de una intensidad de corriente positiva a una negativa o anódica.

Cuando se invierte el barrido del lado negativo al positivo, se observa una subida abrupta en este caso de reducción, donde se ve un ligero pico con un voltaje de -0.972 V y una corriente anódica de $-0.01538 \times 10^{-3} \mu\text{A}$. Continúa la reducción y en una corriente todavía anódica y con un voltaje de -0.0048 V se presenta un leve pico, aunque estos dos últimos son muy ligeros, y podrían ser debidos a la presencia de oxígeno en la muestra. Ahora se continúa el análisis pasando de una intensidad negativa de corriente a una intensidad positiva es decir catódica. Esto indica que el compuesto es inestable en el lado anódico y que puede tanto oxidarse como reducirse.

- Piridina

En la Piridina se espera un proceso de oxidación con intensidades de corriente positiva o catódicas predominantemente y con estabilidad en potenciales energéticos positivos.

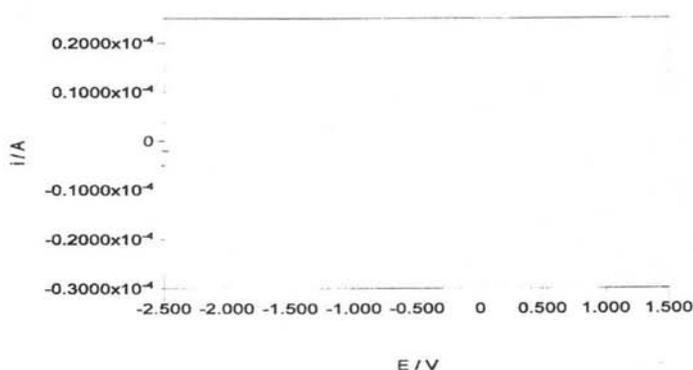


Figura 4.3 Voltametría cíclica de la Piridina (25° C)

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

- ° Primer vértice de potencial: 1.5 V
- ° Segundo vértice de potencial: -2.5 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.2500 \times 10^{-4} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $-0.3000 \times 10^{-4} \mu\text{A}$

En el voltamperograma de la figura 4.3 se observan dos picos casi imperceptibles. Hacia el lado positivo de la reacción en el potencial correspondiente a 1.335V se tiene un comportamiento oxidante, baja abruptamente hasta que se presenta un rango de pasividad en un voltaje de 0.750 V hasta -0.500 V y una corriente prácticamente de cero, posteriormente se presenta un pico de oxidación en -1.400V y una intensidad de corriente catódica de $0.3636 \times 10^{-4} \mu\text{A}$. La oxidación continúa y baja rápidamente hasta -2.000 V y una intensidad de corriente anódica de $-0.3000 \times 10^{-4} \mu\text{A}$

Al invertir el barrido del lado negativo al positivo, se presenta una subida abrupta con un pequeño pico el cual se observa que es debido a la presencia de oxígeno que no se eliminó completamente con el burbujeo de Nitrógeno. Continúa una parte pasiva de -0.5 V hasta 0.75 V para posteriormente subir.

- Piperidina

En la Piperidina se espera un proceso de oxidación, con tendencia también hacia las intensidades de corriente positivas o catódicas, en potenciales energéticos positivos hay estabilidad.

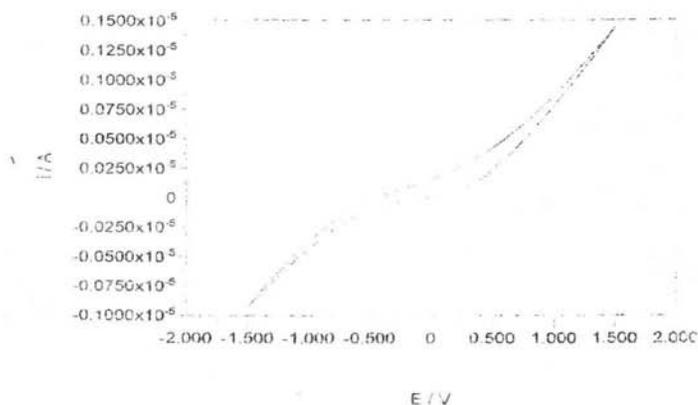


Figura 4.4 Voltametría cíclica de la Piperidina (25° C)

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

- ° Primer vértice de potencial: 2.0 V
- ° Segundo vértice de potencial: -2.0 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.1500 \times 10^{-5} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $-0.1000 \times 10^{-5} \mu\text{A}$

En este compuesto nos encontramos con poca solubilidad del electrolito de soporte tal vez por ello el voltamperograma de la figura 4.4 presenta una gráfica con un valor muy alto de pendiente, en este caso se ve como pasa muy rápidamente del lado positivo al negativo, por la forma de la gráfica se deduce que no hay conducción.

- 3 Metil Piperazina

En el caso del 3 Metil Piperazina se espera un comportamiento de oxidación, con tendencia hacia las intensidades de corriente positivas, presentando estabilidad en potenciales energéticos positivos

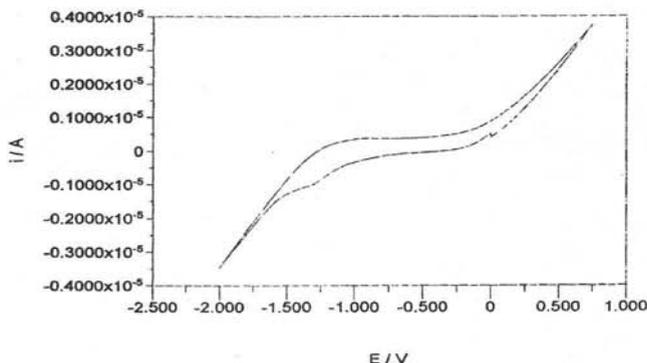


Figura 4.5 Voltametría cíclica de la 3 Metil-Piperacina (25° C)

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

- ° Primer vértice de potencial: 1.0 V
- ° Segundo vértice de potencial: - 2.5 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.4000 \times 10^{-5} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $- 0.4000 \times 10^{-5} \mu\text{A}$

El voltamperograma de la figura 4.5 presenta una grafica donde la oxidación se da rápidamente formando una planicie en un rango de potencial de - 0.250 V hasta -0.836 V y una corriente catódica, de $0.0500 \times 10^{-5} \mu\text{A}$ continúa la oxidación hasta alcanzar un potencial de - 2.000 V y una corriente anódica de $- 0.4000 \times 10^{-5} \mu\text{A}$ para iniciar su regreso.

Se observa como pasa del lado negativo al positivo es decir la reducción, se observa un pico aproximadamente en un potencial de -1.293 V y una intensidad de anódica de $-1.000 \times 10^{-5}\ \mu\text{A}$, aunque podría ser la presencia del oxígeno que no se eliminó con el burbujeo de Nitrógeno. Hay señales de pasividad en una corriente de $0.0\ \mu\text{A}$ y en un rango de potencial de -0.836 V hasta 0.250 V , y una corriente de prácticamente cero. Finalmente sube rápidamente hasta un potencial de 0.750 V y una corriente catódica de $0.2500 \times 10^{-5}\ \mu\text{A}$.

Compuestos Aceptores.

Se utilizaron compuestos de tipo inorgánico para el caso de los aceptores, se sabe que al final de la reacción lo más probable es que se encuentre material molecular formado en parte por los donadores y en parte por los aceptores. La familia inorgánica es la que aceptará los electrones y por lo tanto se reducirá, por lo que se esperan picos de intensidades anódicas con potenciales de reducción.

- TAAB (25°C)

En el caso del TAAB se espera un proceso de reducción más pronunciado, teniendo una tendencia más cargada a las intensidades de corriente negativas o anódicas y con una estabilidad en potenciales energéticos negativos.

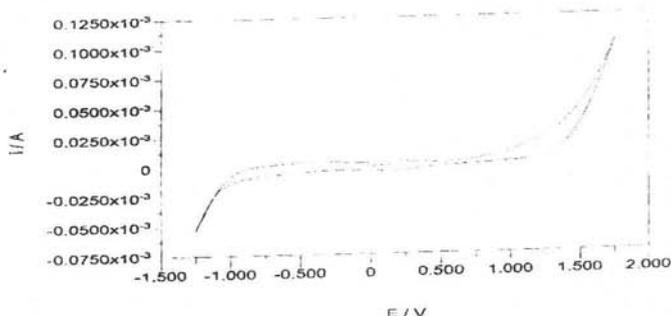


Figura 4.6 Voltametría cíclica del TAAB a 25°C

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

- ° Primer vértice de potencial: 2.0 V
- ° Segundo vértice de potencial: -1.5 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.1250 \times 10^{-3} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $-0.0750 \times 10^{-3} \mu\text{A}$

En el voltamperograma de la figura 4.6 no se observan con claridad picos de reducción. Sin embargo el proceso de reducción empieza en -1.250V a una corriente anódica de $-0.0500 \times 10^{-3} \mu\text{A}$ y continúa subiendo hasta que presenta una planicie en un rango de -0.750V hasta 1.000V con una intensidad de corriente de 0.0 μA . Posteriormente sube hasta alcanzar el pico máximo de reducción en 1.75V y una corriente catódica de $0.1000 \times 10^{-3} \mu\text{A}$. Al empezar el proceso de oxidación baja rápidamente llegando a una planicie para aparentemente presentar un pico de oxidación pequeño en 0.250V con una intensidad de corriente de 0.0 μA , de ahí continúa la oxidación sobre esta intensidad de casi cero para posteriormente continúa bajando.

- TAAB (50°C)

Con la finalidad de conocer si verdaderamente el TAAB es una especie con pocas probabilidades de sufrir un proceso de reducción se llevo a cabo la voltametría cíclica a 50°C

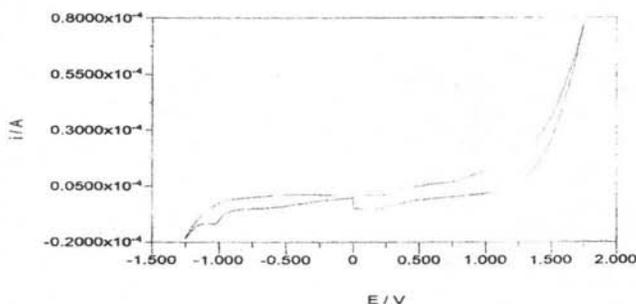


Figura 4.7 Voltametría cíclica del TAAB a 50°C

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

- ° Primer vértice de potencial: 2.0 V
- ° Segundo vértice de potencial: -1.5 V
- ° Primer vértice de intensidad de corriente: $0.8000 \times 10^{-4} \mu\text{A}$
- ° Segundo vértice de intensidad de corriente: $-0.2000 \times 10^{-4} \mu\text{A}$

En el último voltamperograma figura 4.7 se muestra un comportamiento interesante; por contener en la molécula al Cu (II), se tienen varios cambios que tienen que ver con procesos de oxidación y reducción. Se analizara del lado izquierdo o negativo de la gráfica, buscando los picos de reducción. Iniciando a -1.021 V continúa subiendo hasta un pico a la altura de 0.250 V y una corriente catódica continúa, con un comportamiento de reducción. En un potencial de 1.75 V se detiene con una intensidad aproximada de $0.8000 \times 10^{-4} \mu\text{A}$. Se modifico al barrido inverso y nos encontramos con un pico de oxidación en 1.173 V con intensidades catódicas. Mas adelante se presenta otro pico a la altura de 0.380V y una intensidad catódica de $0.0500 \times 10^{-4} \mu\text{A}$. Continúa la oxidación hasta alcanzar el punto de -1.250V y una intensidad de corriente anódica de $-0.2 \times 10^{-3} \mu\text{A}$. Este compuesto puede tanto oxidarse como reducirse.

De acuerdo con Saito y Ferraris¹⁶ las celdas a preparar para la síntesis de materiales moleculares están determinadas por la diferencia de potencial obtenido al restar los potenciales del aceptor y del compuesto donador, La tabla 4.1 muestra los potenciales de oxidación o reducción de cada una de las materias primas, donadoras yceptoras.

Materia prima	Pico de Oxidación (V)	Pico de Reducción (V)
DONADORES:		
Butilamina	-1.688	1.388
Pi-perazina	1.889 -0.833	-1.360
Piridina	1.335 -1.400	-2.000
Piperidina	1.500	-1.500
3 Metil-Piperazina	0.750	-2.000
ACEPTORES		
TAAB (25° C)	1.750	-1.250
TAAB (50° C)	1.750	-1.250 -1.021

Tabla 4.1.- Picos de oxidación y reducción para la materia prima

El número total de combinaciones posibles con probabilidad de formación de materiales de acuerdo al rango propuesto por Saito y Ferraris¹⁶ es el mostrado en la tabla 4.1 El hecho de que alguna diferencia de potencial no se encuentre dentro del rango que las investigaciones indican, no significa que el material molecular no tenga posibilidades de formarse. Esta regla no es absoluta debido a las condiciones de trabajo y las variables a controlar. Para que un complejo de transferencia de carga tenga carácter metálico (conductor) se deben cumplir dos requisitos:

1. Uno es estructural, como ya se mencionó en la introducción y se refiere a la necesidad de que en el sólido se formen columnas segregadas de dadores y aceptores¹⁸.
2. El segundo es electrónico, la transferencia de carga debe ser parcial para conseguir compuestos con valencia mixta¹⁸.

J.A Torrence¹⁷ estableció una relación aproximada entre el tipo de empaquetamiento, y el grado de transferencia de carga de un complejo D-A (dador-aceptor) y la diferencia entre el primer potencial de oxidación electroquímico de dador y el de reducción del aceptor:

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

Esta formula fue la base para que Saito y Ferraris¹⁶ determinaran que la diferencia de potencial ΔE debía estar dentro de los rangos $-0.02 V \leq \Delta E_{redox} \leq 0.34 V$ y $0.24 V \geq E_1(D) \geq 0.55 V$ y $-0.2 V \geq E_1(A) \geq 0.65 V$.

Diferencias de Potencial E(A) – E(D)		
Materias primas	TAAB (E ₁)	TAAB (E ₂)
Butilamina	- 2.638	
Piperazina	- 3.139	- 0.210 *
Piridina	- 2.585	- 2.650
Piperidina	- 2.750	
3 Metil-piperazina	- 2.000	

Tabla 4.2 Combinaciones entre potenciales de Donadores y Aceptores.

*E₁ representa el primer pico de oxidación y E₂ representa el segundo pico de oxidación utilizado.

De acuerdo a la tabla 4.2 y basados en la regla de Saito y Ferraris¹⁶, solo una de las combinaciones de compuestos podrá dar materiales moleculares orgánicos, y esta es la combinación entre el TAAB y la Piridina, sin embargo en las otras combinaciones se sabe que el hecho de que los rangos de diferencias de potenciales se encuentren fuera de los límites propuestos, no significa que no se formaran materiales moleculares sino que la probabilidad de que el material molecular formado por la combinación de estas materias primas sea menor. Tomando en cuenta estas relaciones numéricas no se puede asegurar más allá de que los compuestos utilizados como materias primas se oxidan y se reducen a determinados potenciales eléctricos. Utilizando otros métodos o técnicas de caracterización, se determinó que las reacciones llevadas a cabo, generaron materiales moleculares.

La materia prima utilizada en las celdas presentadas en las tablas 3.1 son las que se eligieron para formar posibles materiales moleculares. No es necesario analizar el material de todas ellas, únicamente las que nos otorgaron en la punta del electrodo de platino del lado anódico (izquierdo) algún material. Según el conocimiento empírico se sabe que un buen proceso de experimentación otorga el 10% de celdas con probable material molecular. En nuestro caso, se prepararon 14 celdas, de las cuales tres dieron resultado favorable y corresponden a una eficiencia del 24.4%. Para

las otras reacciones se tendría que verificar la calidad de los procesos, tipos de materias primas y control de variables utilizadas. En la siguiente tabla 4.3 se muestra únicamente las celdas que dieron como resultado un probable material molecular.

Material Anódico	Material Catódico	Disolvente	Material Observado
TAAB	Acetonitrilo	Acetonitrilo	Polvo amarillo oscuro
TAAB	Pi-perazina	Piperazina	Polvo café
TAAB	Pi-perazina	Piperazina	Polvo café

Tabla 4.3 Celdas con probable material molecular.

Analizando la tabla 4.3 podemos ver que se utilizaron en dos celdas la misma materia prima que según el análisis de voltametría y los rangos de potencial de Saito y Ferraris¹⁶ deberían haber dado un material molecular, como ocurrió en nuestro caso, dos resultados favorables de tres es decir un 67% aproximadamente para esta combinación. Pero para las otras combinaciones no fue posible obtener material.

Debido a lo anterior, fue que se realizó síntesis química de los mismos compuestos, logrando obtener mejores resultados con la formación de los materiales moleculares. Para determinar las características de los materiales obtenidos bajo estas nuevas condiciones fue necesario realizar técnicas de caracterización específicas. Las diferentes síntesis se explicaron en el capítulo anterior.

ESPECTROSCOPÍA IR

Para determinar finalmente las características de los materiales obtenidos bajo estas nuevas condiciones, es necesario realizar técnicas de caracterización específicas. Cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico. Las aplicaciones de la espectroscopia IR son muy amplias, para este trabajo se encontraran las bandas energéticas correspondientes a las materias primas. Esto es, que a cada materia prima utilizada para la síntesis de los materiales que se esperan sean moleculares, le corresponde un grupo funcional que puede o no encontrarse en el compuesto estudiado. La presencia o ausencia de esos grupos determina si la reacción fue o no exitosa.

Para poder decidir entre la formación de un material nuevo y la mezcla de materias primas, es necesario analizar los espectros IR de cada una de las materias primas del material obtenido. Si los picos o señales a determinadas longitudes de onda del material sintetizado y de la materia prima son iguales, significaría que se generó una reacción y con ella, la formación de un nuevo material molecular. A continuación se muestran los espectros de IR de cada una de las materias primas y de las celdas que dieron material al final de la reacción. Las figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 nos muestran los espectros IR realizadas en KBr, de las materias primas como son la n-Butilamina, la Piridina y la Piperazina, la Piperidina, el 3-metil piperidina y el nitrato de TAAB de Cu (II).

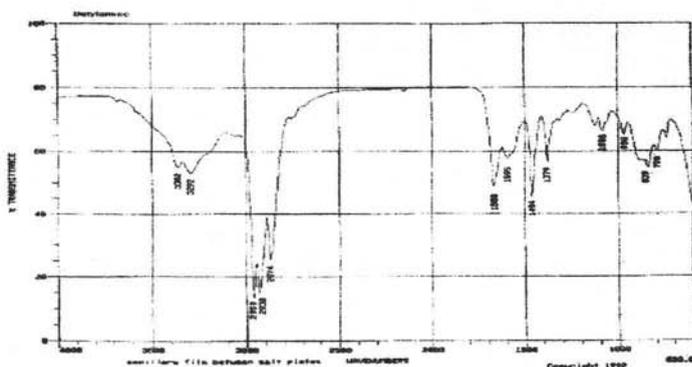


Figura 4.8 Espectroscopia IR de la n-Butilamina

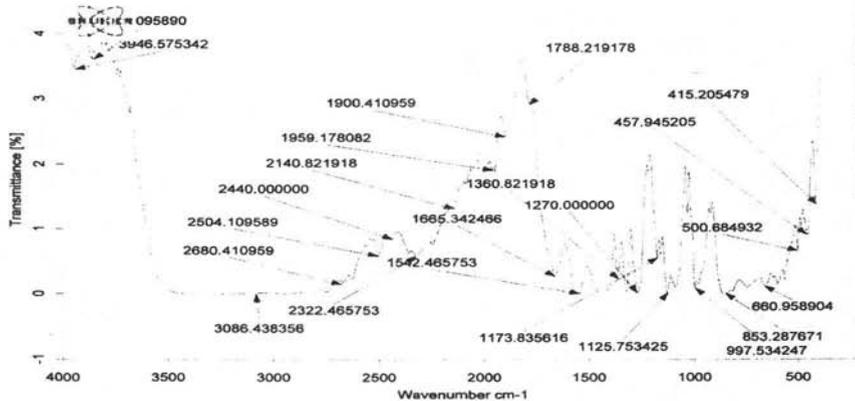


Figura 4.9 Espectroscopia IR de la Piperazina

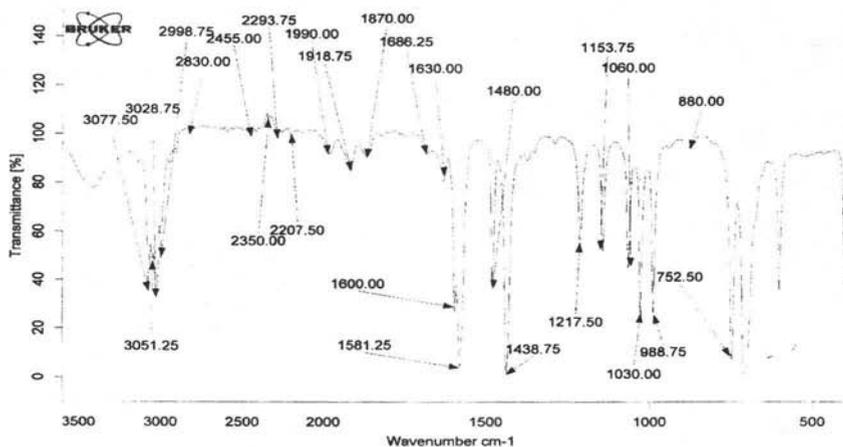


Figura 4.10 Espectroscopia IR de la Piridina

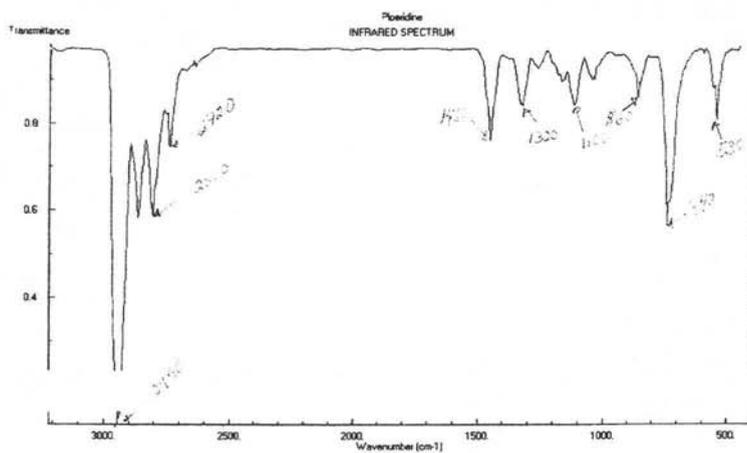


Figura 4.11 Espectroscopia IR de la Piperidina

Se sabe que para tener un material molecular es necesaria la existencia de moléculas altamente ordenadas, de carácter anisotrópico y que forme largas cadenas simétricas. Dicha formación solo se puede llevar a cabo mediante la sustitución de los grupos nitrato en el aceptor por el grupo del compuesto donador en este caso de la *n*-Butilamina, la Piridina, la Piperazina, la Piperidina, y el 3-Metil piperidina. Compuestos orgánicos e inorgánicos se unen para formar largas cadenas moleculares de TAAB de Cu y los grupos de la *n*-Butilamina, la Piridina Piperazina, la Piperidina, y 3 Metil-piperidina según sea el caso. Con el análisis infrarrojo es posible identificar las longitudes de onda que transmiten la luz infrarroja y que corresponden a los grupos nitrato y a los grupos funcionales de la *n*-Butilamina, la Piridina, la Piperazina, la Piperidina, y el 3-Metil piperidina respectivamente.

Estudios realizados por Kumar y Katovic^{20, 21} con aminas monodentadas y bidentadas confirman el hecho de que durante la síntesis: ocurre la adición nucleofílica de des aminas en los enlaces azometino correspondientes a la base de Schiff. La efectividad de la síntesis según Kumar y Katovic^{20,21} se verifica en principio mediante la espectroscopia IR, ya que si la reacción se lleva a cabo de manera adecuada, en los espectros IR deben presentarse: las cuatro bandas de absorción asignadas a la vibración de los bencenos orto disustituídos, también es necesario la ausencia de la banda atribuida a la vibración del grupo imina 1562 cm^{-1} (20, 21) ya que en esta zona, es donde se lleva a cabo el enlace entre el macrociclo y el sustituyente, por otro lado; la ausencia de esta banda, trae como consecuencia la presencia de la banda referente a la vibración de estiramiento de los dos enlaces azometino remanentes^{20,21}, en la región $2910\text{--}3372\text{ cm}^{-1}$, además de que las bandas asignadas a las vibraciones del anión nitrato desaparezcan como resultado de la doble adición nucleofílica

Aprovechando la facilidad de encontrar determinadas longitudes de onda, se buscará en cada uno de los materiales moleculares sintetizados la ausencia de grupos nitrato y la presencia de grupos C=N, N-H y bencenos ortodisustituídos por el lado del complejo de cobre y los grupos pertenecientes a las especies orgánicas. Las bandas en las regiones 823 y 1355 cm^{-1} referentes a la vibración del anión NO_3^- , de acuerdo con la literatura^{20, 21} no deberían estar presentes si ocurre una doble sustitución nucleofílica del macrociclo.

Las celdas integradas por el TAAB de Cu y la *n*-Butilamina generaron un sólido molecular

denominado Rx1 cuyo IR se muestra en la figura 4.14 e indica la señal correspondiente al grupo NO_3^- (823.0 cm^{-1}) que se muestra en la tabla 4.4. Se encuentran presentes longitudes de onda tanto del compuesto inorgánico o aceptor como del compuesto orgánico y donador.

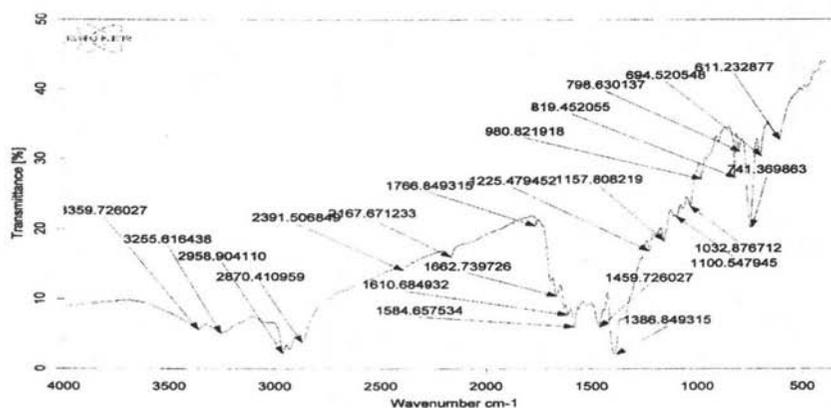


Figura 4.14 Espectroscopia IR del compuesto Rx1

Señales TAAB de Cu	Señales n-Butilamina	Rx1 cm^{-1}	
cm^{-1}	cm^{-1}	TAAB de Cu	n-Butilamina
468.2	690	694.5	
685.0	790	798.6	
* 823.0 NO_3^-	1379	819.4	1386.8
913.2	1484		
1355.1 NO_3^-	1595		
1443.8 Benceno n	1888		
1493.1 Benceno J	2930		
1562.1 C=N imina	2959		2958.9
2912.2 N-H azometinos	3292		
3025.9 N-H azometinos	3362		3359.7

Tabla 4.4 Comparación entre las espectroscopias IR de la materia prima y la espectroscopia IR del producto de la reacción entre el TAAB Cu y la n-Butilamina.

Por otro lado en la tabla 4.4 se pueden observar que existen valores iguales como es el caso de la longitud de onda 2959 cm^{-1} perteneciente a la n-Butilamina y muy aproximados como 823.0 cm^{-1} y 819.4 cm^{-1} , del TAAB de Cu, 690 cm^{-1} y 694.5 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y 798.6 cm^{-1} y 1379 cm^{-1} y 1386.8 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} y 2870.4 cm^{-1} , 3362 cm^{-1} y 3359.7 cm^{-1} de la n-Butilamina producto de la reacción.

Las celdas integradas por el TAAB de Cu y la Piridina genera un sólido cuyo IR se muestra a continuación e indica la señal principal correspondiente los grupo NO_3 , (C6 anillo J), $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ que se muestra en la tabla 4.5 Este análisis de IR se hace con la finalidad de identificar los grupos funcionales de la materia prima. El análisis del material resultante se observa en la tabla 4.5, donde el producto se denomina Rx2. Se encuentran presentes longitudes de onda tanto del compuesto inorgánico o aceptor como del compuesto orgánico y donador.

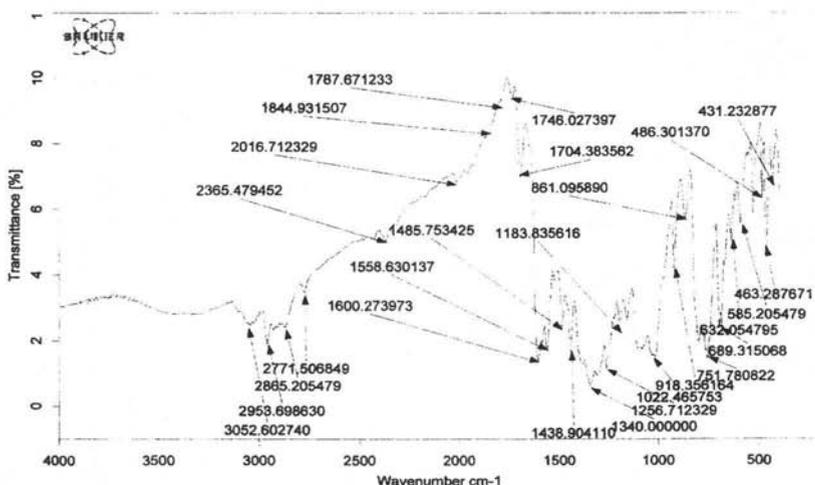


Figura 4.15 Espectroscopia IR del compuesto Rx2

Señales TAAB de Cu cm ⁻¹	Señales Piridina cm ⁻¹	Rx2 cm ⁻¹	
		TAAB de Cu	Piridina
468.2	752.5	463.2	751.7
685.0	1030.0	689.3	1022.4
823.0	1438.7		1438.9
913.2	1480.0	918.3	1485.9
1355.1	1600.0	1348.0	1600.2
1443.8	1870.0		
1493.1	1918.7	1485.7	
1562.1	2998.7	1558.6	
2912.2	3051.2		3052.6

Tabla 4.5 Comparación entre las espectroscopias IR de la materia prima y la espectroscopia IR del producto de la reacción entre el TAAB de Cu y la Piridina.

En la tabla 4.5 se pueden observar que existen valores iguales como es el caso de la longitud de onda 1438 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ perteneciente a la piridina y muy aproximados como 468.2 cm⁻¹ y 463.2 cm⁻¹, 685.0 cm⁻¹ y 689.3 cm⁻¹, 913.2 cm⁻¹ y 918.3 cm⁻¹, 1355.1 cm⁻¹ y 1348.0 cm⁻¹, 1493 cm⁻¹ y 1485.7 cm⁻¹, 1562.1 cm⁻¹ y 1558.6 cm⁻¹ del TAAB de Cu, 752.5 cm⁻¹ y 751.7 cm⁻¹, 1030.0 cm⁻¹ y 1022.4 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹ y 1485.7 cm⁻¹, y 3051.2 cm⁻¹ y 3052.6 cm⁻¹ de la piridina producto de la reacción Rx2.

Las celdas integradas por el TAAB de Cu y la Piperazina generaron un sólido cuyo IR se muestra a continuación. Se encuentre una longitud de onda específico de grupo funcional C = N* de la materia prima. Sin embargo hay mucha similitud al comparar las longitudes de onda de la materia prima con la del producto obtenido. El análisis del material resultante se observa en la tabla 4.6, donde el producto se denomina Rx3. Esto es porque como ya se mencionó, se encuentran presentes longitudes de onda tanto del compuesto inorgánico o aceptor como del compuesto orgánico y donador.

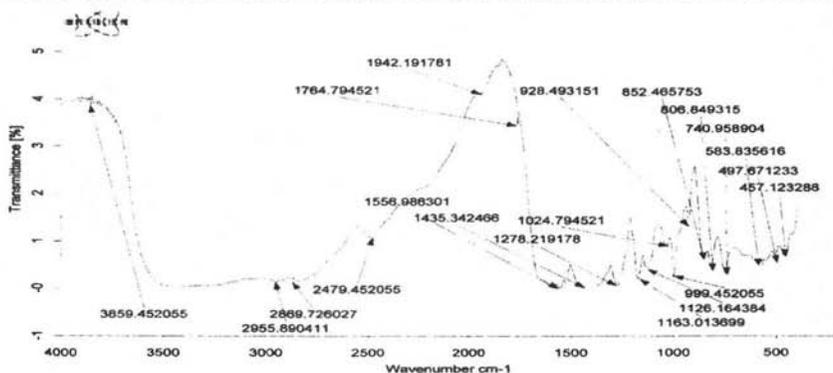


Figura 4.16 Espectroscopia IR del compuesto Rx3

Señales TAAB de Cu	Señales Piperazina	Rx3 cm^{-1}	
cm^{-1}	cm^{-1}	TAAB de Cu	Piperazina
468.2	457.9		457.1
685.0	853.2		852.4
823.0	997.5		999.4
913.2	1125.7		1126.1
1355.1	1270.0		1278.2
1443.1	1665.3	1435.3	
1562.1	1959.1	1556.9	
2912.2	2440.0		
3025.9	3946.5	3025.9	

Tabla 4.6 Comparación entre las espectroscopias IR de la materia prima y la espectroscopia IR del producto de la reacción entre el TAAB de Cu y la Piperazina

En la tabla 4.6 se puede observar la comparación entre valores de las espectroscopias IR de la materia prima y los valores del producto de la reacción de las mismas. Se observan valores iguales como es 457 cm^{-1} perteneciente a la piperazina y 3025.9 cm^{-1} pertenecientes al TAAB de Cu se presentan valores que se acerca mucho al valor del producto de la reacción Rx3 el caso es 1443.1 cm^{-1} y 1435.3 cm^{-1} y 1562.1 cm^{-1} y 1556.9 del TAAB de Cu. Lo mismo sucede con los valores de 853.2 cm^{-1} y 852.4 cm^{-1} , 997.5 cm^{-1} y 999.4 cm^{-1} , 1125.7 cm^{-1} y 1126.1 cm^{-1} finalmente 1270.0 cm^{-1} y

1278.2 cm^{-1} pertenecientes a la piperazina

Las celdas integradas por el TAAB de Cu y la piperidina genera un sólido cuyo IR se muestra a continuación. No se observa la señal correspondiente a los grupos funcionales de la materia prima como se muestra en la tabla 4.7, pero se encuentran longitud de onda muy parecida a la materia prima, en la tabla el producto se denomina Rx4.

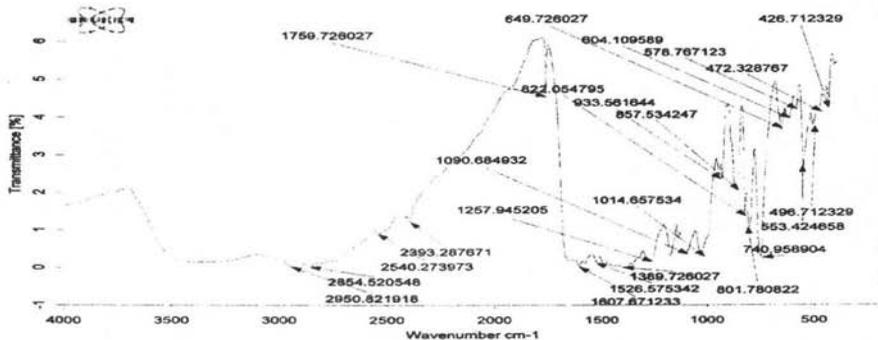


Figura 4.17 Espectroscopia IR del compuesto Rx4

Señales TAAB de Cu cm^{-1}	Señales Piperidina cm^{-1}	Rx4 cm^{-1}	
		TAAB de Cu	Piperidina
468.2	530	472.3	
685.0	740		740.9
823.0	860	822.0	857.5
913.2	1100		1090.6
1355.1	1331		
1443.8	1460		
1493.1	2800		
1562.1	2860		2854.5
2912.2	2897		
3025.9	2950		2950.8

Tabla 4.7 Comparación entre las espectroscopias IR de la materia prima y la espectroscopia IR del producto de la reacción entre el TAAB de Cu y la piperidina

En la Tabla 4.7 se observan valores de longitud de onda en las espectroscopias IR de la materia prima y el producto de la reacción que son iguales el caso es de $740. \text{ cm}^{-1}$ y 2950 cm^{-1} perteneciente a la piperidina. Además se observan valores muy cercanos en las longitudes de onda como son: 468.2 cm^{-1} y 472.3 cm^{-1} así como 823.0 cm^{-1} y 822.0 cm^{-1} pertenecientes al TAAB de Cu y 860 cm^{-1} y 857.5 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 1090.6 cm^{-1} , finalmente 2860 cm^{-1} y 2854.5 cm^{-1}

Las celdas integradas por el TAAB de Cu y el 3-Metil piperidina generaron un sólido cuyo IR se muestra a continuación y en donde no se indica la señal alguna principal correspondiente los grupos funcionales de la materia prima. El análisis del material resultante se observa en la tabla 4.8, donde el producto se denomina Rx5.

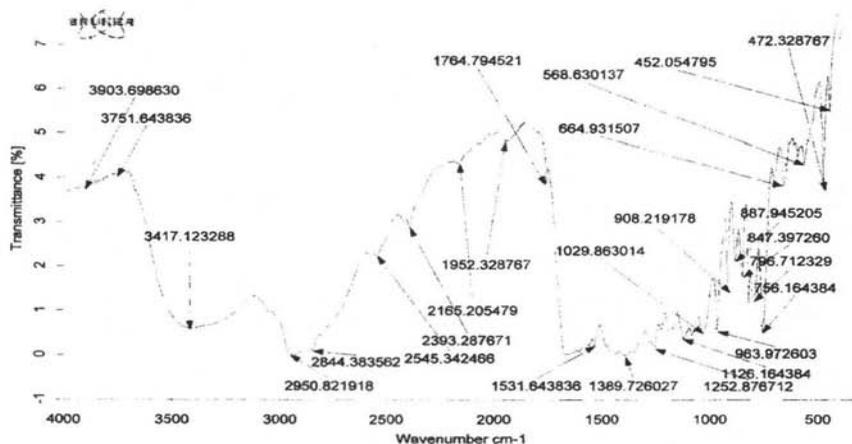


Figura 4.18 Espectroscopia IR del compuesto Rx5

Señales TAAB de Cu	Señales 3-Metil piperidina	Rx5 cm^{-1}	
cm^{-1}	cm^{-1}	TAAB de Cu	3 Metil piperidina
468.2	439.4	472.3	
685.0	564.3		568.6
823.0	965.2		963.9
913.2	1449.3	908.2	
1355.1	1657.5		
1443.8	2011.5		
1493.1	2547.6		2545.3
1562.1	2948.4		2950.4
2912.2	3770.9		
3025.9	3895.8		3903.6

Tabla 4.8 Comparación entre las espectroscopias IR de la materia prima y la espectroscopia IR del producto de la reacción entre el TAAB de Cu y 3-Metil piperidina

En este caso como se observa los valores de longitud de onda son muy parecidos sin embargo ninguno coincide. Existen valores que son muy cercanos para las dos especies el caso es 468.2 cm^{-1} y 472.3 cm^{-1} , y 913.2 y 965.2 del TAAB de Cu y el producto de la reacción respectivamente, así como 568.6 y 963.9 , 2547.6 cm^{-1} y 2545.3 cm^{-1} , y 2948.4 y 2950.4 finalmente 3895.8 cm^{-1} y 3903.6 cm^{-1} pertenecientes al 3-metil piperidina y el producto de la reacción respectivamente.

La regla de Saito y Ferraris¹⁶ se ve confirmada para el caso de la piperazina con la presencia de material molecular en la celda, y además se confirmó por los resultados de los análisis realizados a las muestras, ya que para complementar la información proveniente de la Voltametría Cíclica y de la espectroscopia IR es necesario conocer la composición cualitativa de estos materiales, así como su morfología, por lo anterior, se realizó MEB y EDS en los materiales sintetizados.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MUESTREO DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES (EDS)

Como se mencionó en el capítulo de la introducción, la microscopía electrónica de barrido permite determinar a escalas microscópicas la estructura superficial (morfología) del objeto en análisis ya que es capaz de presentar ampliaciones hasta de 150 000 aumentos. Su funcionamiento se basa en la incidencia de electrones sobre una muestra, logrando con ello una fuerte interacción. Cuando el electrón cae sobre la muestra, éste es dispersado por las capas atómicas cercanas a la superficie, resultando un cambio de dirección del movimiento del electrón y presentándose una pérdida parcial de su energía inicial. El haz de electrones (cátodo de tungsteno) que pasa por dos lentes condensadora se dirige hacia las bobinas que reflejan el haz sobre el lente, con ello se logra que los electrones se proyecten sobre la muestra, de esta manera se detecta y amplifica a los electrones secundarios, delineándose la forma de la muestra, por medio de topografía de la superficie y contraste del material.

El interés particular de utilizar la MEB, es conocer la morfología de los materiales moleculares nuevos, formados a partir de especies donadoras yceptoras como resultado del proceso de electrosíntesis. Hasta cierto punto; conocer su morfología no es relevante para la toma de decisiones en cuanto a su composición pero si en el sentido de análisis del comportamiento eléctrico, Ya que como se ha mencionado los materiales moleculares tienen una conductividad unidimensional y completamente direccionable.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas de MEB para determinar la morfología del material formado y los resultados de análisis EDS, con el fin de determinar los elementos que constituyen a la imagen tomada con el MEB. Primero se analizarán los productos obtenidos en las celdas 7, 8, y 9 por electrosíntesis y posteriormente los productos obtenidos en las reacciones 1,2,3 y 4 obtenidos por síntesis química. En las figuras 4.20 y 4.21 se observa la microscopía del material obtenido en la celda 7. En la figura 4.20 a una ampliación de 2000 aumentos el material se presenta en forma de granos irregulares y homogéneos, sobre una superficie rugosa e irregular.

En la Figura 4.21 se tomo esta microfotografía a 3000 aumentos y se observa el material en forma de placas, con granos irregulares sobre una superficie irregular.



Figura 4.20 MEB del material obtenido en la celda 7 a 2000 aumentos

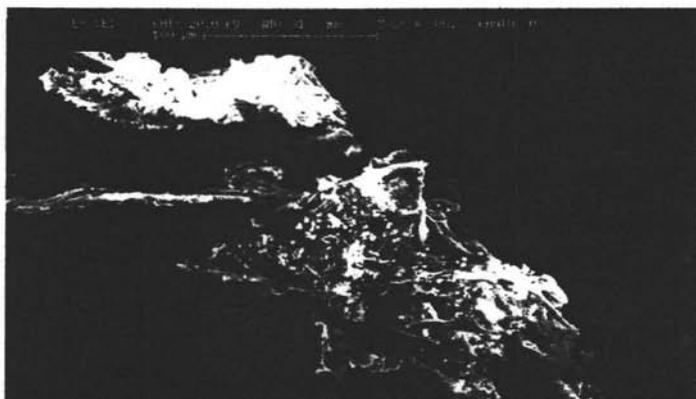


Figura 4.21 MEB del material obtenido en la celda 7 a 3000 aumentos

En la figura 4.22 se observa el análisis de EDS del material ilustrado en las imágenes anteriores. Se observa la presencia de elementos que forman parte de los grupos funcionales que se encuentran en la espectroscopia IR, con lo que podemos sustentar la presencia de material molecular. En el EDS se observa la presencia del Carbono y Nitrógeno provenientes del acetonitrilo, Oxígeno y Cobre provenientes del nitrato de TAAB de Cu (II), con ello se confirma la información proporcionada por la espectrometría IR.

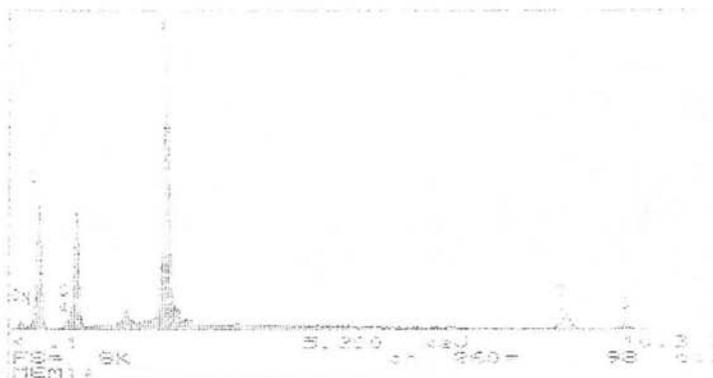


Figura 4. 22 EDS del producto de la celda 7

En la figura 4.23 se muestra el producto de la celda 8, se observan granos brumosos con cúmulos internos y superficie rugosa. Se observa también material en forma de placas lisas y homogéneas.



Figura 4. 23 MEB del material obtenido en la celda 8 a 2000 aumentos

La figura 4.24 pertenece también a la celda 8, en ella se observa material con superficie rugosa, en algunas zonas hay aglomerados de bordes irregulares vistos con una amplificación de 2000 aumentos.

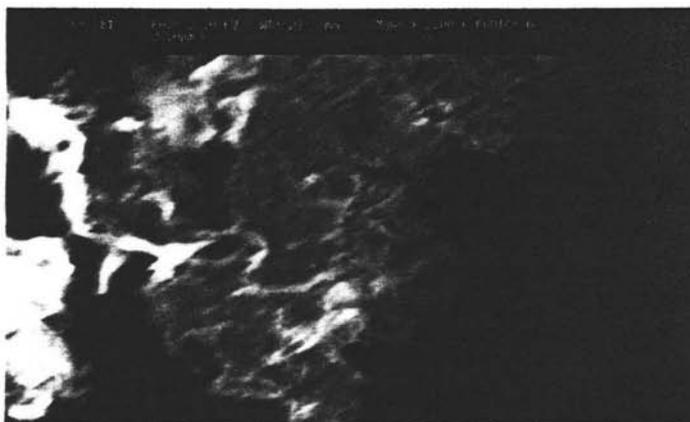


Figura 4. 24 MEB del Material obtenido en la celda 8 a 2000 aumentos

El EDS de la figura 4.25 nos muestra el análisis realizado al producto de la celda 8 en donde se observa la presencia de algunos elementos como son Carbono, Nitrógeno, provenientes de la piperazina, Oxígeno, y Cobre, ambos provenientes del nitrato de TAAB de Cu (II).

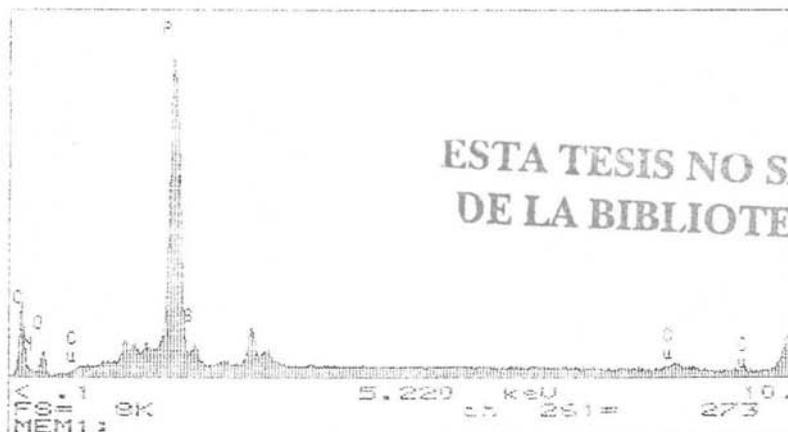


Figura 4. 25 EDS del producto de la celda 8

Para el caso de la celda 9, la microfotografía de la figura 4.26 muestra el material obtenido, se puede observar un grano de forma irregular brumoso con bordes también irregulares.

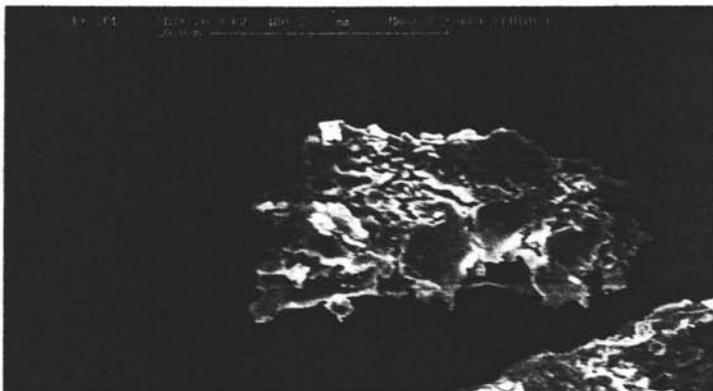


Figura 4.26 MEB del Material obtenido en la celda 9 a 2000 aumentos

La Figura 4.27 nos muestra un acercamiento a otro grano de la celda 9 y se observa también una superficie rugosa, homogénea e irregular



Figura 4.27 MEB del Material obtenido en la celda 9 a 2000 aumentos

En la figura 4.28 se presenta el EDS que nos presenta los elementos que se encuentran en este material, podemos observar picos menores de Cobre en distintas formas y el Oxígeno provenientes del nitrato de TAAB de Cu (II) además Carbono y Nitrógeno provenientes de la piperazina, confirmando

la presencia de material molecular.

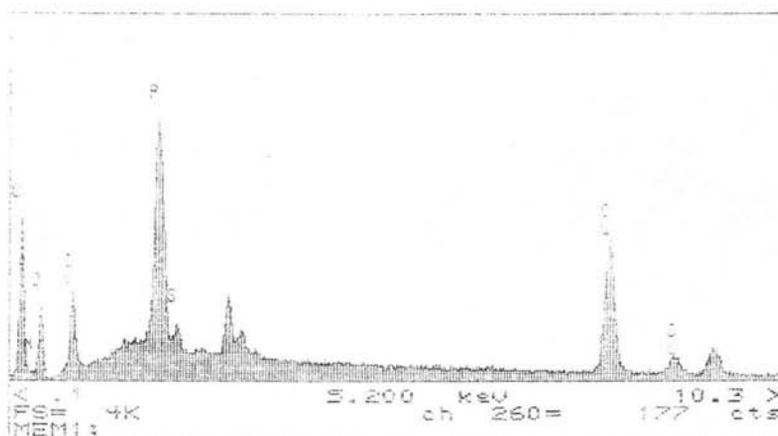


Figura 4. 28 EDS de la celda 9

Las Figuras 4.29 y 4.30 corresponden al material Rx1 obtenido a partir del nitrato de TAAB de Cu (II) y la n-Butilamina, presenta granos de forma regular con superficie aparentemente lisa pero con algunos bordes irregulares, esto a una ampliación de 1500 aumentos. En este material se realizó el análisis de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) en el que se espera la presencia de los elementos que conforman los grupos funcionales presentes también en el análisis de Espectroscopia infrarroja.

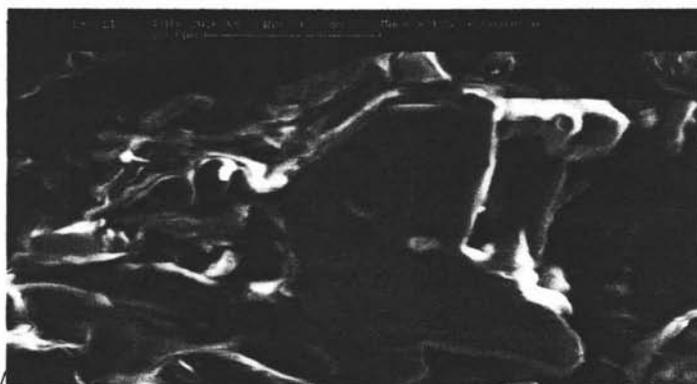


Figura 4. 29 MEB del Material obtenido en la Reacción Rx1 a 1500 aumentos



Figura 4.30 MEB del Material obtenido en la Reacción Rx1 a 1500 aumentos

Como resultado del EDS la Figura 4.31, muestra la presencia de Carbono y Nitrógeno provenientes la n-Butilamina y Oxígeno y Cobre provenientes del nitrato de TAAB de Cu (II). Con lo que se corrobora la formación de materiales moleculares nuevos a partir de las especies dadoras y aceptoras.

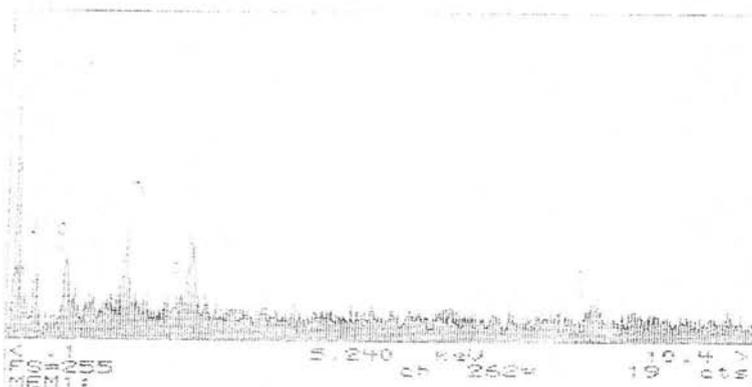


Figura 4.31 EDS de la reacción Rx1

De la reacción Rx2 no se logró tomar microfotografías para conocer la morfología del material ya que el producto de la reacción no se prestaba para hacer este tipo de estudio su consistencia

(chiclosa) no cambio cuando se trato de secar. Debido también a estas circunstancias no se tiene el análisis cualitativo (EDS).

En el caso de la reacción Rx3 que se muestra en la figura 4. 32 se observa una superficie rugosa con bodes irregulares y aglomerados, lo anterior a 2000 aumentos.

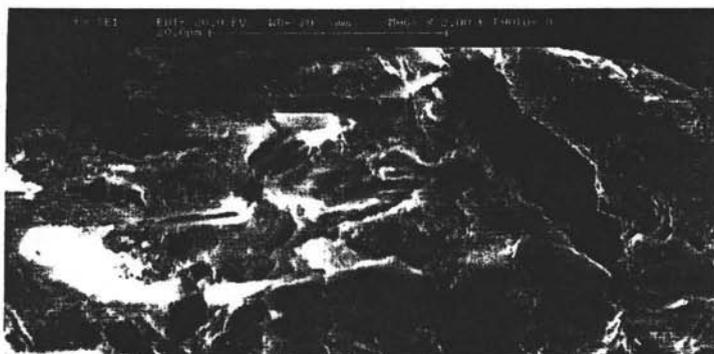


Figura 4.32 MEB del Material obtenido en la Rx3 a 2000 aumentos

En la Figura 4.33 se muestra también producto de la reacción Rx3, donde se observa una superficie rugosa con bordes en centro irregulares fragmentados a 2000 aumentos. Se espera confirmar a partir de EDS, la presencia de los elementos que conforman los grupos funcionales de la materia prima.



Figura 4.33 MEB del Material obtenido en la Rx3 a 2000 aumentos

El EDS de la Figura 4.34 nos muestra la presencia de Nitrógeno y Carbono provenientes de la piperazina y la presencia del Oxígeno y Cobre en diversas formas, ambos provienen del nitrato de TAAB de Cu (II), con lo que se confirma la presencia de nuevos materiales moleculares.

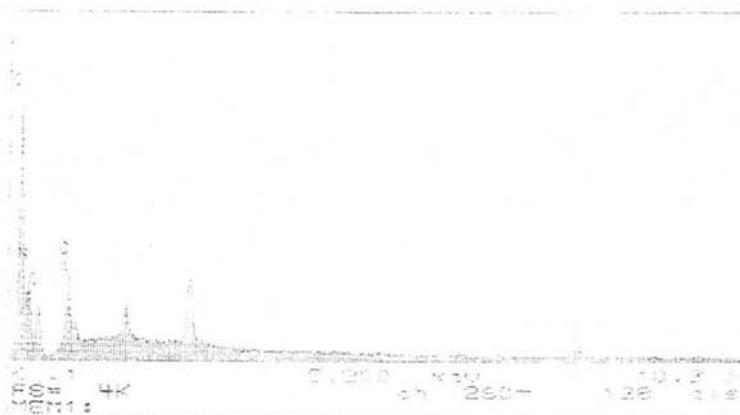


Figura 4.34 EDS de la Reacción Rx3

En la figura 4.35 se observan granos de figuras regulares homogéneas, de distintos tamaños, formas y translúcidos sobre una superficie regular y lisa a 2000 aumentos.



Figura 4.35 Material obtenido en la reacción Rx4 a 2000 aumentos

De la misma reacción se obtiene la Figura 4.36 en ella se observan superficies lisas con bordes

irregulares sobre los cuales se observan granos de varios tamaños y formas y placas de formas variadas del mismo material, algunos de ellos formando pequeños conjuntos.



Figura 4.36 Material obtenido de la reacción Rx4 a 2000 aumentos

En este compuesto se realizó también el análisis de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) con lo que se espera observar la presencia de los elementos que conforman los grupos funcionales presentes en el análisis de Espectroscopia infrarroja.

Como resultado del EDS es la Figura 4.37, se muestra en su composición la presencia del Nitrógeno y Carbono que proviene de la Piperidina, el Oxígeno y el Cobre que provienen del nitrato de TAAB de Cu.

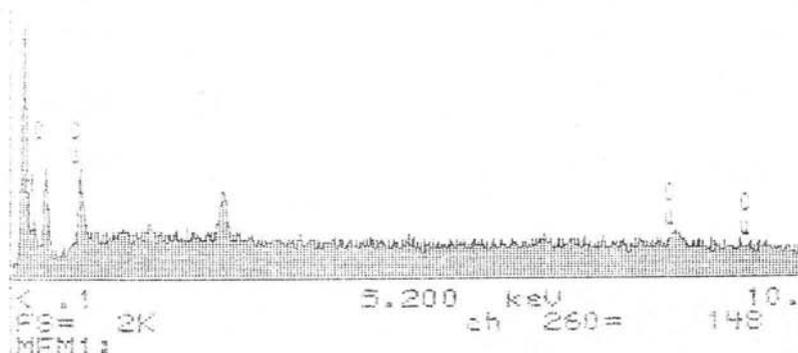


Figura 4.37 EDS de la reacción Rx4

De la reacción Rx5 no se logro obtener microfotografías del material por MEB para conocer su morfología, debido a que el producto de la reacción no se prestaba para este tipo de estudios por su consistencia, al tratar de eliminar la humedad, el material permanecía pastoso debido también a esto, no se realizó el análisis EDS.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

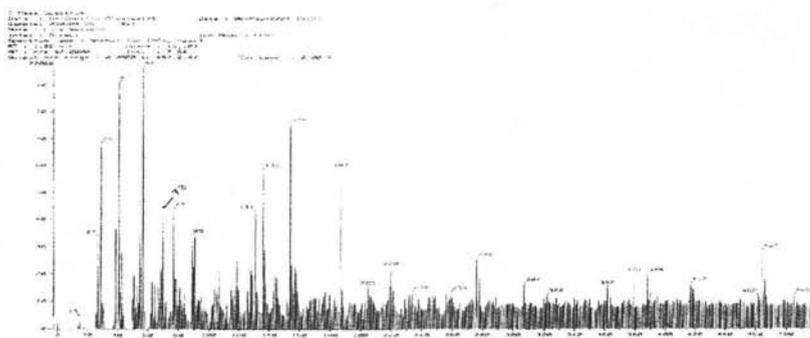
Esta prueba se llevó a cabo en un espectrómetro de masas, Normal Ion [MF-Linear], aparato que convierte moléculas en iones, y que separa estos iones en función de su proporción de masa y carga, este es un aparato que se utiliza para identificar átomos e isótopos, así como determinar la composición química de una muestra.

El Espectrómetro de Masas, es un instrumento que crea iones con carga positiva a partir de una muestra y acelera los iones utilizando un campo electrostático. Un campo magnético desvía los iones en función de su masa, y chocan contra el detector aquéllos que tiene una masa determinada. Los iones de menor masa se desvían demasiado y no alcanzan el detector, mientras que los iones más pesados no se desvían lo suficiente. La intensidad del campo magnético varía lentamente, para que el detector pueda medir las proporciones relativas de todos los componentes de la muestra. El detector suele estar conectado a una computadora que procesa toda la información. Los espectrómetros de masas proporcionan un alto grado de resolución como ayuda a los análisis de mezclas complejas. El uso de espectrómetros en serie, proporciona una mayor precisión, para analizar cantidades muy pequeñas de compuestos con masas moleculares muy altas.

Reacción entre el Nitrato de TAAB de Cu y la n-Butilamina

Debido a que es muy largo el espectro se divide en tres partes como lo muestran los espectros de las figuras 4.38, 4.39 y 4.40. En ellos se indica la ubicación de la n-Butilamina, el Nitrato de TAAB de Cu y las posibles combinaciones 1:1, 1:2, y las no muy probables 1:3 y 1:4 respectivamente. Dentro de los materiales moleculares no es muy probable que se dé la presencia de varios compuestos, las combinaciones que se dan son hasta de dos moles.

Los resultados obtenidos para esta reacción son los siguientes: se encontró en el espectro de la figura 4.38 la presencia de la n-Butilamina cuyo peso molecular es de 73 g/mol, en el espectro de la figura 4.39 la presencia del Nitrato de TAAB de Cu con un peso molecular igual a 599.5 g/mol, además la combinación de ambas sustancias primero en una relación 1:1, es decir un mol del Nitrato de TAAB de Cu con un mol de n-Butilamina cuyo peso molecular es de 672.5g/mol y posteriormente en una relación 1:2, es decir una mol del Nitrato de TAAB de Cu con dos moles de n-Butilamina con un peso molecular de 745.5 g/mol espectro de la Figura 4.40. Aunque aparecen más combinaciones como son 1:3 (818.5 g/mol) y 1:4 (891g/mol) es casi imposible que se lleven a cabo



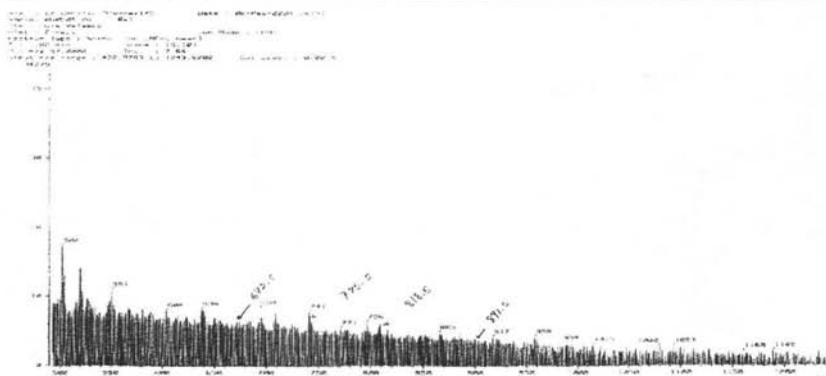
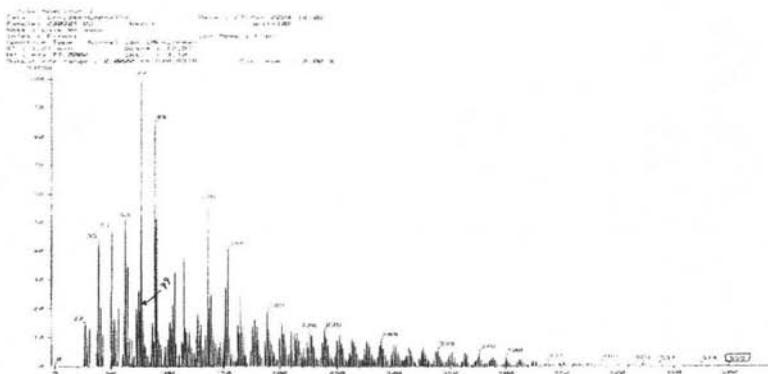


Figura 4.40 Espectrometría de masas del producto de la reacción del Nitrato de TAAB de Cu y la n-Butilamina

Reacción entre el Nitrato de TAAB de Cu y la Piridina

Para la reacción del Nitrato de TAAB de Cu y la piridina no hay posible combinación ya que no se encuentra en el espectro, solo se muestran las ubicaciones de los pesos moleculares de los dos reactivos primero de la Piridina y posteriormente del Nitrato de TAAB de Cu pero no se observa posibles combinaciones, esto se muestra en el espectro de la Figura 4.41.



Reacción entre el Nitrato de TAAB de Cu y la Piperazina

Los resultados obtenidos para esta reacción lo muestran, los dos espectros, siguientes: se encontró en el espectro de la figura 4.42 la presencia de la Piperazina cuyo peso molecular es de 80 g/mol, y en el espectro de la Figura 4.43 la presencia del Nitrato de TAAB de Cu con un peso molecular igual a 599.5 g/mol, también se observan en este espectro las combinaciones de ambas sustancias primero 1:1, es decir un mol de Nitrato de TAAB de Cu con un mol de Piperazina cuyo peso molecular es de 699.5g/mol y posteriormente 1:2, es decir una mol de Nitrato TAAB de Cu con dos moles de Piperazina con un peso molecular de 759.5 g/mol aunque aparecen más combinaciones como son 1:3 (839.5 g/mol): 1:4, y 1:5 es casi imposible que se lleven a cabo.

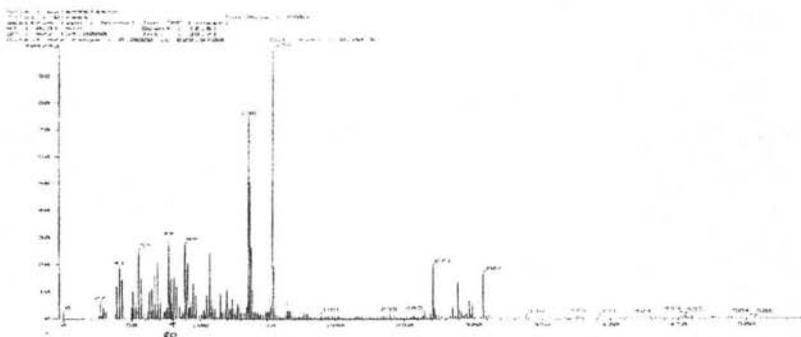


Figura 4.42 Espectrometría de masas del producto obtenido de la reacción del Nitrato de TAAB de Cu y la piperazina (Ubicación de la Piperazina)

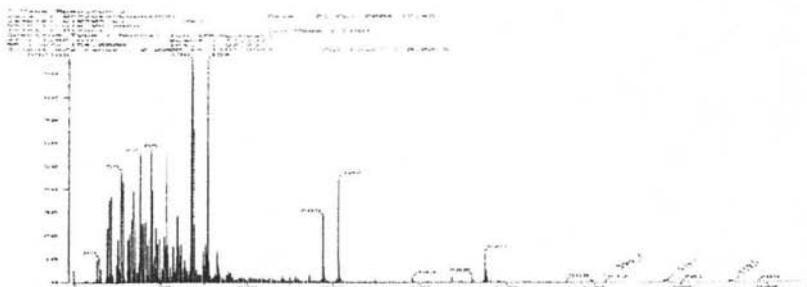


Figura 4.43 Espectrometría de masas del producto de la reacción entre el Nitrato de TAAB de Cu y la piperazina (Ubicación del TAAB Cu y las posibles combinaciones de estos reactivos)

Reacción entre el Nitrato de TAAB de Cu y la piperidina

Los resultados se muestran en los espectros 4.44 y 4.45. Se encontró en el primer espectro (4.44) la presencia de la piperidina cuyo peso molecular es de 85 g/mol, y en el espectro de la Figura 4.45 la presencia del Nitrato de TAAB de Cu con un peso molecular igual a 599.5 g/mol, y en este mismo espectro se encuentra la combinación de ambas sustancias 1:1, es decir un mol de Nitrato de TAAB de Cu con un mol de Piperidina cuyo peso molecular es de 684.5g/mol.

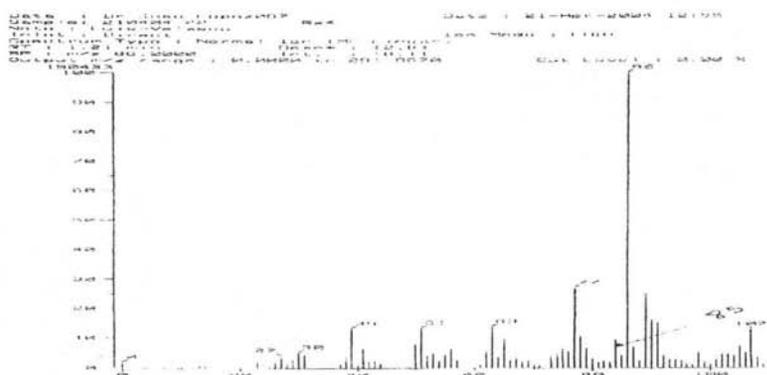


Figura 4.44 Espectrometría de masas del producto de la reacción del Nitrato de TAAB de Cu y la Piperidina

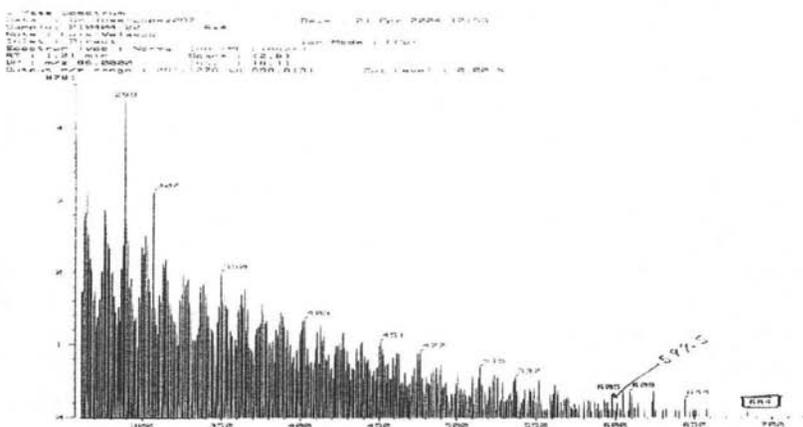


Figura 4.45 Espectrometría de masas de la reacción del Nitrato de TAAB de Cu y al piperidina

La Espectrometría de masas de la reacción Nitrato de TAAB de Cu y del 3 metil-piperidina no se llevo a cabo debido al estado (chiclosa) que presenta este producto.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES:

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

1.- De las cinco reacciones propuestas para electrosíntesis solo una de ellas de acuerdo a los estudios electroquímicos podía formar material molecular, el TAAB de Cu (II) y la piperazina, hecho que se confirmó con la experimentación, análisis y caracterización del material.

2.- A partir de los estudios electroquímicos, de las cinco reacciones propuestas para electrosíntesis cuatro de ellas no se debían llevar a cabo, hecho que se confirmó con la experimentación. Las reacciones son: TAAB de Cu (II) y n-butilamina, TAAB DE Cu (II) y la piperidina, TAAB de Cu (II) y el 3 metil-piperidina y TAAB de Cu (II) y piridina.

3.- Por síntesis química se obtiene material molecular en tres de las cinco reacciones TAAB Cu (II) y n-Butilamina, TAAB Cu (II) y Piperazina y TAAB Cu (II) y Piperidina.

TRABAJO A FUTURO

El trabajo a futuro que se propone, es primero, encontrar técnicas que proporcionen la ayuda para poder caracterizar y analizar material del tipo chicloso o pastoso ya que en este trabajo se obtuvieron por síntesis química dos productos que por su estado (chicloso) no fue posible, analizar ni saber mayor información sobre ellos.

Segundo se propone utilizar la electrosíntesis y buscar nuevos materiales moleculares a partir del TAAB de Ni (II), como aceptor ya que tiene un comportamiento similar al TAAB de Cu (II) utilizando los donadores del presente trabajo, para poder analizar los resultados, y con ello obtener mayor información sobre este tema.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Rovira Angulo Concepción. Conductores y superconductores Moleculares Cuaderno de apuntes 1998, Instituto de Ciencias y Materiales de Barcelona (CSIC) Campus Universitari, 08193 Bellaterra.
- 2.- Izaff, R., Pawalk, k., Bradshaw, J. Thermodynamic and Kinetic Data For Macrocycle Interaction With Cations and Anions. Chem. Rev., (1991), 91, 1721-2085
- 3.- Hünig, N. N´ - Dicyanoquinone Diimines (DCNOTs): Unique acceptors for conducting materials. J. Mater. Chem., (1995), 5, 14569 -1479.
- 4.- Garin Javier. Tetraiafulvalenos: diseño molecular y control de propiedades Cuaderno de apuntes 1998 Departamento de Química Orgánica (ICMA) Universidad de Zaragoza-CSIC 50009 Zaragoza.
- 5.- Sánchez Vergara, M.E. Estudio sobre las propiedades conductoras de complejos metálicos macrociclos, síntesis química y caracterización estructural mediciones en películas delgadas y en pastilla. Tesis de Doctorado, 1999, México.
- 6.- Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. J. Mater. Chem., (1995), 5, 1481 -1496.
- 7.- Simon, J. Tournillac F. Molecular Material II. Towards Electronics Finalities. New Journal of Chemistry, (1997), 11, 383 -399.
- 8.- Curtis, N. F. Macrocyclic Coordination Compounds Formed By Condensation of Metals-Amine Complex with Aliphatic Carbonyl Compounds Coord. Chem. Rev., (1968), 3, 3-47.

- 9.- Hawkinson, S., Fleischer, E.B. The Crystal Structures of High and Low-Spin Nickel (II) complexes containing the Macrocyclic Ligand Tetrabenzob[10,10]paraphenylene [1.5.9.13] tetrazacyclohexadecine. *Inorganic Chemistry*, (1969), 8, 2402-2410
- 10.-Simon J., Andre J.J., Molecular semiconductors. Photoelectrical Properties and Solar Cells. Springer Verlag, Berlin, (1985), 4-25.
- 11.-Silish, E A., Caper, V, Organic Molecular Crystals Interaction, Localization, and transport phenomena. American institute of physics Press, New York, (1994).
- 12.- Castro, M. Teoría de las Bandas. Cuadernos de Posgrado 26. Química Inorgánica V. Departamento de Química Inorgánica. Div. De Estudios de posgrado. Facultad de Química, UNAM, 1986
- 13.-Rolón Gonzalo. B. Síntesis y Caracterización Física y Química de Semiconductores derivados de complejos de coordinación y organometálicos. Tesis Doctoral. Instituto de Materiales, UNAM, (1996)
- 14.-Peierls, R.E. Quantum Theory of Solids Oxford, Clarendon Press, (1955), p 108
- 15.- H, Arnold, J. Recent developments in the chemistry of early transition metal porphyrin compounds *Coord. Chem. Rev.*(1995), 140, 137-168.
- 16.- Saito, G., Ferraris, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 26, 214.
- 17.- Josef Metz and Michael Hanack Synthesis, characterization, and conductivity of (μ -cyano) (phthalocyaninato) cobalto (III) *J. Am. chem. Soc.* 1983 105, 828-830 Contribución from the institut für Organische chemie 11 der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen 1, West Germany, received June 14, 1982.
- 18.-Cázares, A. Síntesis caracterización y evaluación de materiales moleculares conductores formados a partir de donadores orgánicos y contraiones inorgánicos. Tesis, UNAM, México 2004.

- 19.-Schindler, Siegfried; Szalda, David J. Syntheses, structures and properties of copper and nickel complexes of the macrocyclic ligand 5, 6, 11, 12, 17, 18, 23, 24 -octahydro-tetrabenzof [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraazacyclo-hexadine (H₈TAAB). Chemistry department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA. 1994
- 20.- Kumar, S. Malhotra, R., Dhindsa, K.S. Nucleophilic Addition Reactions involving the copper (II) complex of tetrabenzof [b,R,j,n] Tetraza-cyclohexadecine (2,3; 6,7; 10,11; 14,15-BZO₄) [16]Octane- 1.5.9.13-N₄) Polyhedron, (1992), 11, 1383-1385.
- 21.-Katovic, L. Taylor T., Busch, D. Nickel (II) and Copper (II) complexes containing new Monocyclic and Polycyclic ligands Derives from the Cyclotetrameric Schiff Base of O-Aminobenzaldehyde. *Inorganic Chemistry*, (1971), 3, 458-462.

