



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES CONDUCTORAS DE
COMPLEJOS METALICOS MACROCICLICOS. SINTESIS
QUIMICA Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL. MEDICIONES
EN PELICULA DELGADA Y EN PASTILLA

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)
P R E S E N T A
MARIA ELENA SANCHEZ VERGARA

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1999

273063

00585 3
25



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES CONDUCTORAS DE COMPLEJOS METÁLICOS MACROCICLICOS. SINTESIS QUIMICA Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL. MEDICIONES EN PELICULA DELGADA Y EN PASTILLA

TESIS
que presenta

María Elena Sánchez Vergara

**Para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas
(Química Inorgánica)**

México, D. F.

1999

Jurado Asignado

Dra. Lena Ruiz Azuara	Presidente
Dr. Vladimir Basiuk	Primer Vocal
Dr. José Manuel Saniger Blesa	Segundo Vocal
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón	Tercer Vocal
Dra. Martha E. Sosa Torres	Secretario
Dra. María Elena Villafuerte Castrejón	Primer Suplente
Dra. Silvia Castillo Blum	Segundo Suplente

La presente tesis se realizó en el Laboratorio 3 del Instituto de Química y en el laboratorio de Caracterización del grupo de Materiales y Dispositivos en película delgada, del Instituto de Investigación en Materiales, bajo la dirección y asesoría externa del Dr. Armando Ortiz Rebollo. Universidad Nacional Autónoma de México.



María Elena Sánchez Vergara
Sustentante



Dr. Jacobo Gómez Lara
Asesor

RESUMEN

Los sólidos moleculares, están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso, en una fase condensada. La microestructura de estos materiales resulta fundamental, dado que están formados generalmente por apilamientos regulares de moléculas, que pueden generar direcciones preferenciales para la conductividad; por esta situación, a menudo estos materiales son llamados sólidos casi unidimensionales.

El presente trabajo se refiere a la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades eléctricas y ópticas de metalomacrociclos poliméricos, los cuales son una clase de materiales moleculares que se piensa deben su conductividad; a la planaridad de los mismos, a la extensa deslocalización electrónica dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares principalmente.

Durante la primera parte del trabajo, se sintetizaron sólidos moleculares a partir de macrociclos tales como $[\text{Ni}(\text{TAAB})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{TAAB})](\text{NO}_3)_2$, DADMTANi y Ftalocianina de cobalto y de compuestos como la sal doble de potasio derivada del ácido antraflávido, la etilendiamina, la 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona. La caracterización de los compuestos se llevó a cabo por espectroscopía IR, UV-Vis, RMN, espectrometría de masas, análisis elemental, difracción de rayos X en polvo y en monocristal, susceptibilidad magnética y análisis termogravimétrico. La evaluación de la conductividad eléctrica y Energía de Activación, se realizó en base al estudio de la variación de corriente eléctrica con la temperatura, en pastilla y película delgada. Finalmente; por medio de Elipsometría y espectroscopía UV-Vis se establecieron los índices de refracción, Reflectancia, Coeficientes de Absorción y Energía de Activación óptica para los sólidos moleculares sintetizados.

Los sólidos moleculares, presentaron un comportamiento semiconductor ya que al incrementarse la temperatura en los mismos, se incrementa el flujo de corriente eléctrica transportada. Los valores de conductividad eléctrica a temperatura ambiente, se encuentra dentro del intervalo establecido para sólidos moleculares semiconductores (10^{-6} - $10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Por otro lado, debido a la reflectancia, estabilidad química y térmica y apariencia amorfa de las películas delgadas donde se evaluó la conductividad, se planteó la aplicación del modelo de Tauc para la evaluación de la Energía de Activación óptica. Los resultados obtenidos no se asemejan a las Energías de Activación obtenidas con la mediciones eléctricas, aunque la dependencia que presenta el coeficiente de absorción de estos compuestos, con respecto a la Energía del Fotón es similar al establecido por Tauc, en sus trabajos de silicio amorfo semiconductor. De lo anterior es posible establecer; que el modelo no explica completamente el comportamiento de los compuestos sintetizados.

SUMMARY

Molecular solids are constituted by molecular units individually synthesized, characterized and organized in a second step in a condensed phase. These materials' microstructure is fundamental, as they are formed generally in a molecular regular stacking, which can generate preferable directions for conductivity: these materials are often called low-dimension solids.

This report refers to the synthesis, characterization and evaluation of polymeric metallomacrocycles electric and optical properties, which are a kind of molecular materials thought that their conductivity is caused mainly by their planar extent electronic delocalization depending on orbital overlap extension among molecular units, electronic polarization and intramolecular and intermolecular vibrations.

During the first part of this work, we synthesized molecular solids from macrocycles such as [Ni(TAAB)](ClO₄)₂, [Cu(TAAB)](NO₃)₂, DADMTANi, and Phthalocyanine cobalt and bidentate ligands like potassium double salt derivated from anthraflavic acid, ethylenediamine, 1,4 – diaminobutane, 1,12–diaminododecane and 2,6–diaminoanthraquinone. These compounds' characterization was carried out by IR, UV – Vis, and RMN spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis, X-ray powder and monocrystal diffraction, magnetic susceptibility and thermogravimetric analysis. The electrical conductivity and Activation Energy, was determined based on measurements of electrical "current" vs temperature as pellets and thin films. Finally, we established the refraction and reflectancy indexes, and absorption coefficient and optical Activation Energy for the synthesized molecular solids, through Elypsometry and UV-Vis spectroscopy.

Molecular solids present semiconductor behavior as the electric charge transport flux raises with the temperature. Electrical conductivity at room temperature values, are in the semiconductivity of the molecular solids range (10^{-6} - $10^1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). On the other hand, due to reflectancy, chemical and thermal stability and amorphous appearance of thin films where conductivity was evaluated, the Tauc model was applied for optical Activation Energy evaluation. However, the obtained results do not look like the Activation Energies obtained by using electrical measurements, although the absorption coefficient dependency presented by these compounds, with respect to Photon Energy, is similar to the one established by Tauc, in his semiconductor amorphous silicon work. Then we can establish that this model doesn't explain satisfactorily the synthesized molecular solids semiconductivity behavior.

¿Qué importa la Muerte, si la Vida no es Vida?

¿Qué importa la Vida, si la Muerte es la Vida?

Santa Sabina

A mi señor Dios,
porque todo te lo debo.

A mi madre;
porque me acompañaste con todo lo que esto implica, hasta el final del camino y al final,
contra lo que merecía, seguías ahí.

A mi tío Carlitos,
por toda y tanta ayuda desinteresada.

A Liliana y a mi tío Oscar.

A *La Catrina*,
con la que quiero llegar pero que nunca se deja.

Muy especialmente y con todo mi amor, a mi madrinita Lupe;
por todo lo que me diste, que nunca supe agradecer y que solo pude valorar, cuando ya era
demasiado tarde.

Agradecimientos

Con todo mi respeto y admiración, agradezco sinceramente al Dr. Jacobo Gómez Lara tanto apoyo, dedicación y *aguante*. Agradezco que haya creído en mi y me haya dado la oportunidad de aprender a su lado. Pero sobre todo, le agradezco esa forma tan particularmente suya, de dirigir mi trabajo.

Al Dr. Armando Ortíz Rebollo, quién con toda la paciencia y conocimientos, me ayudó en todo lo concerniente a la medición de propiedades físicas y ópticas de mis compuestos.

A la Dra. Silvia Castillo Blum, a la Dra. Lena Ruíz Azuara y a la Dra. Martha Sosa, por su apoyo y sus valiosos consejos y enseñanzas, a lo largo de todo el presente trabajo.

A los ingenieros Martha Irene Gonzalez, Martha Camacho, Joselín Espitia, al Dr. Emanuel Moya y al Dr. Fidencio Tapia del ITESM, CCM, por apoyarme y ayudarme incondicionalmente. Al Ing. Carlos Enrique González, por el apoyo tan grande brindado a lo largo del presente trabajo.

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez, quién desinteresadamente, pero estrictamente, me introdujo y me ayudó en el maravilloso trabajo de laboratorio, que *a él le sale tan bien*.

Agradezco enormemente al Dr. Abel Moreno Cárcamo, toda su ayuda en cuanto a técnicas de cristalización. Gracias a su apoyo y conocimientos, me fue posible obtener monocristales de sólidos moleculares que llegué a pensar, *era imposible cristalizar*.

A quienes han sido parte muy importante de este trabajo. En el Instituto de Química: Rocío Patiño y Claudia Contreras con sus análisis espectroscópicos de IR y UV-Vis y sus grandiosas pláticas, Luis Velasco del laboratorio de masas, Rubén Toscano y Simón Hernández; con quienes padecí las tristezas de no obtener monocristales y las pocas alegrías de obtenerlos, agradezco también a Elena Vasiuk, a Wilbert en RMN a Alejandro en el taller de vidrio y a Rafael a quién me la pasaba molestando por mis reactivos.

En el Instituto de Materiales, agradezco la gran ayuda y enseñanzas brindadas por el Dr. Juan Carlos Alonso, por Carmen Vázquez en el laboratorio de TGA y por Lety Baños en Difracción de Rayos X en polvos; quién con una eficiencia y paciencia impresionantes, me ayudó hasta el último momento.

Al Instituto de Química y al Instituto de Materiales de la UNAM, al ITESM, CCM y a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (proyecto IN103893). A Conacyt por el apoyo brindado para mis estudios de posgrado (proyecto 25793E).

Finalmente y como una mención muy especial, agradezco a mis muy queridos amigos Oscar, Monica, Veronica, Juan, Graciela, Ricardo, Jorge, Martín y Domingo, el que me hayan; no sólo alegrado la existencia en el laboratorio, sino el que me hayan apoyado como sólo ustedes y yo sabemos.

INDICE GENERAL

TRABAJOS EN CONGRESOS Y PUBLICACIONES GENERADAS POR ESTA TESIS

NUMERACIÓN DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AGRADECIMIENTOS

CAPITULO I. ANTECEDENTES	1
Introducción	
Sólidos Moleculares	
Propiedades Generales de los Sólidos Moleculares	
Conductividad Eléctrica en Sólidos Moleculares	
Conductividad Eléctrica en Metalomacrociclos Poliméricos	
Objetivo General y Objetivos Específicos del Trabajo	
Planteamiento del problema	
CAPITULO II. COMPUESTOS $[M(TAAB)(H_2O)_2](C_{14}H_7O_4)_2$	18
Espectroscopía en el Infrarrojo	
Difracción de rayos X en monocristal	
Susceptibilidad Magnética	
Espectroscopía UV-Vis	
Análisis Termogravimétrico	
Difracción de rayos X en polvos	
CAPITULO III. COMPUESTOS $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$	37
Espectroscopía en el Infrarrojo	
Espectrometría de masas	
Resonancia Magnética Nuclear	
Susceptibilidad Magnética	
Espectroscopía UV-Vis	
Análisis Termogravimétrico	
Difracción de rayos X en polvos	
CAPITULO IV. COMPUESTOS $[Ni(C_{17}H_{25}N_4OL)](PF_6)_2$	54
Espectroscopía en el Infrarrojo	
Espectrometría de masas	
Susceptibilidad Magnética	
Espectroscopía UV-Vis	
Análisis Termogravimétrico	
Difracción de rayos X en polvos	

CAPITULO V. COMPUESTOS $\text{PtCo}(\text{CN})\text{L}$	65
Espectroscopía en el Infrarrojo	
Espectrometría de masas	
Resonancia Magnética Nuclear	
Susceptibilidad Magnética	
Espectroscopía UV-Vis	
Análisis Termogravimétrico	
Difracción de rayos X en polvos	
CAPITULO VI. PROPIEDADES ELÉCTRICAS	79
Evaluación de Conductividad en Pastilla	
Evaluación de Conductividad en Película Delgada	
Caracterización Química y Estructural de Películas Delgadas	
Elipsometría	
Espectroscopía UV-Vis	
Discusión de Resultados	
CAPITULO VII. CONCLUSIONES	111
CAPITULO VIII. DESARROLLO EXPERIMENTAL	115
Introducción	
Preparación de Macrociclos	
Preparación de Sólidos Moleculares	
REFERENCIAS	132
APENDICE I. ACUPUNTURA EN GELES	143
APENDICE II. MEDICIONES ELÉCTRICAS	146
APENDICE III. PROPIEDADES ÓPTICAS	151

TRABAJOS EN CONGRESOS Y PUBLICACIONES GENERADAS

CONGRESOS.

- 1.- The 32nd International Conference on Coordination Chemistry. Santiago, Chile. August 24 to 29, 1997. *Synthesis and Molecular and Crystalline structure of [tetrabenzo (b,f,j,n) (1,5,9,13) tetraaza cyclohexadeca 1,5,9,13] Copper (II) Anthraflavate*. Sánchez, M.E., Gómez-Lara, J.
- 2.- XXXIII International Conference on Coordination Chemistry. Florence, Italy. August 30-September 4, 1998. *Synthesis of new Ni(II) Aminobidentate derivatives of o-aminobenzaldehyde complexes*. Sánchez, M. E., Gómez-Lara J.
- 3.- XXIII Congreso Latinoamericano de Química. San Juan, Puerto Rico. 26 - 31 de julio de 1998. *Síntesis de nuevos complejos aminobidentados de cobre (II) derivados del o-aminobenzaldehído*. Sánchez, M.E., Gómez-Lara, J.
- 4.- The Fifth Chemical Congress of North America. Cancún, Quintana Roo, México. November 11-15, 1997. *Hydrogen bonded tapes based on Anthraflavates*. Jacobo Gómez-Lara, M.E. Sánchez.

PUBLICACIÓN

- 1.-M.E. Sánchez Vergara, J. Gómez Lara, R.A.Toscano, S. Hernández Ortega. Diaqua tetrabenzo (b,f,j,n) {1,5,9,13} tetraaza cyclohexadecine copper (II) and nickel (II) bisanthraflavates: crystal and molecular structure. *Journal of Chemical Crystallography*, (1998), Vol.28, No.11, 828-834

NUMERACIÓN DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

MATERIA PRIMA

- [NiTAAB(H₂O)₂](ClO₄)₂. Perclorato de [tetrabenzó (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraazaciclohexadeca] níquel (II)
[CuTAAB(H₂O)₂](NO₃)₂. Nitrato de [tetrabenzó (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraazaciclohexadeca] cobre (II)
NaFtCo(CN)₂. Diciano sodio (ftalocianinato) cobalto (III)
DADMTANi. 6,13 diacetil-5,14-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,6,11,13- tetraeno-níquel (II)

COMPUESTOS SINTETIZADOS

- 1a. [Ni(TAAB)(H₂O)₂](C₁₄H₇O₄)₂
1b. [Cu(TAAB)(H₂O)₂](C₁₄H₇O₄)₂
- 2a. [Ni((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₂NH₂)](ClO₄)
2b. [Ni((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₄NH₂)](ClO₄)
2c. [Ni((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₁₂NH₂)](ClO₄)
2d. [Ni((TAAB)(H₂O)₂(C₁₄H₁₀N₂O₂)₂)]
- 3a. [Cu((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₂NH₂)](NO₃)
3b. [Cu((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₄NH₂)](NO₃)
3c. [Cu((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₁₂NH₂)](NO₃)
3d. [Cu((TAAB)(H₂O)₂(C₁₄H₁₀N₂O₂)₂)]
- 4a. [Ni(C₁₇H₂₅N₄ONH(CH₂)₂NH₂)](PF₆)₂
4b. [Ni(C₁₇H₂₅N₄ONH(CH₂)₄NH₂)](PF₆)₂
4c. [Ni(C₁₇H₂₅N₄ONH(CH₂)₁₂NH₂)](PF₆)₂
4d. [Ni(C₁₇H₂₅N₄O(C₁₄H₁₀N₂O₂))](PF₆)₂
- 5a. (FtCo)(C₂H₈N₂)CN
5b. (FtCo)(C₄H₁₂N₂)CN
5c. (FtCo)(C₁₂H₂₈N₂)CN
5d. (FtCo)(C₁₄H₁₀N₂O₂)CN

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Ft = Ftalocianina

FAB = Bombardeo de átomos rápidos

HOMO = Orbital ocupado de mayor energía

I = corriente eléctrica

IR = Infrarrojo

K = constante de Boltzmann = $1.38062 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$

L = ligante

LUMO = Orbital desocupado de menor energía

MB = magnetones de Bohr

ppm = partes por millón

T = temperatura

1D = una dimensión

3D = tridimensional

ρ = densidad

ν = vibración de elongación

α = coeficiente de absorción

μ_{eff} = momento magnético

δ = desplazamiento químico

CAPITULO I

ANTECEDENTES

INTRODUCCIÓN

En los pasados 25 años, ha habido una considerable cantidad de esfuerzos dedicados a encontrar nuevos materiales para electrónica u optoelectrónica; al inicio de estos estudios, sólo se exploró el campo de materiales inorgánicos, mientras que los derivados orgánicos, metal-orgánicos y organometálicos fueron casi ignorados, sin embargo, las potencialidades de estos últimos progresivamente se volvieron evidentes, cuando en publicaciones de 1972, Wold y colaboradores¹ reportaron que la sal, cloruro de tetratiofuvaleno (TTF) era un conductor a temperaturas relativamente bajas entre 50 y 60°K (fig. 1). Por otro lado; Cowan y colaboradores² a su vez, describieron a la sal de transferencia de carga tetratiofuvaleno-tetraciano- π -quinodimetano (TTF-TCNQ), como el primer metal orgánico verdadero (fig. 2) ya que su conductividad se aproxima a la del cobre a temperatura ambiente; en primera instancia pensaron que el estado de alta conductividad, era señal de un efecto de superconductividad en el compuesto, lo que no resultó cierto³. Sin embargo, lo que se encontró, fue una anisotropía en el material, que permitía que su conductividad eléctrica fuera 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 conducción. Los estudios realizados, para encontrar un superconductor orgánico de Cowan y colaboradores, ayudaron enormemente a Bechgaard y colaboradores¹ en la síntesis de la sal, hexafluorofosfato de tetrametiltetraseleno fulvaleno (TMTSF) (fig. 3) conocida como el primer superconductor orgánico.

TTF

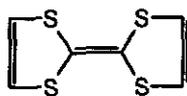


Figura 1

TTF-TCNQ

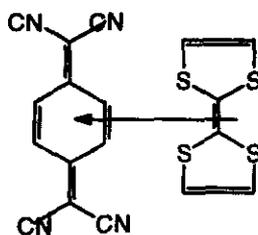
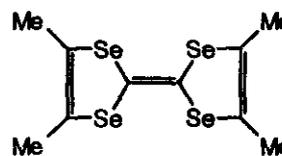


Figura 2

TMTSF

Figura 3



En la actualidad se ha generado un creciente interés por materiales de este tipo, debido a que exhiben propiedades eléctricas diversas, tales como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores³ y pueden además; ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos entre otras cosas⁴.

SÓLIDOS MOLECULARES

Los sólidos o materiales moleculares, están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso, en una fase condensada⁵, estas moléculas orgánicas en fase sólida condensada, difieren considerablemente en sus propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas, de los sólidos convencionales como cristales covalentes o iónicos, debido principalmente, a fuerzas débiles de interacción intermolecular del tipo van der Waals, con energía de enlace considerablemente más baja, que la de los enlaces covalentes o iónicos en cristales atómicos⁸². El sólido molecular está formado por condensación y organización de unidades moleculares que pueden ser especies orgánicas, organometálicas o metal-orgánicas y que posteriormente; son individualmente caracterizadas en sus propiedades como: naturaleza química, potenciales redox, orbitales más altos ocupados y más bajos desocupados (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: de aquí la importancia de su caracterización. Actualmente, se pueden distinguir tres formas en el estado Sólido Molecular⁵:

- Monocristales, donde existe un alineamiento periódico 3D (en tres direcciones) de los átomos, iones ó moléculas que integran el material.
- Materiales policristalinos, constituidos por pequeños monocristales aleatoriamente orientados entre sí.
- Materiales amorfos, donde solamente se presentan correlaciones de corto alcance entre la posición de los constituyentes del material.

La microestructura de estos materiales resulta fundamental, dado que están formados generalmente por apilamientos regulares de moléculas, que como encontraran Cowan y colaboradores², pueden generar direcciones preferenciales para la conductividad (aunque en los materiales amorfos no hay cambios significativos en sus propiedades eléctricas, con respecto a los otros dos tipos de materiales moleculares); por esta situación a menudo, estos materiales son llamados sólidos casi unidimensionales o materiales de cadenas lineales de baja dimensión. Hasta la fecha, existen tres grupos de materiales moleculares con propiedades conductoras que son: los polímeros orgánicos covalentes^{5,83}, los complejos de transferencia de carga (TC)² y los metalomacrocielos poliméricos²³. Los polímeros orgánicos covalentes se clasifican a su vez en básicamente dos tipos: los polímeros conductores, que son simplemente una mezcla física de un polímero no conductor con un material conductor como algún metal o carbón en polvo^{17,90} y los polímeros intrínsecamente conductores que deben su conductividad, a un sistema π -conjugado, formado por enlaces dobles y sencillos alternados, que generan una pequeña brecha de energía la cual, promueve la aparición de propiedades semiconductoras y metálicas que además, pueden ser mejoradas con la introducción de donantes tanto del tipo n como del tipo p^{18,19}.

Por otro lado, en los llamados complejos de transferencia de carga, formados por una especie electrodonadora y moléculasceptoras, la interacción molecular se manifiesta, vía transferencia parcial de carga del donador a las moléculasceptoras²⁰ generando de esta manera la conductividad. Sin embargo, a causa de la naturaleza constitucional de estos materiales, en ocasiones no se consideran como materiales moleculares, ya que están formados por la “mezcla” de dos ó más componentes⁴.

Finalmente, los metalomacrocielos poliméricos se piensa deben su conductividad, a la extensa deslocalización de electrones dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares, a la planaridad de los mismos, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares principalmente⁴. Para generar estos últimos materiales, existen algunos macrocielos que han servido durante las dos últimas décadas, como “compuestos modelo”⁷, tal es el caso de las ftalocianinas; los complejos ciclotetraméricos de base Schiff-metal (II); referidos como M(TAAB)²⁺: análogos sintéticos de la porfirina^{8,25} y complejos de tipo Jäger^{9,79}; esto es debido al hecho de que entre otras cosas, los investigadores tienen a su disposición, información detallada acerca de su estructura molecular y cristalina, así como de algunos datos reportados sobre propiedades ópticas y electrónicas^{10,87,88}; dicho conocimiento es una condición indispensable para estudios exitosos de procesos de transferencia de carga en el material.

Las ftalocianinas presentan similitudes notables con las porfirinas; poseen la estructura característica de las porfirinas⁷⁸ y a veces son llamadas tetrabenzotetraamino porfirinas. La molécula de la ftalocianina (fig. 4) forma un macrociclo prácticamente plano, con un sistema de 42 electrones π conjugados. La presencia del gran sistema π -electrón cíclico policonjugado, determina las propiedades notables ópticas, eléctricas y fotofísicas de las ftalocianinas; haciendo esto por décadas, objeto de activa e intensa búsqueda de aplicaciones¹¹. Además de la ftalocianina libre (H_2Ft), se conocen mas de 70 de sus derivados metálicos. Las metaloftalocianinas con metal (MFt) en el centro del ligante, poseen simetría molecular D_{4h} ^{85,86}; para la mayor parte de MFt, el anillo macrocíclico es prácticamente plano (con una desviación de la forma plana de no más de 0.3 \AA)⁷; por otro lado, poseen estabilidad térmica notable, ya que son estables hasta 400 y 500°C , demuestran una variedad de rasgos estructurales¹²; incluyendo polimorfismo y un amplia variedad de propiedades ópticas, eléctricas y fotofísicas además de otras propiedades interesantes⁷⁶.

FTALOCIANINA METÁLICA

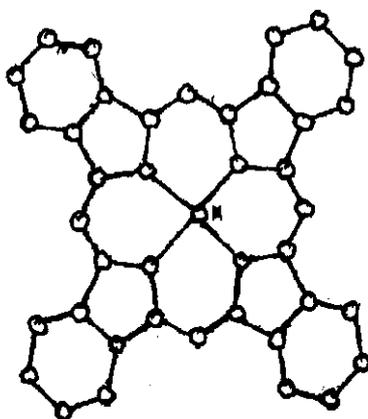
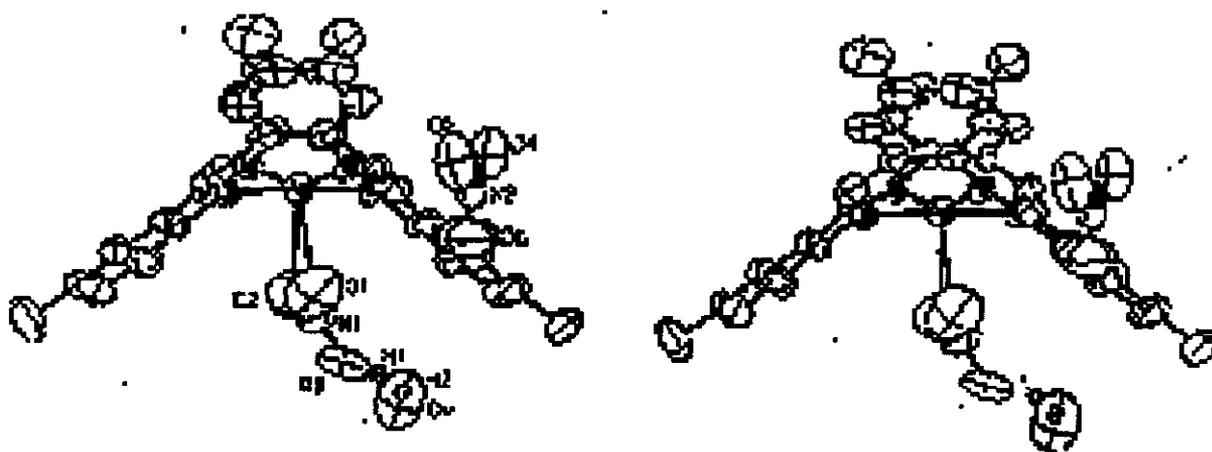


Figura 4

A la fecha, el macrociclo ftalocianina, ha recibido la mayor atención, dado que bajo condiciones óptimas, dichas unidades son precursoras para una clase de "metales moleculares"^{13,89}. Los sistemas que han sido estudiados incluyen metales del grupo IVA (Si, Ge, Sn), metales del grupo IIIA (Al, Ga), y metales de transición (Fe, Co, Cr, Ni, Mn) principalmente.

Los complejos macrocíclicos ciclotetraméricos de 16 miembros $M(\text{TAAB})^{2+}$, poseen una estructura electrónica deslocalizada¹⁴. 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 de forma de "silla de caballo", descrita matemáticamente como una paraboloides hiperbólica¹⁵ (fig. 5). Estos complejos se forman por la autocondensación del o-aminobenzaldehído^{26,27}, en presencia de iones metálicos de transición como Ni(II), Co(II) y Cu(II) que tienen la habilidad de actuar como plantillas¹⁶, para aislar ligantes macrocíclicos. En estudios generados por Melson y Busch⁴⁶ acerca de las propiedades de estos compuestos, se ha encontrado que son altamente estables a temperatura ambiente; pero dependiendo del anión con que se enlacen, será la propiedad espectral y magnética que presenten⁹³. Por ejemplo, en los compuestos $\text{Ni}(\text{TAAB})\text{X}_2$ se encontró que cuando X^- es ClO_4^- o BF_4^- , se presenta una geometría plana cuadrada del níquel; mientras que cuando X^- es NO_3^- o Γ , los compuestos tienen una geometría tetragonal. La incorporación de grupos sustituyentes en el ligante macrocíclico, es de considerable interés, a causa de la posibilidad de usar dichos sistemas en el área de conductividad eléctrica.



$\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{NO}_3)_2$

Figura 5

Por último, los compuestos tipo Jäger como el [6,13 - Diacetil - 5,14, dimetil - 1,4,8,11 Tetraaza ciclotetradeca - 4,6,11,13 Tetraenato] Ni(II) (figura 6), donde se presenta una estructura con el ion níquel en un ambiente de cuadro plano⁷⁴, forman complejos estables tanto en ausencia del ion metálico como con el mismo. Los compuestos de Jäger son compuestos con alta transferencia de carga que presentan propiedades interesantes de tipo óptico y electrónico⁷⁶.

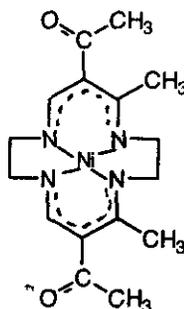
**COMPLEJO TIPO JÄGER**

Figura 6

PROPIEDADES GENERALES DE LOS SÓLIDOS MOLECULARES

Las ftalocianinas, los complejos ciclotetraméricos $M(\text{TAAB})^{2+}$ y los complejos de Jäger, entre otros, son macrociclos que como se mencionó anteriormente, pueden generar sólidos moleculares con propiedades cualitativamente nuevas, que dependen en cierta medida, de las propiedades presentes en las unidades, por ejemplo: la polarización electrónica⁷⁵. Como la energía de la red cristalina es relativamente baja en los sólidos moleculares, se presentan en los mismos; bajas temperaturas de fusión y sublimación, baja resistencia y alta compresibilidad⁷. La simetría de los sólidos moleculares es determinada, por la asimetría 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, siendo ésta considerada, como se mencionó anteriormente, uno de los rasgos más importantes de los mismos. Debido a la anisotropía de la red, es que se presenta anisotropía correspondiente en las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas de los sólidos moleculares, generando que dichos sistemas, tengan un gran impacto en el futuro desarrollo de conductores moleculares principalmente.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SÓLIDOS MOLECULARES

El transporte de cargas eléctricas en un material inorgánico, depende del número de electrones libres o vacancias (portadores de carga) y su velocidad²⁰. La ecuación de conductancia es la forma más simple de expresar una relación entre estas cantidades:

$$\sigma = Ze\eta\mu \quad (1)$$

donde: σ es la conductividad 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 por otro lado es proporcional a la concentración de portadores de carga y a su velocidad por unidad de campo. Cuando está presente más de un tipo de portador de carga, la conductividad total es la suma de las contribuciones respectivas. En términos químicos, la transferencia de carga en un material involucra dos factores: la creación de cargas libres y su habilidad para emigrar.



Por otro lado, los cristales moleculares orgánicos poseen una complicada organización estructural, comparados con los inorgánicos covalentes o iónicos. En los cristales moleculares orgánicos, emergen tres niveles de organización estructural: estructura electrónica, nuclear intramolecular y nuclear intermolecular. La estructura electrónica en los cristales moleculares está 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. La complejidad de la organización estructural de los cristales moleculares, determina la naturaleza de los procesos electrónicos en estos sólidos orgánicos⁷.

El dominio de las propiedades moleculares sobre las cristalinas, causado por la débil interacción intermolecular del tipo van der Waals, lleva a una marcada tendencia de localización de portadores de carga y excitones en moléculas individuales del cristal. En materiales amorfos, la localización de portadores de carga, se origina por el desorden de los mismos. Debido a lo anterior, se presentan en

estos sólidos moleculares cristalinos o amorfos, propiedades como la polarización electrónica de subsistemas de la red, por transportadores de carga y excitones, creándose casi-partículas del tipo polarón. Los efectos de localización manifiestan en sí mismos, propiedades de transporte en casi-partículas polarónicas de los cristales moleculares, especialmente en la región de mayor temperatura, así, las movilidades de los portadores de carga μ , son bajas a temperatura ambiente. Por lo anterior, en los cristales moleculares orgánicos, no es posible el estudio de propiedades eléctricas y conductoras en base únicamente, al modelo convencional de bandas de energía y debe utilizarse alguna clase de aproximación del modelo de "hopping". La tabla 1 muestra una comparación entre los cristales moleculares y los atómicos.

Tabla 1. Diferencias entre cristales moleculares 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 como casi-partículas moleculares de tipo Frenkel	8.-Los excitones como casi-partículas de tipo Wannier.
9.-Temperaturas de fusión y sublimación bajas, resistencia mecánica baja, alta compresibilidad.	9.-Temperaturas de fusión y sublimación elevadas, alta resistencia mecánica, baja compresibilidad.

La conductividad define las fronteras entre conductores, semiconductores y aislantes (fig 7).

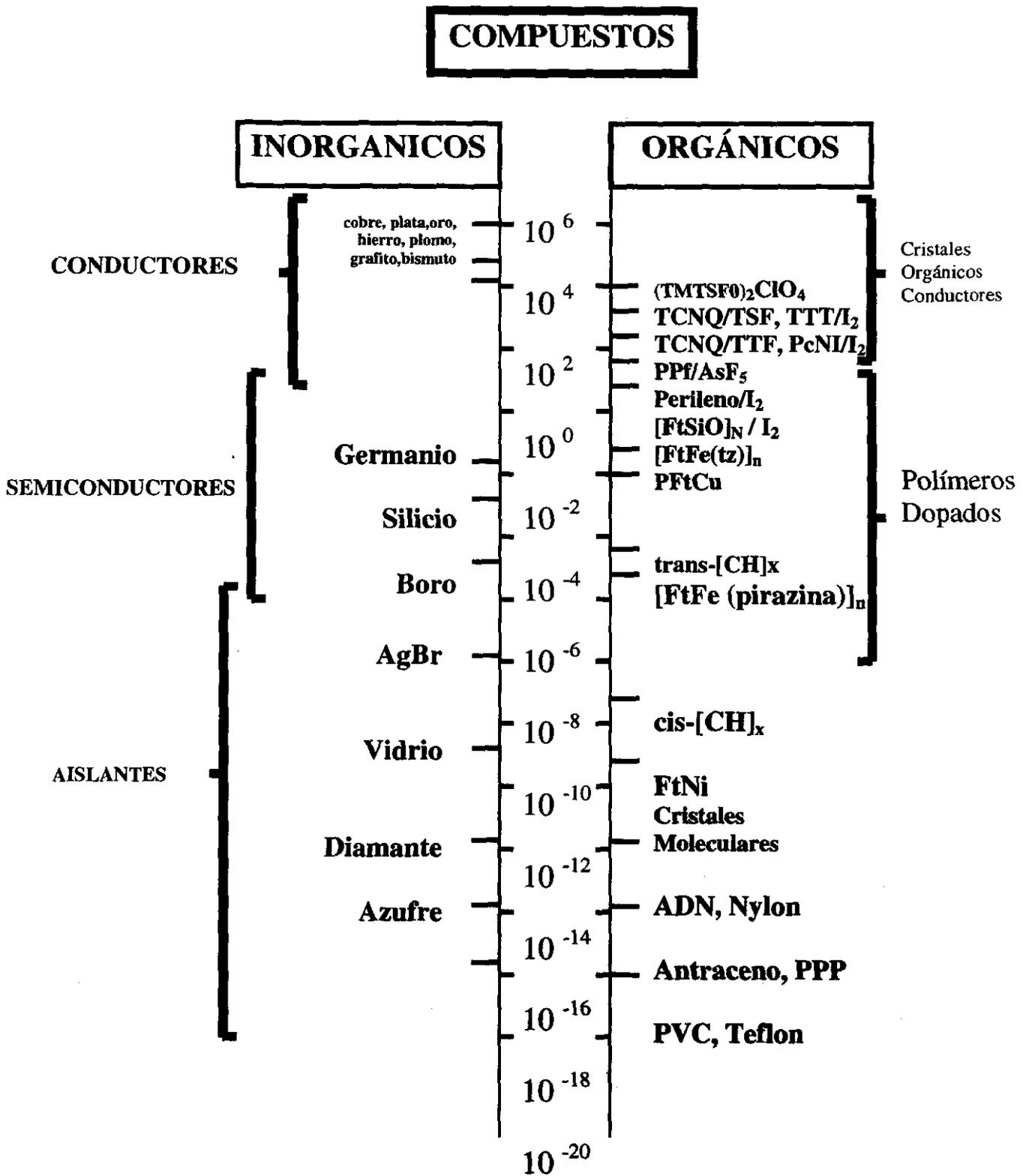


Figura 7. Intervalo de conductividad en diferente tipo de materiales

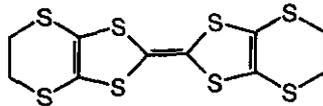
Los compuestos inorgánicos abarcan la escala entera. Los derivados orgánicos no impurificados por el contrario, forman ya sea conductores o aislantes. Un semiconductor queda generalmente definido en términos de su conductividad que debe estar en el intervalo de 10^{-6} - $10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ además de su dependencia con la temperatura, con la luz y contenido y tipo de impurezas. En el caso de materiales inorgánicos estándar, este criterio lleva a una familia bastante homogénea con propiedades comunes⁴, pero para los materiales moleculares semiconductores, se hace necesario establecer además, ciertas características estructurales y electrónicas necesarias en dichos materiales semiconductores como son:

- 1.-estructura o apilamiento 1D
- 2.-estructura o apilamiento regular
- 3.-traslape de orbitales moleculares

Los semiconductores moleculares presentan la mayoría de las características anteriores, aunadas a un gran número de efectos como las repulsiones coulómbicas entre los electrones de una misma molécula o de moléculas vecinas, interacciones entre espines vecinos, polarizabilidad, tamaño, simetría o asimetría, naturaleza de los cationes y desorden cristalográfico, entre otros. La mayoría de los semiconductores moleculares encontrados hasta la fecha, están constituidos de alineamientos altamente ordenados de especies donadoras yceptoras, una o ambas, son radicales iónicos termodinámicamente estables⁶.

Los materiales pueden ser conductores de cadena sencilla, como 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 los que ambos componentes son especies químicas de cadena abierta. La presencia de un orbital molecular extendido a través del arreglo cristalino, provee un mecanismo para la deslocalización de electrones; una banda de conducción ancha, dependiente de las interacciones entre orbitales moleculares de moléculas vecinas, además de una banda de valencia parcialmente llena, son necesarias para una alta conductividad. La planaridad (o casi planaridad), es en general, un requisito para la alta estabilidad química del radical iónico mencionado anteriormente y para la eficiente deslocalización intermolecular de los transportadores de carga, la formación de apilamientos de estos iones planos en la red cristalina, con distancias cortas interplanares, significa que la mayoría de los conductores orgánicos son materiales altamente anisotrópicos, de aquí que sean llamados "metales unidimensionales" y sus

propiedades de transporte sean explicadas por modelos físicos de una dimensión, aunque actualmente también es posible incrementar la dimensionalidad en estos materiales, como en la mayoría de las sales metálicas de bietilenditio-tetratiófulvaleno⁶ (BEDT-TTF) (fig. 8).



BEDT-TTF

Figura 8

Por otro lado, para los semiconductores inorgánicos, la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, debido a la generación térmica de pares electrón-vacancia; esto produce un aumento en la densidad de los portadores libres de carga que se refleja, como un aumento en la conductividad eléctrica^{3,21}. La semiconductividad en los sólidos moleculares varía con la temperatura, en forma semejante a la de los materiales inorgánicos²⁰, la siguiente ecuación fenomenológica es la que relaciona la dependencia de la conductividad con la temperatura para la mayoría de los materiales moleculares²⁰.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2KT) \quad (2)$$

donde ΔE es la energía de activación, T es la temperatura absoluta, K la constante de Boltzmann y σ_0 es la conductividad a temperatura ambiente. En base a este comportamiento los materiales se pueden agrupar en tres clases bien definidas³:

Clase 1. Materiales con conductividad eléctrica a temperatura ambiente entre valores de 1×10^{-6} y $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; lo que los caracteriza como semiconductores; la temperatura y la conductividad tienen un comportamiento directamente proporcional.

Clase 2. Materiales con conductividad eléctrica a temperatura ambiente de aproximadamente $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; en este caso, cuando la temperatura decrece, la conductividad aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo, a partir de este punto, la conductividad disminuye al disminuir también la temperatura, esto los caracteriza como metales semiconductores.

Clase 3. Materiales con conductividad eléctrica a temperatura ambiente entre $500-1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; aquí, conforme la temperatura decrece, la conductividad se incrementa 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 la misma manera que los materiales de la clase 2, siendo también caracterizados como metales semiconductores.

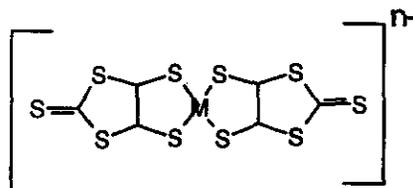
La dependencia de la conductividad con la temperatura de los materiales de la clase 1, se debe a que estas sustancias se comportan como semiconductores, en los cuales la energía térmica excita pares electrón-vacancia, activando la conducción. La conductividad es baja a bajas temperaturas, ya que existen pocos portadores de carga libres^{3,6}. Para explicar el comportamiento de los materiales de la clase 2, se postulan dos modelos: uno de ellos es el propuesto por Mott²², que explica la transición de fase electrónica de un estado metálico a alta temperatura, a un estado de semiconductor a baja temperatura. Dado que cada orbital puede mantener dos electrones con la misma energía, se tiene una repulsión electrostática entre el par de electrones que se encuentran en el mismo orbital, si la energía debida a esta repulsión es mayor que la correspondiente al ancho de la banda de energía en la que se mueven los electrones, entonces la banda se dividirá en dos partes; la inferior se llenará cuando cada orbital esté ocupado por un único electrón. Para adicionar un segundo electrón a cada orbital, se requiere de una mayor energía que supere la repulsión, es decir, habrá una brecha entre ambas mitades de la banda de energía original. Cuando la banda se divide en dos partes presenta la mitad inferior completamente llena y la mitad superior vacía, por lo cual, el material se comportará como un semiconductor; mostrando la característica de disminución en la conductividad cuando la temperatura decrece.

El segundo modelo de transición de fase electrónica para explicar el comportamiento de los materiales de la clase 2, sugiere que cualquier conductor unidimensional es susceptible de una inestabilidad que altera la periodicidad de la red cristalina. Lo anterior, conocido como el teorema de Peierls²⁴, indica que esta distorsión en la red, produce un material aislante o semiconductor, con el nivel de Fermi dentro de la brecha de energía. En el caso más simple, en el que una banda esté llena hasta la mitad, las unidades de la cadena se agrupan en pares, creando espacios anchos y estrechos entre las unidades; la distorsión resultante introduce una brecha entre los niveles ocupados más altos, convirtiendo al metal en semiconductor. La distorsión generará esfuerzos en la red incrementando su energía, por lo cual, la transición de Peierls toma lugar solamente si la energía del electrón se reduce lo suficiente, para compensar el incremento en la energía debido a la deformación de la red y esto se experimenta sólo a bajas temperaturas. Finalmente, para los

materiales de la clase 3, se han establecido varios modelos que explican su comportamiento, siendo de la misma manera que en los materiales de la clase 2, las transiciones de Peierls las más aceptadas.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN METALOMACROCICLOS POLIMÉRICOS

De entre los metalomacrociclos que actualmente se han estudiado como posibles conductores unidimensionales, se tienen sistemas halogenados de cadenas lineales con níquel, complejos de paladio con ligantes de glioxima, complejos de níquel, paladio y cobre de ligantes de tetraazanuleno, ftalocianinas y porfirinas parcialmente oxidadas²⁸ con yodo y en todos estos compuestos, a excepción de la ftalocianina de níquel (I), se encontraron características de semiconductividad. También han sido reportados como semiconductores; compuestos donador-aceptor con tetraazanuleno de níquel como molécula donadora²⁹, aunque el primer semiconductor molecular conocido, es la diftalocianina de lutecio (Ft₂Lu)⁴. Además de este primer semiconductor molecular, muchos complejos metálicos de cis-1,2-etilen disustituído-1,2 dithiol (M(dmit)₂) (fig.9), han sido usados como posibles moléculasceptoras, para la preparación de compuestos donante π -aceptor, con un gran número de moléculas inorgánicas y orgánicas.



(M(dmit)₂)

Figura 9

Estos complejos fueron seleccionados por su geometría plana, su estructura 1D, su extenso sistema electrónico π , su desarrollo redox reversible y su disponibilidad en estados de oxidación; ya que según se encontró con Fc₂Lu, todas las unidades moleculares que pueden ser fácilmente reducidas y oxidadas simultáneamente, pueden llevar a materiales semiconductores. Desde el principio de los estudios en los sistemas [M(dmit)₂], hasta el tiempo presente, se han arrojado una gran cantidad de

resultados: el [TTF][Ni(dmit)₂] fue el primer sistema que se reportó como altamente conductor, que retiene por completo sus características de metal a bajas temperaturas y se vuelve superconductor bajo presión. Más tarde, varios compuestos similares como: [MeHN]_{0.5}[Pd(dmit)₂], [Et₂Me₂N]_{0.5}[Ni(dmit)₂], [HMe₃N]_{0.5}[Ni(dmit)₂], [Bu₄N]_{0.5}[Pd(dmit)₂] y [Bu₄N]_{0.33}[Pd(dmit)₂]²⁹, exhibieron alta conductividad y comportamiento metálico. Actualmente y a partir de los primeros materiales orgánicos con conductividad, se han desarrollado una gran cantidad de compuestos nuevos y derivados de los inicialmente descubiertos; aunque en algunos casos los resultados no han sido del todo satisfactorios. Esto ocurre por ejemplo con los derivados de TCNQ¹², ya que ninguno de ellos, ha podido sobrepasar al compuesto original en cuanto a propiedades de conductividad se refiere, es por lo anterior, que falta mucho todavía por estudiar sobre los sólidos moleculares, sus propiedades conductoras y sus aplicaciones.

OBJETIVO GENERAL

Durante el presente estudio, sintetizar compuestos con estructuras altamente ordenadas y marcada anisotropía; a partir de complejos macrocíclicos metálicos de níquel (II), cobre (II) y cobalto (III) y ligantes bidentados; con la finalidad de obtener en dichos compuestos, un comportamiento semiconductor explicado por el *modelo de Tauc*, debido básicamente a la presencia de las características estructurales mencionadas anteriormente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compuestos moleculares altamente ordenados con comportamiento semiconductor, a partir de los complejos ciclotetraméricos de níquel (II) y cobre (II), denominados $M(TAAB)^{2+}$, utilizando: la sal doble de potasio derivada del ácido antraflávicico y las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraqui- nona, que generen principalmente, reacciones de adición nucleofílica con el macrociclo.
- A partir de la alquilación en el carbonilo de compuestos de níquel (II) tipo Jäger y la posterior adición en la zona alquilada de las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona, sintetizar compuestos con estructura ordenada que favorezca un comportamiento semiconductor.
- Llevar a cabo la síntesis de los denominados $FtCo(CN)L$, utilizando como ligantes la etilendiamina, la 1,4-diaminobutano, la 1,12-diaminododecano y la 2,6-diaminoantraquinona, en donde éstos, se coordinen directamente al ion metálico central y formen cadenas tipo poliméricas semiconductoras.

- Determinar la relación entre la temperatura y la conductividad eléctrica en los compuestos sintetizados, obteniendo a partir de los datos anteriores, la energía de activación eléctrica para los compuestos.
- Realizar mediciones de propiedades ópticas tales como el índice de refracción y el coeficiente de absorción, para que por medio del *modelo de Tauc*, se obtenga una energía de activación óptica.
- Comparar las energías de activación eléctrica y óptica, con la finalidad de obtener la aplicabilidad del *modelo de Tauc*, en lo referente a la explicación del comportamiento semiconductor de los compuestos sintetizados.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

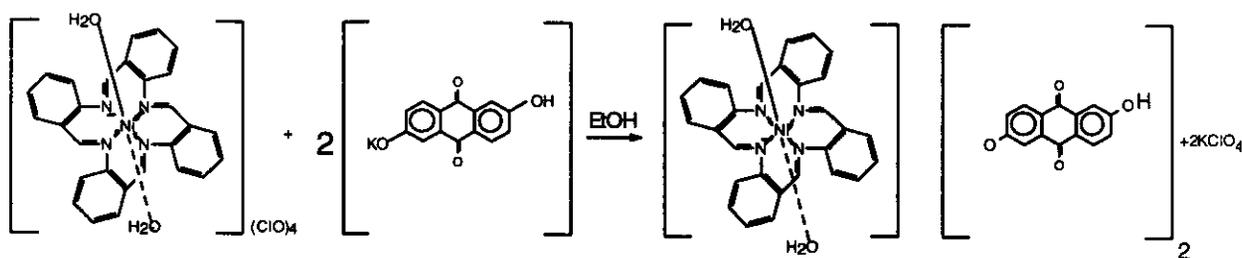
Sintetizar compuestos con comportamiento semiconductor que se explique por medio del *modelo de Tauc*; a partir de complejos macrocíclicos metálicos de níquel (II), cobre (II) y cobalto (III) y ligantes bidentados.

CAPITULO II

COMPUESTOS $[M(TAAB)(H_2O)_2](C_{14}H_7O_4)_2$

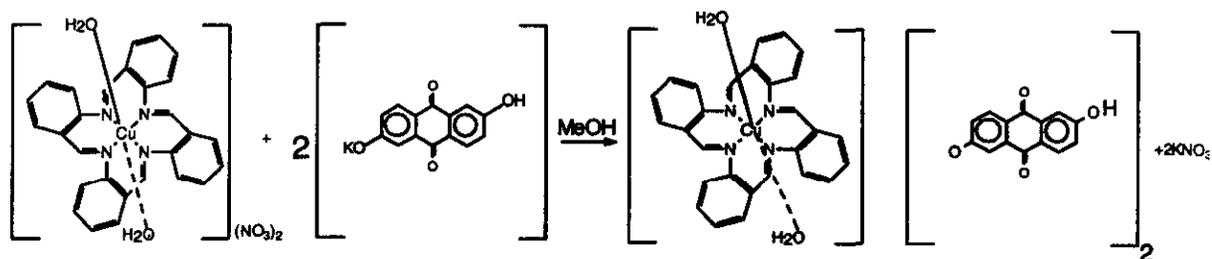
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El compuesto $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$ (1a) se preparó, de acuerdo con la reacción química 1; a partir de $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ y la sal doble de potasio derivada del ácido antraflávic. El producto es un sólido color rojo, estable al aire e insoluble en disolventes polares y no polares. En el capítulo 8 se dan detalles experimentales y propiedades físicas del compuesto.



Reacción 1. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$

El compuesto $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$ (1b) se preparó de acuerdo con la reacción química 2; a partir de $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ y la sal doble de potasio derivada del ácido antraflávic. El producto es un sólido color verde olivo, estable al aire e insoluble en disolventes polares y no polares. En el capítulo 8 se dan detalles experimentales y propiedades físicas del compuesto.



Reacción 2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$

El análisis elemental para los sólidos moleculares $[M(TAAB)(H_2O)_2](C_{14}H_7O_4)_2$ se presenta en la tabla 1. Tanto el compuesto 1a como el 1b presentan dos moléculas de agua en cada uno de ellos.

Tabla 1. Análisis elemental para los compuestos $[M(TAAB)(H_2O)_2](C_{14}H_7O_4)_2$

Compuesto	Análisis calculado	Análisis obtenido
1a	68.22% C, 3.85% H y 5.69% N	68.42% C, 3.72% H y 5.57% N
1b	67.91% C, 3.84% H y 5.66% N	67.13% C, 3.26% H y 5.38% N

Los compuestos fueron estructuralmente caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR y UV-Vis, aunque también se intentaron caracterizar por espectrometría de masas con la técnica FAB⁺ y por RMN; por otro lado, para ambos compuestos, se obtuvieron monocristales mediante el método de "acupuntura en geles"^{42,43,44,45}; los cristales correspondientes fueron sometidos a difracción de rayos X, además de que los productos obtenidos, también fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvos. Para verificar el grado de descomposición de los compuestos con la temperatura se realizó análisis termogravimétrico y finalmente, se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética para complementar la caracterización en cuanto al número de coordinación del ion metálico y geometría del mismo.

ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Las bandas relevantes de los compuestos, fueron asignadas por comparación con las referentes a las materias primas y con datos obtenidos de la literatura^{27,48}. Los valores obtenidos de bandas IR para los compuestos 1a y 1b y sus materias primas, se muestran en la tabla 2.

De acuerdo con la literatura^{26,47,52}, el espectro IR del compuesto 1a, contiene cuatro bandas de absorción en 1609, 1590, 1498 y 1447 cm^{-1} ; referentes a la vibración de alargamiento de los bencenos orto-disustituídos en el macrociclo, por otro lado se presenta también una banda intensa y aguda en 1568 cm^{-1} , atribuida al modo de estiramiento C=N del grupo imina. La presencia de ClO_4^- en el macrociclo, se indica por las bandas en 1092 y 623 cm^{-1} pero como es de esperarse, estas últimas están ausentes, debido al enlace del catión $[\text{Ni}(TAAB)]^{2+}$ con el anión de la sal doble de potasio $(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)^{2-}$, de la cual se observa una banda característica⁴⁸ en 1660 cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo, C=O en las quinonas, además se presentan dos bandas en 1309 y 1084 cm^{-1} correspondientes a la vibración de alargamiento C-O. Finalmente se tiene en el espectro, una banda ancha cuya posición y forma corresponde a la vibración de alargamiento O-H en 3359 cm^{-1} ; esta banda es debida a la presencia de moléculas de agua en el compuesto.

Al igual que en el espectro del compuesto 1a, en el espectro IR para el compuesto 1b, se tienen presentes las cuatro bandas asignadas a los fragmentos de los bencenos orto-disustituídos del macrociclo y la banda atribuida a la vibración del modo de estiramiento C=N del grupo imina. Las bandas asignadas a la vibración del ion NO_3^- del macrociclo en 832, 1360 y 1387 cm^{-1} , no aparecen en el espectro IR, de la misma manera que en el compuesto 1a, no aparecen las bandas asignadas al anión ClO_4^- . Con respecto al anión de la sal doble de potasio, se presentan en el espectro las bandas características a la vibración de alargamiento del grupo carbonilo, C=O en las quinonas y las bandas referidas a la vibración de alargamiento C-O. Por último; en 3400 cm^{-1} aparece similarmente al compuesto 1a, la banda ancha correspondiente a la vibración de alargamiento O-H de moléculas de agua en el compuesto 1b.

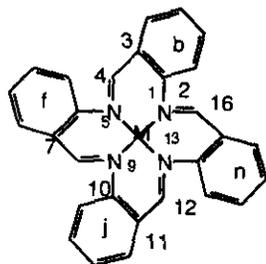


TABLE 2. Bandas características de IR (cm^{-1})
para los sólidos moleculares 1a y 1b

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
1 a	1568	1609	1590	1498	1447	1660	1309, 1084	3359*
$[\text{Ni}(\text{TAAB})](\text{ClO}_4)_2$	1567	1614	1589	1497	1443	1660	1305, 1080	3358*
1 b	1569	1614	1588	1496	1443	1652	1305, 1079	3400*
$[\text{Cu}(\text{TAAB})](\text{NO}_3)_2$	1569	1615	1588	1496	1443	1656	1307, 1078	3403*

*Por el tipo de banda no se tiene el valor exacto.

Para los compuestos 1a y 1b, se presenta como primera instancia en espectroscopía IR, la ausencia de las bandas referentes a los aniones ClO_4^- y NO_3^- respectivamente. La desaparición de estas bandas indica claramente que el macrociclo se enlazó con una nueva molécula, que funcionó como base de Lewis, aportando los electrones necesarios para neutralizar las cargas eléctricas en el compuesto final; ya que según Takvoryan y Tokel^{47, 51} en sus estudios sobre productos de la reducción de complejos $M(\text{TAAB})^{2+}$, el catión, tiende a una reducción casi inmediata, con la existencia de un efecto de saturación de electrones que ocurre, cuando el ion metálico alcanza formalmente la configuración d^{10} dentro del complejo; aparentemente, es conferida una estabilidad adicional en esta especie particularmente reducida, cuando la suma del número de electrones π del ligante macrocíclico, más el número de electrones d del ion metálico es 42.

Por otro lado, la presencia en los espectros de la banda debida a la vibración $\text{N}=\text{C}$ del grupo imina en el macrociclo, indican que este último no sufrió alteración en su grupo más sensible, reportado previamente por Taylor y Katovic,^{26,52} en sus trabajos sobre reacciones de adición nucleofílica en compuestos $[M(\text{TAAB})]^{2+}$; en donde los grupos imina, se presentan como las regiones del macrociclo más sensibles a dicha adición. Lo anterior haría suponer entonces, que la sal doble de potasio; se coordinó al ion metálico, esto no sucedió directamente; la vibración de estiramiento del

grupo O-H presente en el espectro IR, en conjunto con la difracción de rayos X en monocristal y el análisis termogravimétrico, mencionados posteriormente, indican la presencia de moléculas de agua de coordinación. La presencia de estas moléculas de agua en los sólidos moleculares 1a y 1b, se verifican con el análisis elemental: los dos compuestos sintetizados, presentan dos moléculas de agua coordinadas al ion metálico.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL.

Tanto para el compuesto 1a como para el 1b, se obtuvieron monocristales a partir de la técnica de “acupuntura en geles”, esto debido a la extremadamente baja solubilidad de los sólidos moleculares obtenidos. La técnica de “acupuntura en geles” se explica detalladamente en el Apéndice I. Los datos cristalográficos y de resolución de la estructura para los compuestos 1a y 1b, se listan en la tabla 3.

TABLA 3. Datos Cristalográficos y Parámetros Experimentales para la colección de datos de los compuestos 1a y 1b.

	1a	1b
Fórmula Molecular	$C_{56}H_{34}N_4O_8Ni \cdot 2H_2O$	$C_{56}H_{34}N_4O_8Cu \cdot 2H_2O$
Peso Molecular	984.61	990.4
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Tamaño del cristal	0.48 x 0.08 x 0.08	0.50 x 0.12 x 0.12
Grupo Espacial	$P4_2/n$	$P4_2/n$
a (Å)	12.434(1)	12.289(1)
b (Å)	12.434(1)	12.289(1)
c (Å)	14.066(1)	14.585(1)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen de la celda (Å ³)	2174.7 (3)	2201.8 (2)
Z	2	2
ρ_{calc} (mg/m ³)	1.504	1.494
μ_{calc} (mm ⁻¹)	1.246	1.295
F (000)	1018	1.022
Intervalo 2 θ (°)	1.50 – 56.75	3 – 110
Reflexiones colectadas	3228	1513
Reflexiones Independientes	1459 ($R_{int} = 0.0000$)	1370 ($R_{int} = 6.37\%$)
Número de parámetros refinados	166	166
R final (datos observados)	$R = 0.0496$, $WR = 0.1022$	$R = 0.0539$, $WR = 0.0806$
R final (todos los datos)	$R = 0.0717$, $WR = 0.1148$	$R = 0.0591$, $WR = 0.0831$

En las tablas 4 y 5 se muestran las coordenadas atómicas para estos compuestos y en las tablas 6 y 7, se presentan las distancias y ángulos de enlace entre átomos cercanos a la esfera de coordinación.

TABLA 4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) x, y, z; Coeficiente Isotrópico de Desplazamiento ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para sólido molecular 1a.

	x	y	z	U _{eq}
Ni	2500	2500	2500	40(1)
O (1)	2500	2500	1008(3)	54(1)
N (1)	3455(2)	1176(2)	2402(2)	47(1)
C (2)	4425(3)	1222(3)	1858(3)	46(1)
C (3)	4831(3)	307(3)	1432(3)	58(1)
C (4)	5763(3)	343(4)	893(3)	65(1)
C (5)	6292(3)	1289(4)	753(3)	65(1)
C (6)	5892(3)	2216(4)	1162(3)	57(1)
C (7)	4964(3)	2206(3)	1717(3)	47(1)
C (8)	4695(3)	3234(3)	2157(3)	50(1)
C (9)	6324(3)	3734(3)	-1193(3)	49(1)
C (10)	5915(3)	2861(3)	-1710(3)	52(1)
O (3)	6535(2)	2232(2)	-2228(2)	65(1)
C (11)	4802(3)	26603(3)	-1667(3)	61(1)
C (12)	4150(3)	3271(3)	-1093(3)	58(1)
C (13)	4559(3)	4113(3)	-549(3)	48(1)
C (14)	3864(3)	4723(3)	103(3)	46(1)
O (2)	2906(2)	4471(2)	222(2)	57(1)
C (15)	5673(3)	4353(3)	-624(3)	46(1)

TABLA 5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) x, y, z; Coeficiente Isotrópico de desplazamiento ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para sólido molecular 1b.

	x	y	z	U _{eq}
Cu(1)	2500	2500	2500	42(1)
O(3)	2500	2500	865(4)	73(2)
N(1)	3796(3)	3461(3)	2383(3)	52(1)
C(1)	2748(3)	4951(3)	1724(3)	51(1)
C(2)	3760(4)	4428(3)	1836(3)	52(1)
C(3)	4662(4)	4828(4)	1395(4)	63(2)
C(4)	4595(4)	5762(4)	858(4)	64(2)
C(5)	3607(5)	6269(3)	743(3)	65(2)
C(6)	2698(4)	5870(4)	1173(3)	60(2)
C(7)	1717(4)	4676(3)	2195(4)	59(2)
O(1)	7742(3)	1520(3)	2225(2)	62(1)
O(2)	4528(2)	2131(2)	161(3)	63(1)
C(11)	6260(3)	1322(3)	1184(3)	50(1)
C(12)	7112(3)	901(3)	1713(3)	54(1)
C(13)	7285(4)	-231(4)	16881(4)	65(2)
C(14)	6675(4)	-887(3)	1124(4)	61(2)
C(14 A)	5850(3)	-455(3)	567(3)	50(1)
C(20)	4747(3)	1155(3)	61(3)	51(1)
C(20 A)	5637(3)	666(3)	615(3)	46(1)

TABLA 6. Distancias de enlace en los átomos próximos a la esfera de coordinación para los sólidos moleculares 1a y 1b.

ÁTOMOS DE ENLACE	COMPUESTO 1a	COMPUESTO 1b
	Distancia (Å)	Distancia (Å)
Ni-N(1)1 / Cu(1)-N(1)	2.034 (3)	1.990 (4)
Ni-N(1)#1 / Cu(1)-N(1A)	2.034 (3)	1.990 (4)
Ni-N(1)#2 / Cu(1)-N(1B)	2.034 (3)	1.990 (4)
Ni-N(1)#3 / Cu(1)-N(1C)	2.034 (3)	1.990 (4)
Ni-O(1) / Cu(1)-O(3)	2.099 (4)	2.385 (5)
Ni-O(1)#3 / Cu(1)-O(3A)	2.099 (4)	2.385 (5)
N(1)-C(2)	1.429 (5)	1.433 (5)
N(1)-C(8)#3 / N(1)-C(7A)	1.279 (5)	1.263 (6)
C(8)-N(1)#1 / C(7)-N(1C)	1.279 (5)	1.263 (6)
C(10)-O(3) / O(1)-C(12)	1.318 (5)	1.317 (5)
C(14)-O(2) / O(2)-C(20)	1.243 (4)	1.238 (5)

TABLA 7. Angulos de enlace en los átomos próximos a la esfera de coordinación para los sólidos moleculares 1a y 1b.

ÁTOMOS DE ENLACE	Compuesto 1a	Compuesto 1b
	Ángulo	Ángulo (°)
N(1)#1-Ni-N(1) / N(1)#3-Ni-N(1) / N(1)#1-Ni-N(1)#2 / N(1)#2-Ni-N(1)#3	90.266 (12)	
N(1)-Cu(1)-N(1A) / N(1A)-Cu(1)-N(1B) / N(1)-Cu(1)-N(1C) / N(1A)-Cu(1)-N(1C)		90.4 (1)
N(1)#1-Ni-N(1)#3 / N(1)#2-Ni-N(1)	172.2 (2)	
N(1)-Cu(1)-N(1A) / N(1B)-Cu(1)-N(1C)		170.2 (2)
N(1)-Ni-O(1) / N(1)#1-Ni-O(1)#3 / N(1)#2-Ni-O(1) / N(1)#3-Ni-O(1)#3	86.1 (9)	
O(3)-Cu(1)-N(1) / O(3)-Cu(1)-N(1A) / O(3A)-Cu(1)-N(1B) / O(3A)-Cu(1)-N(1C)		85.1 (1)
N(1)-Ni-O(1)#3 / N(1)#1-Ni-O(1) / N(1)#2-Ni-O(1)#3 / N(1)#3-Ni-O(1)	93.9 (9)	
O(3)-Cu(1)-N(1A) / O(3A)-Cu(1)-N(1) / O(3)-Cu(1)-N(1B)		94.9 (1)
C(2)-N(1)-Ni	119.8 (2)	
C(8)#3-N(1)-Ni	121.8 (3)	
Cu(1)-N(1)-C(2)		121 (3)
Cu(1)-N(1)-C(7A)		122.8 (3)

De la difracción de rayos X en los monocristales, se observa tanto para el sólido molecular 1a como para 1b; un arreglo altamente regular donde las estructuras están conformadas, tal y como se observa en la figura 1, de “listones” de aniones antraflavato, unidos entre sí por puentes de hidrógeno (los átomos de hidrógeno se incluyeron en el refinamiento en posiciones calculadas empleando parámetros fijos $U_{iso} = 0.06 \text{ \AA}^2$) entre los oxígenos de los extremos del anión.

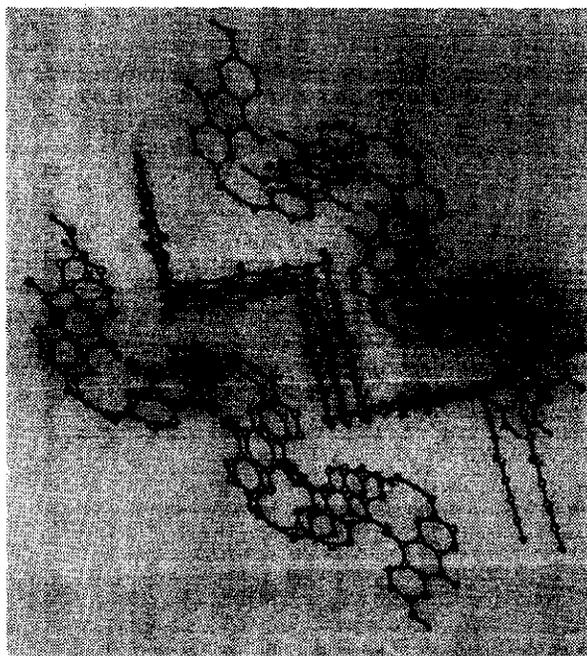


Figura 1. Estructura de los listones de anión antraflavato.

Los “listones” del anión antraflavato, envuelven a los macrocationes tetraaza con quienes se unen por medio también, de enlaces generados por intermediación de una molécula de agua, entre los oxígenos de las quinonas del anión y el ion metálico central del macrocación, tal y como se puede ver en las figuras 2 y 3.

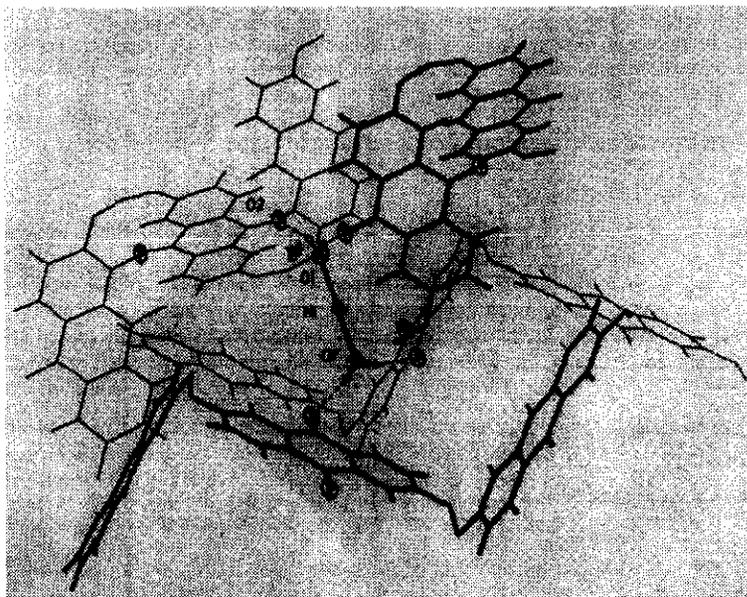


Figura 2. Estructura molecular $C_{56}H_{34}N_4O_8Ni \cdot 2H_2O(1a)$

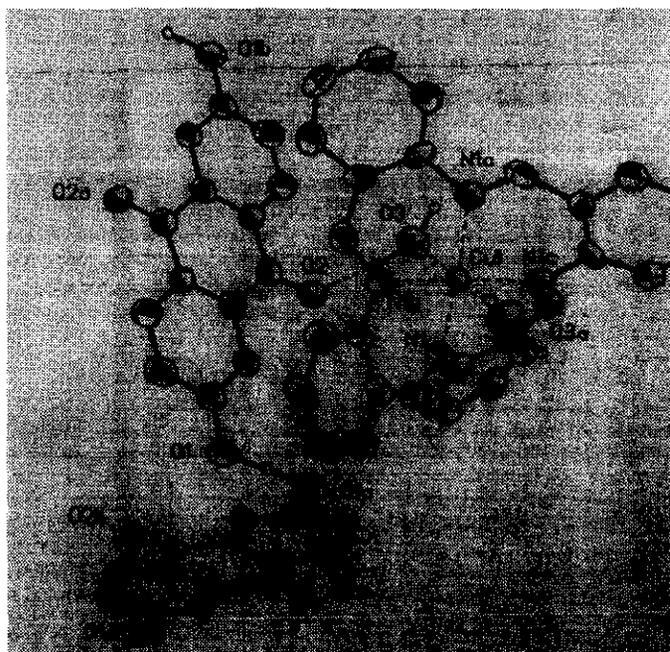


Figura 3. Diagrama tipo ORTEP para la estructura molecular $C_{56}H_{34}N_4O_8Cu \cdot 2H_2O(1b)$

Para estos sólidos moleculares se presentan en las tablas 8 y 9 las distancias de los enlaces por puente de hidrógeno; en ambos casos se tienen distancias muy similares cuyas pequeñas variaciones

se deben básicamente al ion metálico central, que en el caso del compuesto 1a; se trata de Ni(II) mientras que para 1b el ion metálico es Cu(II).

TABLA 8. Enlaces de hidrógeno con $H...A <r(A) + 2.000 \text{ \AA} < \text{DHA} > 110^\circ$ para el sólido molecular $C_{56}H_{34}N_4O_8Ni \cdot 2H_2O$

D-H	d(D-H)	d(H...A)	$\angle DHA$	D...A	λ
01-H1 A	0.84(4)	1.94(4)	159(4)	2.736(3)	02
03-H3 A	1.27(2)	1.27(2)	159(11)	2.491(6)	03

D = oxígeno unido covalentemente al hidrógeno. A = oxígeno unido polarmente al hidrógeno.

TABLA 9.- Enlaces de hidrogeno con $H...A <r(A) + 2.000 \text{ \AA} < \text{DHA} > 110^\circ$ para el sólido molecular $C_{56}H_{34}N_4O_8Cu \cdot 2H_2O$

D-H	d(D-H)	d(H...A)	$\angle DHA$	D...A	λ
01-H1 A*	1.06(4)	1.68(4)	169(4)	2.734(3)	01
03-H3 A*	1.245(4)	1.245(4)	174(6)	2.486(6)	03

*01-H1A y 03-H3 A fueron ajustados para el sólido molecular 1b, para poderse comparar con 1a, aunque en las estructuras moleculares se denominaron de manera contraria.

A partir de la difracción de rayos X en monocristales de los sólidos moleculares 1a y 1b, se puede resumir que el macrocatión y el anión antraflavato, forman un sólido molecular constituido además por moléculas de agua, que generan enlaces por puentes de hidrógeno⁹⁹. El ligante presenta un arreglo en forma de "listón" que envuelve al macrocatión. En estas estructuras se observa que las dos moléculas de agua coordinadas al M(II), juegan un papel importante al formar puentes hacia los aniones; las moléculas de agua, se involucran en una red de enlaces de hidrógeno con el macrocatión tetraaza, de tal manera que cationes y aniones forman capas sucesivas a través de la estructura. Una de las moléculas del catión forma puente de hidrógeno con el anión a través de O1 a-H...O2, en el caso del compuesto 1a y a través de O3 a-H...O2 en el caso del compuesto 1b. En resumen, se observa que el catión al tener dos moléculas de agua coordinadas en las posiciones quinta y sexta de la esfera de coordinación, es decir, por arriba y por abajo del plano de los nitrógenos, se adapta a una estructura que facilita la formación de una red de enlaces de hidrógeno. Estas interacciones intermoleculares son útiles para generar el ensamble molecular que exhiben los complejos. En la figura 4 se observa el arreglo de la estructura cristalina del sólido molecular 1b, que a su vez es similar a la obtenida para el sólido molecular 1a.

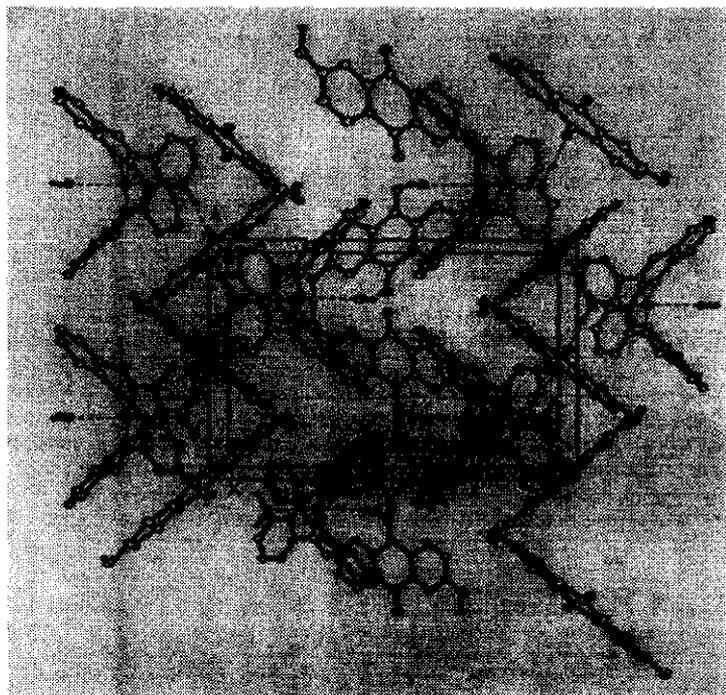


Figura 4. Celda unitaria del sólido molecular 1b.

En la estructura cristalina para los compuestos 1a y 1b, se muestra que los nitrógenos del macrociclo se encuentran coordinados ecuatorialmente y los oxígenos de las moléculas de agua, axialmente, esto es indicio sobre la geometría posiblemente octaédrica para el ion metálico, que presenta una coordinación de seis. Las distancias y ángulos de enlace en los sólidos moleculares, son muy similares, debiéndose las diferencias básicamente, al ion metálico presente en los compuestos. Los ángulos de enlace dentro de la esfera de coordinación para ambos compuestos, se encuentran por alrededor de 90° , indicando esto; la presencia de una geometría para el ion metálico, de octaedro ligeramente distorsionado, en este caso; éste parámetro, junto con la distancia de enlace, no aportan información adicional en cuanto a la geometría propuesta para el ion metálico; son principalmente las mediciones de susceptibilidad magnética y de espectroscopía UV-Vis, las que complementan la información sobre el tipo de geometría establecida en el ion.

Los sólidos moleculares están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso; en una fase condensada. Para la síntesis de los sólidos moleculares 1a y 1b, se utilizaron como unidades moleculares: las sal doble de potasio, derivada del ácido antraflávic y el complejo macrocíclico $[M(TAAB)]^{2+}$, con la finalidad de generar materiales con microestructura formada por apilamientos regulares de moléculas, que

podiesen generar direcciones preferenciales para la conductividad. En base a la difracción de rayos X en monocristal, para los productos obtenidos se verificó la formación de sólidos moleculares con apilamientos altamente ordenados como se pretendía desde el principio.

SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

A partir de las mediciones de susceptibilidad magnética en los sólidos moleculares, se observa que los compuestos 1a y 1b presentan un comportamiento paramagnético, al igual que la materia prima. De acuerdo con la literatura^{26,46,56} y con la difracción de rayos X en monocristal, el Ni(II) y el Cu(II), se coordinan con los cuatro nitrógenos del macrociclo de manera ecuatorial y con dos oxígenos pertenecientes a moléculas de agua en posición axial. La geometría establecida para el ion metálico en todos los casos, es el octaedro distorsionado correspondiente a una coordinación de seis⁷³.

TABLA 10. Momento Magnético y Geometría para los sólidos moleculares 1a y 1b

Compuesto	Configuración Electrónica	Electrones Desapareados	Geometría	μ_{eff} (MBT)
1 a	d^8	2	Octaedro distorsionado	2.8
$[Ni(TAAB)](ClO_4)_2$	d^8	2	Octaedro distorsionado	3.16
1 b	d^9	1	Octaedro distorsionado	2.12
$[Cu(TAAB)](NO_3)_2$	d^9	1	Octaedro distorsionado	2.01

ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

Esta técnica espectroscópica no fue posible llevarla a cabo en los sólidos moleculares 1a y 1b de manera cuantitativa, debido a la baja solubilidad presente en los compuestos. Sin embargo; cualitativamente es posible establecer, en base a una asignación en los espectros (en metanol), para la región de las bandas en las transiciones d-d; que se presentan las tres bandas características, asignadas a la geometría octaédrica para el ion metálico¹⁰², tanto en los compuestos sintetizados como en su materia prima, ya que en esta última, el ion metálico además de coordinarse ecuatorialmente a los cuatro nitrógenos, aparentemente se encuentra coordinado también a dos oxígenos de moléculas de agua de manera axial, producto de la síntesis por arrastre de vapor

(capítulo 8) realizada en los macrociclos. Los valores de absorción a las respectivas longitudes de onda para los bandas características en región de transiciones d-d y para algunas bandas, posiblemente de transferencia de carga para los compuestos 1a, 1b y los macrociclos de níquel y cobre utilizados como materia prima, se presentan en la tabla 11.

TABLA 11. Espectroscopía UV-Vis para los sólidos moleculares 1a y 1b con su respectiva materia prima.

Compuesto	Bandas en transiciones d-d	Bandas correspondientes a dobles ligaduras	Bandas correspondientes a dobles ligaduras
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$
1a	26500, 19200, 12700	33557, 36765, 46083	34483, 40816
$[\text{Ni}(\text{TAAB})](\text{ClO}_4)_2$	25400, 19500, 10500	30675, 37594, 44643	33223, 41667
1b	28500, 19300, 14400	36765, 44643	40984
$[\text{Cu}(\text{TAAB})](\text{NO}_3)_2$	27000, 19200, 12300	36663, 48077	40816

Las mediciones de susceptibilidad magnética indican que los compuestos presentan un comportamiento paramagnético y los espectros UV-Vis, en la región de las transiciones d-d muestran una geometría alrededor del M^{2+} octaédrica distorsionada, donde de acuerdo con la difracción de rayos X en monocristal, el ion metálico se coordina con los 4 nitrógenos del macrociclo de una manera ecuatorial y con los oxígenos de dos moléculas de agua en posición axial. El valor obtenido de μ_{ef} para los compuestos 1a y 1b, se encuentra dentro de los valores reportados^{53,54} para macrociclos similares paramagnéticos con coordinación de 6, coordinación que según Jircitano⁵⁶ es favorable para el ion metálico en este tipo de compuestos.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A partir del análisis termogravimétrico, es posible complementar la información anterior, en cuanto a la temperatura de descomposición de las moléculas de agua de coordinación y en general de los compuestos; esto último con la finalidad, de poder determinar posteriormente, el intervalo de temperaturas a las que se prepararán, las películas delgadas que se utilizarán para la determinación del comportamiento eléctrico de los sólidos moleculares 1a y 1b.

Las curvas termogravimétricas de los sólidos moleculares 1a y 1b, se realizaron bajo las siguientes condiciones: atmósfera con flujo de gas N_2 y velocidad de calentamiento de $20^\circ C/min$. Los porcentajes de descomposición mas significativos, así como las temperaturas en que estos ocurren, se muestran en la tabla 12.

TABLA 12. Porcentajes de descomposición con respecto a la temperatura para los sólidos moleculares 1a y 1b

Compuesto	Temperatura (°C)	Descomposición (%)	Peso Molecular Acumulado (g/mol)
1a	200.89	2.86	29
	302.00	3.66	36
	401.79	26.20	75
	530.00	48.00	512
	600.45	58.09	572
	770.09	72.34	712
1b	200.89	1.67	17
	240.00	3.64	36
	401.79	15.35	152
	600.45	30.36	301
	802.65	37.59	372

De la tabla anterior es posible observar que para el compuesto 1a, las moléculas de agua de coordinación se pierden a $302^\circ C$, mientras que para el compuesto 1b esto ocurre a $240^\circ C$. Por otro lado; el compuesto 1b es quien resulta ser el más estable de los dos compuestos ya que a $803^\circ C$, únicamente se ha descompuesto en 37.59%, mientras que a una temperatura similar, el compuesto 1a ha perdido aproximadamente 75% de su peso. Con lo anterior es posible concluir; que de acuerdo con el análisis termogravimétrico, el sólido molecular 1b es el más estable térmicamente. Sin embargo; el que este compuesto pierda a más baja temperatura, las moléculas de agua de coordinación, puede deberse a que en la estructura cristalina del mismo, la distancia del enlace del Cu (II) al puente de hidrógeno, es comparativamente mas grande (2.383 \AA) que la distancia para el

enlace entre el Ni(II) y el puente de hidrógeno (2.099 Å) del compuesto 1a, generando una mayor energía de enlace entre los átomos del enlace de este último compuesto.

Por otro lado; en la literatura⁷ se menciona que los sólidos moleculares presentan temperaturas de fusión y sublimación bajas. En el caso de los compuestos 1a y 1b, las temperaturas correspondientes son elevadas. Esto no es indicio de que los compuestos sintetizados no sean sólidos moleculares, ya que aunque no cubren esta característica importante, están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso, en una fase condensada⁵. Por otro lado; cumplen con el resto de los rasgos característicos de los sólidos moleculares; como el que sean estructuras altamente ordenadas y apiladas capaces de generar direcciones preferenciales para la conductividad, esto debido a una marcada anisotropía en los compuestos.

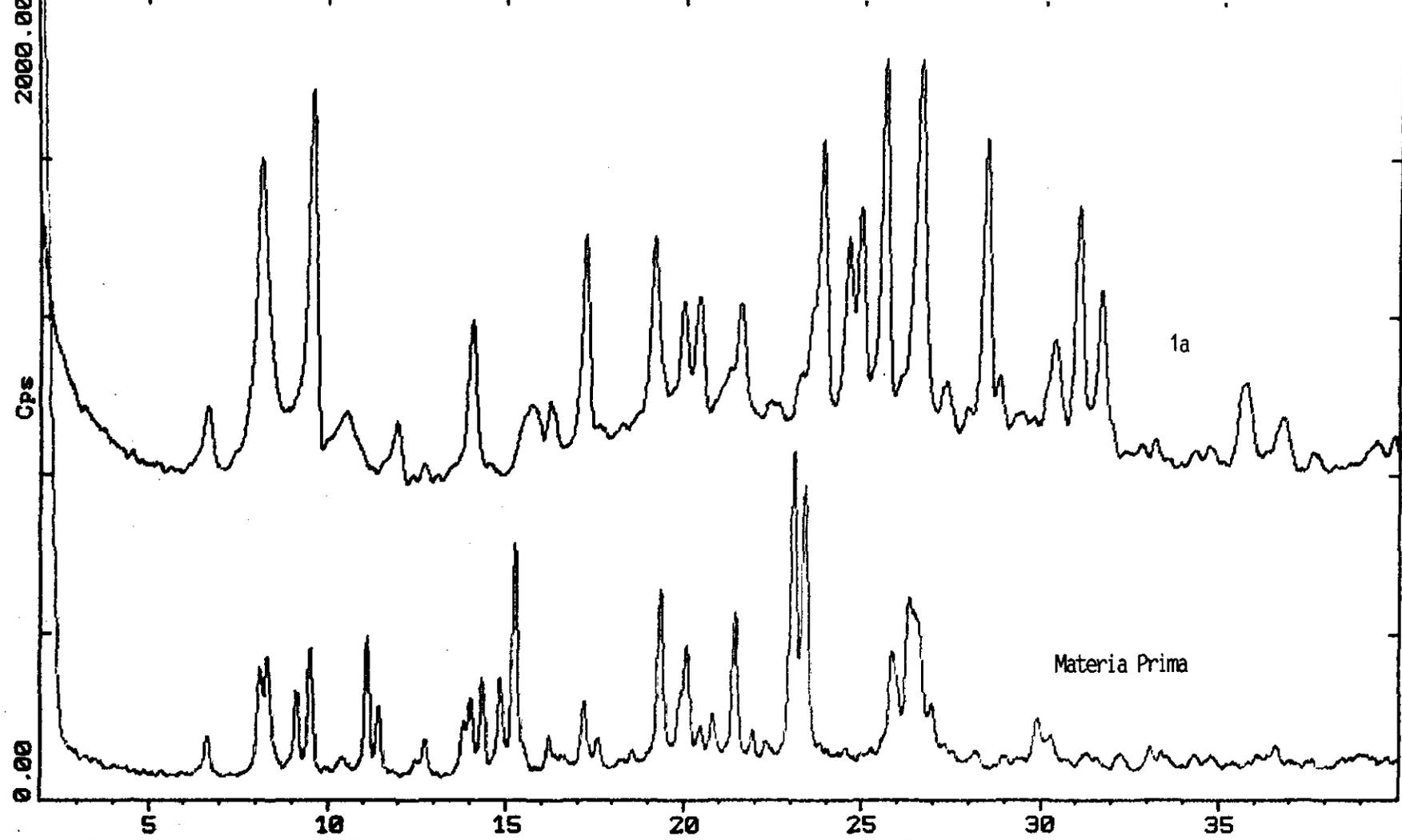
A partir del análisis termogravimétrico se sabe que para la preparación de las películas delgadas de los sólidos moleculares 1a y 1b, debe trabajarse alrededor de 302°C y 240°C respectivamente. En el presente trabajo, la preparación de las películas, se realiza por *evaporación directa* de los compuestos, donde no ocurre una descomposición de los mismos, sin embargo; durante la evaporación, existen ligeros cambios en las especies moleculares, por lo que es necesario que el material entre a la fase vapor en forma de una molécula completa, o bien, si la disociación ocurre, que los constituyentes sean igualmente volátiles, de otra manera no se tiene una evaporación congruente³. Lo anterior, se logra evaporando al vacío, por debajo de la temperatura de descomposición de las moléculas de agua en los compuestos. Otro aspecto importante, que se puede controlar mediante el análisis termogravimétrico, es el hecho de que la explicación de las propiedades eléctricas en los compuestos 1a y 1b, se pretende realizar mediante el modelo de Tauc³ y este se refiere a materiales amorfos, por lo que las películas delgadas, deben presentar esta naturaleza. Lo anterior, se logra aumentando el intervalo de temperaturas entre el sustrato donde se deposita la película y la temperatura de evaporación del compuesto. La naturaleza amorfa o cristalina de los compuestos se verifica mediante la Difracción de rayos X en polvos.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

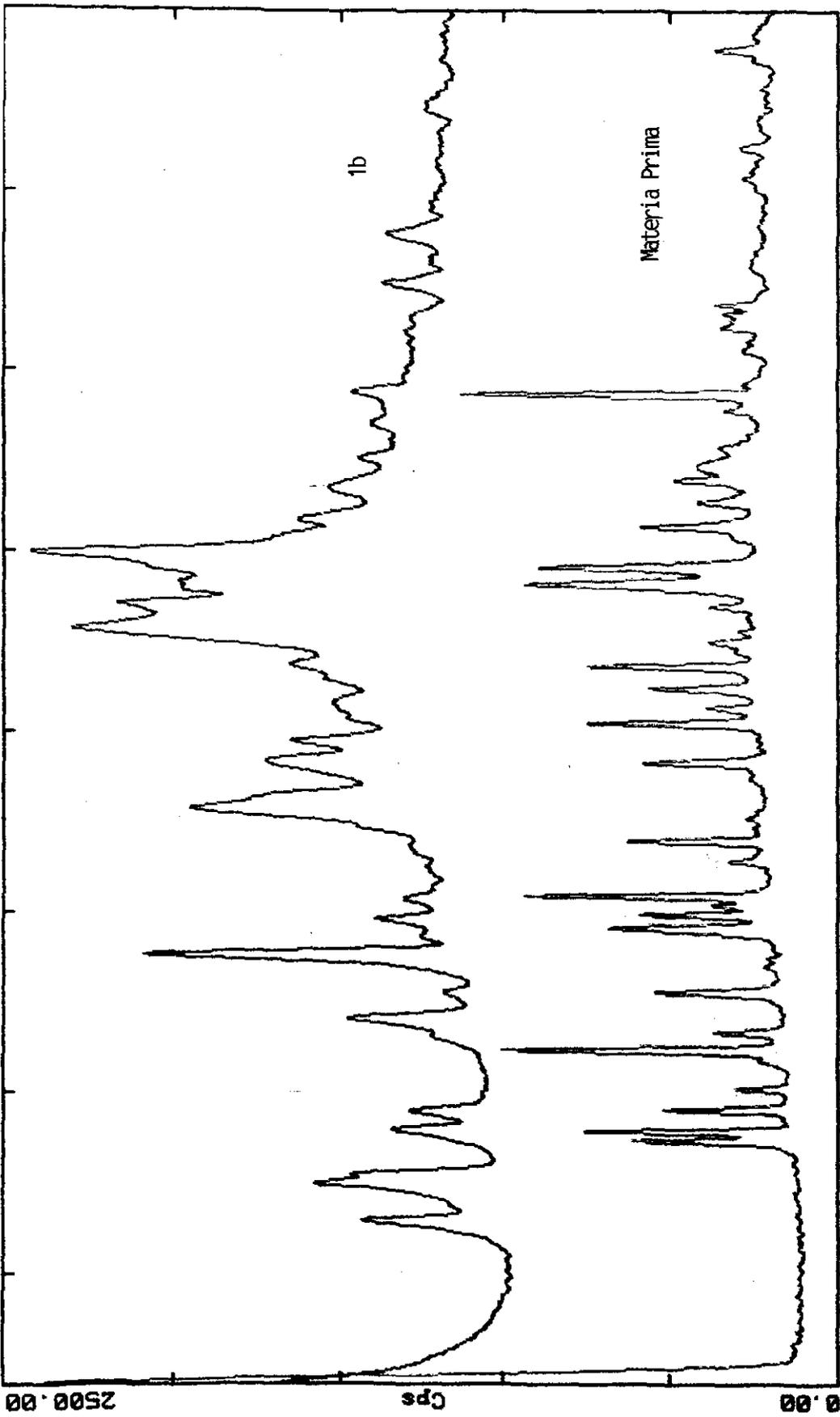
Como complementación de la difracción de rayos X en monocristal, se realizó en los compuestos 1a y 1b, la difracción de rayos X en polvos, analizándose las señales mediante la comparación con patrones reportados en archivo de datos PDF1, Joint Committee Powder Diffraction Standar (JCPDS), International Center of diffraction date (ICDD) del ASTM y contra los patrones referentes a la materia prima.

En la figura 5 se muestra el patrón de difracción de polvos para el compuesto 1a y el macrociclo de níquel $[Ni(TAAB)(H_2O)_2](ClO_4)_2$ a partir del cual fue sintetizado y en la figura 6 los patrones de difracción para el compuesto 1b y el macrociclo del cual partió $Cu[(TAAB)(H_2O)_2](NO_3)_2$. Se observa en ambos casos, una variación significativa en cuanto a desplazamiento y número de señales en los patrones de difracción referentes a reactivos y productos, lo que permite establecer que se trata de compuestos que actualmente no se encuentran reportados: diferentes al macrociclo del cual partieron, esto de acuerdo con la búsqueda realizada en la base de datos PDF1 y en la literatura. Lo anterior, origina que no sea posible asignar los picos del patrón de difracción, a la estructura de los compuestos, ya que éstos debido a su forma y composición, presentan un gran número de señales que sólo es posible asignar, cuando se tiene un compuesto de referencia o en todo caso, cuando se conocen las posiciones atómicas de los integrantes del compuesto, tal y como se requiere en las técnicas de refinamiento como la de Riedveld. En este caso, por medio de la difracción en monocristal se conocen las posiciones atómicas pero no es necesario refinar el patrón de difracción de polvos ya que la información del monocristal es mas que suficiente para caracterizar las estructuras.

En los patrones de difracción se observa que los sólidos moleculares 1a y 1b, presentan una apariencia cristalina. Este es un aspecto importante a cuidar, debido al hecho de que posteriormente, se espera explicar la conductividad eléctrica de los compuestos, en base al modelo de Tauc. Este modelo; se aplica a materiales amorfos, por lo que resulta necesario, realizar la difracción de rayos X en polvos, a las películas delgadas utilizadas para evaluar el comportamiento eléctrico de los materiales. Dichas películas, deben presentar, en contraste con los sólidos moleculares en polvo, una apariencia completamente amorfa.



A:\WJGL-10.RAW 1 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
A:\WJGL-28.RAW WJGL-28 10028 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)



5 10 15 20 25 30 35
 A:\WJGL-11.RAW 5 (CT: 0.6s, SS:0.010d9, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 A:\W-JGL28.RAW W-JGL28 10028 (CT: 0.6s, SS:0.010d9, WL: 1.5406Ao, TC: Room)

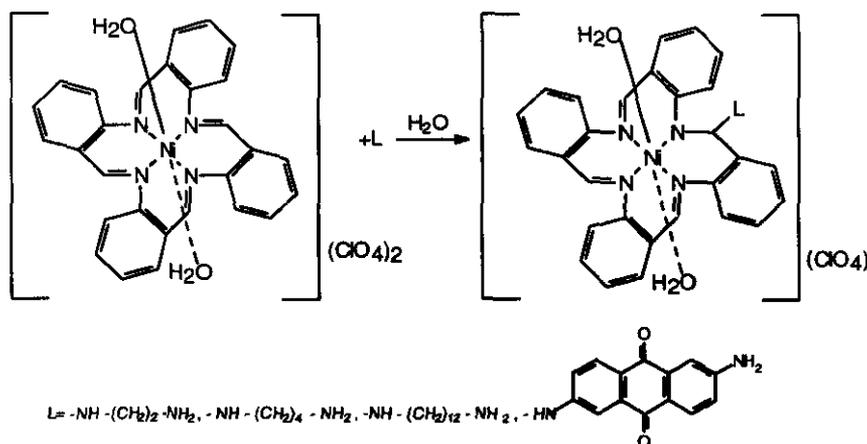
CAPITULO III

Compuestos $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

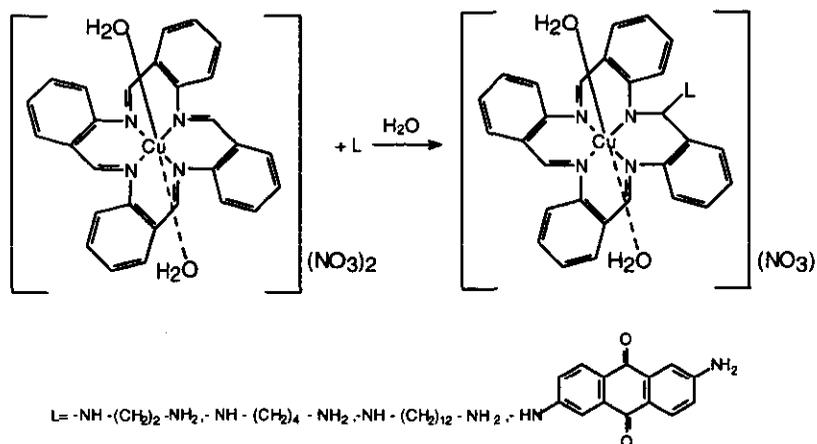
Los complejos macrocíclico ciclotetraméricos $M(TAAB)^{2+}$ se forman por la autocondensación del o-aminobenzaldehído, en presencia de Ni(II) y Cu(II). La incorporación de grupos sustituyentes en el anillo macrocíclico por adición nucleofílica, es de considerable interés a causa de la posibilidad de usar dichos sistemas en el área de conductividad eléctrica. La adición nucleofílica en los compuestos 2 y 3, se llevó a cabo con las aminas bidentadas: etilendiamina (2a y 3a), 1,4-diaminobutano (2b y 3b), 1,12-diaminododecano (2c y 3c) y 2,6-diaminoantraquinona (2d y 3d). Estas aminas fueron elegidas debido básicamente, a la capacidad de reacción del $[M(TAAB)]^{2+}$ en soluciones alcalinas¹⁴, donde el complejo reacciona como ácido protónico muy débil.

Los compuestos $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$, se prepararon de acuerdo con las reacciones químicas 1 y 2; a partir de $[Ni(TAAB)(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (compuestos 2), $[Cu(TAAB)(H_2O)_2](NO_3)_2$ (compuestos 3) y las aminas bidentadas.



Reacción 1. Síntesis de $[Ni((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

Los compuestos de níquel son sólidos de colores rojizos; estables al aire, 2a, 2b y 2c ligeramente solubles en acetona y cloroformo, mientras que 2d, es insoluble en disolventes polares y no polares. Los productos de cobre, son sólidos de colores verdosos; estables al aire, 3a, 3b y 3c ligeramente solubles en diclorometano, acetona, cloroformo y metanol, mientras que 3d es insoluble en disolventes polares y no polares. En el capítulo 8 se dan detalles experimentales y propiedades físicas de los compuestos.



Reacción 2. Síntesis de $[Cu((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

En la tabla 1 se presenta el análisis elemental para estos compuestos. En los compuestos 2a y 3a se encuentran dos moléculas de agua, mientras que en el resto de los compuestos se presentan cuatro moléculas de agua.

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

Compuesto	Análisis calculado	Análisis obtenido
2a	54.09% C, 4.66% H y 12.62% N	54.47% C, 4.11 %H y 12.19 %N
2b	52.64% C, 6.35% H y 11.51% N	52.32% C, 6.49 %H y 11.64 %N
2c	57.04% C, 6.54% H y 9.98% N	57.98% C, 6.89% H y 10.39% N
2d	66.08% C, 4.62% H y 11.01% N	66.14% C, 4.59% H y 11.02% N
3a	56.87% C, 4.90% H y 15.48% N	56.93% C, 4.48% H y 15.54 % N
3b	55.09% C, 7.20% H y 14.06% N	55.50% C, 7.90% H y 14.38 % N
3c	59.33% C, 6.80% H y 10.38% N	59.78% C, 6.39% H y 10.13 % N
3d	65.79% C, 4.50% H y 10.97% N	65.35% C, 4.20% H y 11.17 % N

Los compuestos fueron estructuralmente caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR, UV-Vis, RMN de 1H , así como espectrometría de masas por la técnica de FAB, del modo positivo. Por otro lado estos productos también fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvos. Para verificar el grado de descomposición de los compuestos con la temperatura, se realizó análisis termogravimétrico y finalmente se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética para complementar la caracterización en cuanto a la coordinación del ion metálico y geometría del mismo.

ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Las bandas relevantes de los compuestos, fueron asignadas por comparación con las referentes a las materias primas y con datos obtenidos de la literatura^{16,26,27}. Los valores obtenidos de bandas IR para los compuestos, se muestran en la tabla 2.

Estudios realizados por Kumar y Katovic^{16,26} con aminas monodentadas y bidentadas como la metilamina, la dimetilamina y la 1,3-diaminopropano, confirman el hecho de que durante la síntesis: ocurre la adición nucleofílica de dos aminas en los enlaces azometino correspondientes a la base de Schiff. La efectividad de la síntesis según Kumar y Katovic, se verifica en principio, mediante espectroscopía 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-disustituídos²⁷, también es necesaria la ausencia de la banda atribuida a la vibración del grupo imina^{16,26} 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 en los dos enlaces azometino remanentes^{16,26}, además de que las bandas asignadas a las vibraciones de los aniones perclorato y nitrato deben desaparecer³² como resultado de la doble adición nucleofílica y por último, es necesario que en el espectro, aparezca la banda asignada a la vibración del enlace N-H²⁶ de la zona del sustituyente que fue enlazada al macrociclo.

Los espectros IR para los compuestos 2a, 2b y 2c, contienen las fuertes bandas de absorción (aunque desplazadas entre sí), asignadas a las vibraciones de los bencenos orto-disustituídos. Según la literatura^{16, 26} la banda atribuida a la vibración de estiramiento C=N del grupo imina, tendría que desaparecer, con la adición nucleofílica de dos aminas a los carbonos 8 y 16 respectivamente; esto conllevaría a la aparición de una banda entre 1529-1535 cm^{-1} , referida a la vibración de estiramiento en los dos enlaces azometino remanentes (carbonos 4 y 12). En los compuestos 2a, 2b y 2c la banda asignada al grupo imina se conserva y la banda correspondiente a los enlaces azometino aparece muy ligeramente, por lo que podría suponerse que el enlace de las aminas ocurrió con una sola sustitución, lo que se confirma con la presencia de las bandas asignadas a las vibraciones en 1092 y 623 cm^{-1} , referentes al anión ClO_4^- , el cual de acuerdo con la literatura^{16,26}, no debería estar presente si ocurre una doble sustitución nucleofílica en el macrociclo; esto seguramente no sucedió, pero la presencia de vibraciones de estiramiento N-H en la región 2954-3372 cm^{-1} , hace suponer de nuevo, que al menos una amina se enlazó al macrociclo en los compuestos 2a, 2b y 2c. Las bandas asignadas a las vibraciones de estiramiento NH_2 que ocupan regiones entre 2923-3424 cm^{-1} del

espectro, indican que las aminas bidentadas únicamente se enlazaron por uno de sus extremos al macrociclo. Por otro lado y también de acuerdo con la literatura^{16,26}, se tienen en el espectro IR las tres bandas en las regiones de 2925, 1465 y 1350 cm^{-1} debidas a las vibraciones de estiramiento y doblamiento C-H.

Los espectros IR para los compuestos 3a, 3b y 3c, como en el caso de los compuestos $[Ni((TAAB)(H_2O)_2L)_n]$, son muy similares; contienen las bandas de absorción referentes a los bencenos orto-disustituídos, las vibraciones de estiramiento y doblamiento C-H y la banda atribuida al modo de estiramiento C=N del grupo imina, aunque en estos compuestos, la banda correspondiente a la vibración de estiramiento en los dos enlaces azometino remanentes, es más intensa. Lo anterior hace suponer que en estos materiales, similarmente a lo ocurrido con los compuestos correspondientes de níquel, solo se llevó a cabo, una adición nucleofílica. Esto se confirma con la presencia de las tres bandas en las regiones de 832, 1360 y 1387 cm^{-1} , referentes a la vibración del anión NO_3^- , el cual de acuerdo con la literatura,^{16,26} no debería estar presente si ocurre una doble sustitución nucleofílica al macrociclo. La presencia de vibraciones de estiramiento N-H en la región 2940-3327 cm^{-1} del espectro, hace suponer que al menos una amina se enlazó al macrociclo y las bandas asignadas a las vibraciones de estiramiento NH_2 que ocupan regiones entre 3013 y 3422 cm^{-1} indican que las aminas bidentadas, se enlazaron por uno de sus extremos a dicho macrociclo.

De la interpretación del espectro IR para todos los compuestos anteriores, se puede concluir, en conjunto con el análisis elemental, que en todos los casos, se encuentra presente el macrociclo enlazado a una amina bidentada, es decir, únicamente se llevó a cabo una sustitución nucleofílica y no doble, como en el caso de los estudios realizados por Katovic²⁶. La amina bidentada sólo se enlazó por uno de sus extremos mientras que por el otro, permaneció libre. En los espectros de los compuestos, se tienen las bandas asignadas a la vibración de alargamiento O-H, indicando la presencia de moléculas de agua, que se confirma con el análisis elemental, aunque a partir de estas dos técnicas, no es posible establecer si se trata de agua de coordinación o de cristalización.

Con respecto a los compuestos 2d y 3d, se observa en su espectro IR: la banda asignada a la vibración C=N del grupo imina, las bandas debidas a las vibraciones de estiramiento y doblamiento C-H y las bandas correspondientes a la vibración N-H. Por otro lado, la ausencia (compuesto 2d) o presencia (compuesto 3d) de la banda referente a la vibración de los enlaces azometino remanentes, no es un factor determinante que indique acerca de la formación o no del enlace ya que estos valores establecidos en la literatura, corresponden a enlaces con aminas alifáticas y no aromáticas

además; en este caso aumenta considerablemente el número de enlaces C=C, lo cual afecta notablemente el patrón de absorción de C=N. En los espectros, también aparecen tres bandas asignadas a la vibración NH₂, que indican la posibilidad de que las aminas solo se haya enlazado por uno de sus extremos. En los compuestos 2d y 3d en contrario con el resto de los compuestos, no se presenta en su espectro IR las bandas correspondientes a las vibraciones de los aniones ClO₄⁻ y NO₃⁻, lo que significaría la doble sustitución nucleofílica a los respectivos macrociclos, esto queda confirmado con el análisis elemental.

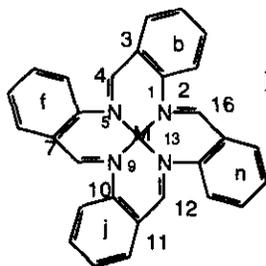


TABLA 2. Bandas características de IR (cm⁻¹) para los sólidos moleculares $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

Compuesto	C=N	C=N ₂	C=C aro	C=C alif	C=C H ₂	C=C alif _n	C=O NO ₂	NO ₂	NH ₂	O-H
2a	1570	1530	1620	1593	1490	1448	1093, 624	2960 3363	3063	3412
2b	1568	1533	1612	1591	1493	1448	1093, 623	3328 3372	2929	3436
2c	1571	1520	1613	-	1491	1448	1095, 624	3324 3366	2923	3430
2d	1573	-	1627	-	1490	1448	-	3070	3210, 3336, 3424	-
Ni(TAAB) (ClO ₄) ₂	1567	-	1614	1589	1497	1443	1091, 624	-	-	3358
3a	1567	1528	1614	1580	1490	1441	825, 1360, 1383.	3324	3058	3406
3b	1568	1530	1612	1582	1490	1443	830, 1359, 1384.	*	3028	3408
3c	1567	1527	1604	1579	1489	1444	830, 1350, 1389.	3327	3013	3435
3d	1574	1525	1629	1571	1494	1448	-	2940, 3070	3210, 3337, 3422.	-
Cu(TAAB) (NO ₃) ₂	1569	-	1614	1588	1496	1443	832, 1360, 1387	-	-	3403

*No se distingue la banda debido a la presencia de la banda O-H

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los fragmentos mas importantes de los compuestos 2a - 2c y 3a - 3c obtenidos por espectrometría de masas con la técnica FAB+, se resumen en la tabla 3, donde se listan los valores de la relación masa/carga (m/e) correspondientes a los calculados para los isótopos mas abundantes. Para los compuestos 2d y 3d no fue posible realizar este tipo de análisis debido a que no son solubles en disolventes polares y no polares.

En los compuestos 2a, 2b y 2c, se presenta el fragmento correspondiente al macrociclo de níquel con $m/e = 471$, además, también en todos los casos aparece el fragmento $m/e = 486$, referente al macrociclo, con el enlace N-H de la amina. Por otro lado, para el compuesto 2a, aparece la relación $m/e = 530$ predicha para la fórmula empírica del compuesto con una sola adición nucleofílica de la amina al macrociclo. En el caso del compuesto 2b, se presenta la relación $m/e=558$, predicha también para la fórmula empírica con una sola adición nucleofílica de la amina al macrociclo. Finalmente en el caso del espectro para el compuesto 2c, se tiene la relación $m/e = 670$ que como en los compuestos anteriores, coincide con adición nucleofílica del sustituyente al macrociclo. De la interpretación del espectro de masas, se puede concluir que en los compuestos 2a, 2b y 2c, únicamente se adicionó una amina bidentada al macrociclo.

En los compuestos 3a, 3b y 3c, se presenta similarmente a los compuestos correspondientes de níquel, el fragmento correspondiente al macrociclo de cobre con $m/e=476$, por otro lado, en todos los compuestos aparece el fragmento $m/e=491$, referente al macrociclo con el enlace N-H de la amina. Para el compuesto 3a, aparece la relación $m/e=535$, predicha para la fórmula empírica del compuesto, con una sola adición nucleofílica de la amina al macrociclo. En el caso del compuesto 3b, se presenta la relación $m/e=563$, correspondiente para la formula empírica del compuesto con una sola adición nucleofílica de la amina al macrociclo. Finalmente, en el caso del espectro para el compuesto 3c, se tiene la relación $m/e=675$ que al igual que en los casos anteriores, coincide con una adición nucleofílica del sustituyente al macrociclo. De la interpretación del espectro de masas se puede concluir que en los compuestos 3a, 3b y 3c, únicamente se adicionó una amina bidentada al macrociclo. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos para los compuestos 2a, 2b y 2c.

TABLA 3. Fragmentos característicos para los sólidos moleculares $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

COMPUESTO	FRAGMENTO	m/e
2a	$[C_{28}H_{20}N_4Ni]^+$	471
	$[C_{28}H_{21}N_5Ni]^+$	486
	$[C_{30}H_{27}N_6Ni]^+$	530
2b	$[C_{28}H_{20}N_4Ni]^+$	471
	$[C_{28}H_{21}N_5Ni]^+$	486
	$[C_{32}H_{31}N_6Ni]^+$	558
2c	$[C_{28}H_{20}N_4Ni]^+$	471
	$[C_{28}H_{21}N_5Ni]^+$	486
	$[C_{40}H_{47}N_6Ni]^+$	670
3a	$[C_{28}H_{20}N_4Cu]^+$	476
	$[C_{28}H_{21}N_5Cu]^+$	491
	$[C_{30}H_{27}N_6Cu]^+$	535
3b	$[C_{28}H_{20}N_4Cu]^+$	476
	$[C_{28}H_{21}N_5Cu]^+$	491
	$[C_{32}H_{31}N_6Cu]^+$	563
3c	$[C_{28}H_{20}N_4Cu]^+$	476
	$[C_{28}H_{21}N_5Cu]^+$	491
	$[C_{40}H_{47}N_6Cu]^+$	675

La espectrometría de masas, presenta un patrón de fragmentación muy similar como es de esperarse, en los compuestos anteriores, pero lo mas importante es el hecho que en todos los casos, se presentan fragmentos que equivalen a una sola adición nucleofílica, lo que apoyaría la espectroscopía IR y el análisis elemental. No es posible hacer una comparación entre los fragmentos obtenidos en los espectros con los de compuestos similares preparados por Kumar, Katovic y Taylor^{16,26,52} ya que en sus publicaciones no se presentan estudios similares de espectrometría de masas ni de RMN.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

En la tabla 4 se resumen los datos obtenidos de RMN de 1H para los compuestos 2a - 2c y 3a - 3c. La asignación de las señales fue realizada mediante la comparación con datos reportados en la literatura^{27,48,63}, teniendo el inconveniente de que todos los compuestos y en especial 2d y 3d (quienes no se lograron caracterizar por esta técnica), presentan una muy baja solubilidad, además de ser paramagnéticos, lo que hace difícil la resolución de las señales.

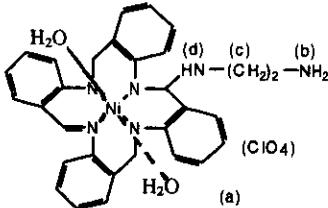
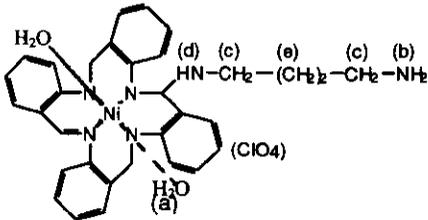
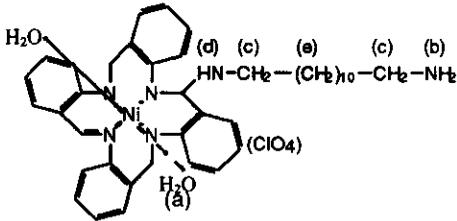
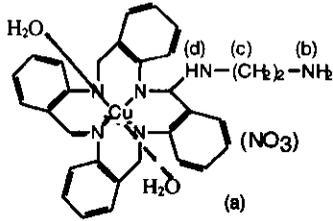
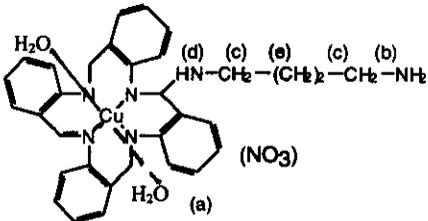
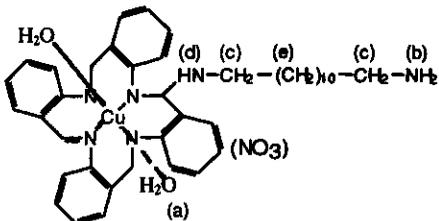
Los compuestos 2a a 2c fueron ligeramente disueltos en acetona deuterada y de los resultados obtenidos se observa que en el compuesto 2a, aparece la región aromática entre 6.51 y 7.53 ppm; en la parte alifática correspondiente al sustituyente, se presenta una señal en 1.12 ppm, asignada a los hidrógenos del grupo amina del extremo del sustituyente, mientras que la señal en 3.52 ppm corresponde al hidrógeno sobre el nitrógeno unido al macrociclo. En base a la integración del espectro se observa una clara relación 1:1 entre la amina bidentada y el macrociclo, es decir, únicamente una amina y enlazada sólo por uno de sus extremos.

En el compuesto 2b, se tiene una relación similar a 2a entre la amina y el macrociclo; la señal en 3.62 ppm, asignada al hidrógeno sobre el nitrógeno enlazado al macrociclo, además de la señal en 1.28 ppm, correspondiente a los hidrógenos del grupo amina, comprueban lo anterior. Finalmente, para el compuesto 2c, se observan las señales en 3.35 y 1.52 ppm asignadas respectivamente al hidrógeno del sustituyente enlazado al macrociclo y a los dos hidrógenos del otro extremo de la amina bidentada. Para los compuestos 2b y 2c también aparece en su espectro la presencia del macrociclo en las regiones que se encuentran entre 6.34 y 8.63 ppm.

Los compuestos 3a a 3c, fueron ligeramente disueltos en cloroformo deuterado y de los resultados obtenidos se observa que en todos los casos, aparece la región aromática que se encuentra en el rango entre 6.51-8.52 ppm²⁷. Para el compuesto 3a se presenta en el espectro una señal en 1.11 ppm, asignado a los hidrógenos del grupo amina del extremo del sustituyente, mientras que la señal en 3.29 ppm corresponde al hidrógeno sobre el nitrógeno unido al macrociclo. De acuerdo a la integración del espectro, se observa una clara relación 1:1 entre la amina bidentada y el macrociclo. Para el compuesto 3b, se tiene una relación similar a 3a entre la amina y el complejo: la amina bidentada se enlazó por uno de sus extremos al macrociclo; la señal en 3.56 ppm, asignada al hidrógeno sobre el nitrógeno enlazado al macrociclo, además de la señal en 1.26 ppm, correspondiente a los hidrógenos del grupo amina, comprueban lo anterior. En el caso del compuesto 3c, se observan las señales en 3.32 y 1.31 ppm asignadas al hidrógeno del sustituyente enlazado al macrociclo y a los dos hidrógenos del otro extremo de la amina bidentada respectivamente.

De los espectros de RMN es posible concluir, que se llevó a cabo una sola adición nucleofílica de la amina al macrociclo; dicha amina se enlazó al macrociclo únicamente por uno de sus extremos (reacciones 1 y 2). Desde luego los resultados obtenidos vía RMN, no son del todo satisfactorios debido a que como se mencionó al inicio, los compuestos presentan una solubilidad muy limitada, además de su comportamiento paramagnético, comprobado mediante susceptibilidad magnética.

TABLA 4. RMN de 1H para compuestos $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$ (ppm)

FORMULA	a	b	c	d	e	COMPUESTO
	6.51 – 7.53	1.12	2.82	3.52	-	2a
	6.65 – 8.63	1.28	2.73	3.62	1.56	2b
	6.34 – 7.41	1.52	2.51	3.35	1.23	2c
	6.63 – 8.52	1.111	-	3.29	2.72	3a
	6.55 – 8.29	1.26	2.65	3.56	1.70	3b
	6.34 – 7.41	1.52	2.51	3.35	1.23	3c

SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

En la tabla 5 se indican los valores de momento magnético para los compuestos paramagnéticos número 2 y 3, así como para sus materias primas; con dos y un electrón desapareado respectivamente. En el caso de los compuestos con Ni(II), este paramagnetismo probablemente sea debido, a una coordinación de seis en el ion metálico central, generada por los cuatro nitrógenos del macrociclo que se coordinan ecuatorialmente al Ni(II), más dos oxígenos de moléculas de agua que se encuentren coordinando axialmente al ion metálico. La presencia de estas moléculas de agua se indica claramente en el análisis elemental y la espectroscopía IR y se verifica posteriormente, mediante el análisis termogravimétrico. En todos los casos, se presentaría posiblemente, una geometría correspondiente al octaedro distorsionado⁹², que puede corroborarse mediante la espectroscopía UV-Vis.

TABLA 5. Geometría y Momento Magnético de los compuestos $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$

Compuestos	Electrones desapareados	Configuración electrónica	Geometría	(μ_B MB)
2a	2	d^8	Octaedro distorsionado	3.98
2b	2	d^8	Octaedro distorsionado	3.96
2c	2	d^8	Octaedro distorsionado	3.71
2d	2	d^8	Octaedro distorsionado	2.77
$[Ni(TAAB)](ClO_4)_2$	2	d^8	Octaedro distorsionado	3.16
3a	1	d^9	Octaedro distorsionado	2.25
3b	1	d^9	Octaedro distorsionado	2.87
3c	1	d^9	Octaedro distorsionado	2.03
3d	1	d^9	Octaedro distorsionado	2.02
$[Cu(TAAB)](NO_3)_2$	1	d^9	Octaedro distorsionado	2.01

ESPECTROSCOPIA UV- VISIBLE

Como se mencionó anteriormente, a partir de esta técnica espectroscópica realizada en los compuestos 2 (en sólidos y en disolución) y en los compuestos número 3 (en disolución), es posible completar los resultados obtenidos vía susceptibilidad magnética. La geometría del Ni(II) y del Cu(II) es la octaédrica; asignada a partir de las tres bandas características para esta geometría, en el

espectro¹⁰² (en la región de las transiciones d-d) de cada uno de los compuestos. Las bandas correspondientes a las transiciones d-d y algunas bandas correspondientes a las dobles ligaduras, obtenidas en los espectros UV-Vis, se indican en la tabla 6.

TABLA 6. Espectroscopía UV-Vis para los sólidos moleculares $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$ con su respectiva materia prima

Compuesto	Bandas en	Bandas correspondientes	Bandas correspondientes
	Transiciones d-d	a dobles ligaduras	a dobles ligaduras
	$\lambda(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$
2a	25700, 19600, 13900	37594, 43478, 48077	40000
2b	25500, 18700, 15000	37175, 44248, 47847	39683, 45662
2c	26900, 19100, 12400	37594, 48309	39526
2d	26100, 17800, 14800	36101, 42919, 48309	31546, 3906, 46512
Ni(TAAB)(ClO ₄) ₂	25400, 19500, 10500	30675, 37594, 44643	31546, 41667
3a	27800, 20000, 14600	38610, 42553	39526, 44248
3b	25000, 19900, 14600	37037, 47847	41494
3c	26100, 19300, 14300	43860, 54054	-
3d	25400, 20600, 14400	35587, 42553, 48309	32154, 38023, 46729
Cu(TAAB)(NO ₃) ₂	27000, 19200, 12300	36630,	40816

Tanto la materia prima como los compuestos sintetizados, presentan la misma geometría en su ion metálico central. En la materia prima tanto de níquel(II) como de cobre(II), se suponen sus iones metálicos como octaedros distorsionados (capítulo 8), esto debido a la coordinación ecuatorial del metal con los cuatro nitrógenos del macrociclo, mas dos oxígenos provenientes de moléculas de agua, coordinados axialmente (el agua es producto de la síntesis del macrociclo). Las mediciones de susceptibilidad magnética y la presencia de las tres bandas en las transiciones d-d¹⁰² confirman lo anterior.

De las mediciones de susceptibilidad magnética y de la espectroscopía UV-Vis, se observa un comportamiento paramagnético en los compuestos con una geometría de octaedro distorsionado para el ion metálico^{53,54}. La presencia de dos moléculas de agua coordinadas axialmente al ion metálico, mas los cuatro nitrógenos del macrociclo coordinados ecuatorialmente al mismo, es la estructura que correspondería, ya que según Kumar y Katovic, las diaminas no se coordinan al ion metálico y por esto, ambos proponen para sus compuestos tratados con diaminas pero sin moléculas de agua, una geometría para el ion metálico de cuadro plano, con valores de μ_{ef} iguales a cero. En los compuestos sintetizados, se presentan moléculas de agua que hacen la diferencia en la estructura y en los valores correspondientes de μ_{ef} . En este caso, debido a la baja solubilidad de los

compuestos, no fue posible generar monocristales para difracción de rayos X. Por esta razón, no se presentan datos cristalográficos que corroboren las estructuras.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Como complemento de la información sobre la presencia de moléculas de agua de coordinación en los compuestos, además de identificar la temperatura de descomposición de los mismos, para la posterior preparación de las películas delgadas de dichos compuestos, se realizó el análisis termogravimétrico. Las curvas termogravimétricas de los compuestos 2 y 3, se realizaron bajo condiciones de atmósfera de N_2 y velocidad de calentamiento de $20^\circ C/min$. Los porcentajes de descomposición más significativos, así como las temperaturas en que estos ocurren, se muestran en la tabla 7.

El sólido molecular 2a, pierde las moléculas de agua a una temperatura de $260^\circ C$. La amina bidentada que se presenta como substituyente en el compuesto, se descompone a aproximadamente $355^\circ C$; a temperaturas superiores, el macrociclo es quien comienza a descomponerse hasta llegar a $795^\circ C$ donde posiblemente quede como producto de la descomposición el NiO . En el caso de los compuestos 2b, 2c y 2d las primeras dos moléculas de agua se pierden en $200^\circ C$ aproximadamente, esto probablemente sea indicio de que estas moléculas sean “agua de cristalización” y alrededor de $300^\circ C$, los compuestos 2b y 2d pierden las 2 moléculas de agua restantes y que deben ser moléculas de agua coordinadas al níquel, formando parte de su esfera de coordinación y corroborando su geometría de octaedro distorsionado, 2c las pierde a aproximadamente $240^\circ C$. Por otro lado el compuesto 2b pierde la amina bidentada a alrededor de $400^\circ C$, mientras que la amina bidentada para 2c se descompone aproximadamente en $340^\circ C$ y las dos aminas de 2d se pierden a $575^\circ C$ aproximadamente. A temperaturas superiores a las de descomposición de las aminas, los macrociclos metálicos de los compuestos son quienes comienzan a descomponerse. Del análisis termogravimétrico para los compuestos 2a-2d, es posible concluir que de los cuatro compuestos, 2c es el que presenta la menor estabilidad térmica y el compuesto 2d el que presenta la mayor.

TABLA 7. Porcentajes de descomposición con respecto a la temperatura para los sólidos moleculares [M((TAAB)(H₂O)₂L_n)]

Compuesto	Temperatura (°C)	Descomposición (%)	Peso molecular Acumulado (g/mol)
2a	260.00	5.41	36
	355.00	14.28	95
	401.79	20.79	138
	600.45	78.32	521
	784.64	85.15	567
2b	196.43	4.90	36
	310.00	9.87	72
	401.00	21.806	159
	600.45	53.13	388
	784.00	90.00	657
2c	200.00	4.24	36
	239.00	8.56	72
	340.00	32.20	271
	400.00	36.65	308
	600.00	62.81	529
	789.60	95.50	804
2d	200.89	3.57	36
	312.00	7.08	72
	575.00	46.31	526
	600.45	56.80	578
	784.62	77.83	792
3a	189.73	5.74	36
	200.89	6.29	40
	300.00	15.02	95
	401.79	33.43	211
	600.45	52.02	329
	803.57	55.43	351
3b	225.00	5.17	36
	300.00	10.34	72
	368.30	23.72	165
	401.79	24.70	172
	600.45	35.80	249
	805.80	42.62	297
3c	120.00	4.64	36
	140.00	9.28	72
	200.00	24.57	191
	240.00	34.95	271
	400.00	54.45	422
	600.00	82.32	638
	778.57	90.75	704
3d	175.00	3.52	36
	475.00	7.0	72
	600.45	5.93	61
	801.34	6.01	61

El compuesto 3a pierde dos moléculas de agua a una temperatura de 189°C para el caso de 3b, el primer par de moléculas seguramente de cristalización, se pierden a 225°C mientras que el otro par de moléculas de agua, posiblemente coordinadas al cobre, se pierden en 300°C. La amina bidentada para estos compuestos se descompone alrededor de 300°C en el compuesto 3a y en 368°C para 3b; a temperaturas superiores a estas, comienza la descomposición de los macrociclos de cobre, hasta que se llega a temperaturas cercanas a 800°C donde ninguno de los dos compuestos ha llegado a convertirse en el óxido respectivo de cobre, ya que a estas alturas se encuentran en alrededor de un 50% de descomposición. El compuesto 3c es mucho más inestable térmicamente que los anteriores: las dos moléculas de agua de cristalización que lo constituyen, son eliminadas a aproximadamente 120°C, mientras que las dos moléculas de coordinación se pierden a 140°C, la amina se descompone a alrededor de 240°C y para 779°C ya se ha perdido un 90% del compuesto. Finalmente el compuesto 3d se presenta como el más estable térmicamente de los cuatro ya que hasta 801°C, solo se ha perdido un 6% del mismo. El compuesto 3c es el más inestable térmicamente y el compuesto 3d es el más estable térmicamente de los cuatro.

En el análisis elemental se tiene la presencia de moléculas de agua que de acuerdo con el análisis termogravimétrico son tanto de cristalización como de coordinación. Con respecto a la evaluación de las propiedades eléctricas en película delgada para estos materiales, se conoce a partir de éste análisis, el intervalo de temperaturas en donde se debe preparar dichas películas, sobre todo si se quiere que éstas sean de apariencia amorfa, así como también, el intervalo en temperatura en que puede ser evaluada la corriente eléctrica que fluye a través de los compuestos. Todos los compuestos son térmicamente estables, siendo esto buen indicio ya que si se pretende que tengan propiedades de semiconductores, se debe recordar que la conductividad en este tipo de materiales, se incrementa con la temperatura y si el compuesto es estable a altas temperaturas (por arriba de 100°C), puede funcionar adecuadamente como semiconductor.

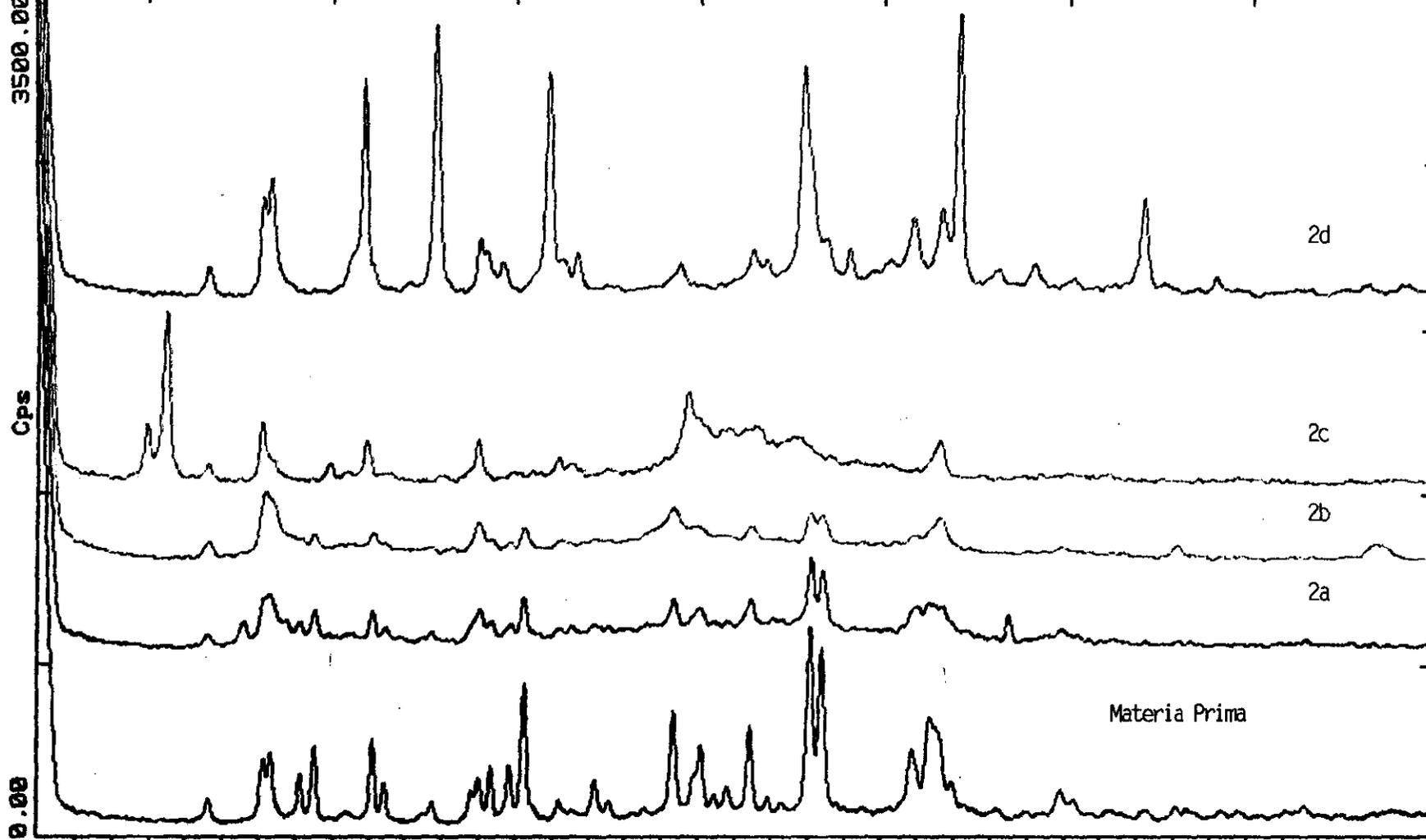
DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Debido a la baja solubilidad de los compuestos $[M(TAABL_n)]$, aunque se utilizaron gran cantidad de técnicas de cristalización^{7,35,36,45,50} no fue posible obtener monocristales de los mismos, ni aún con la técnica de “acupuntura en geles”(Apéndice I). Principalmente por esta razón; en estos materiales se realizó la difracción de rayos X en polvos, analizándose las señales mediante la

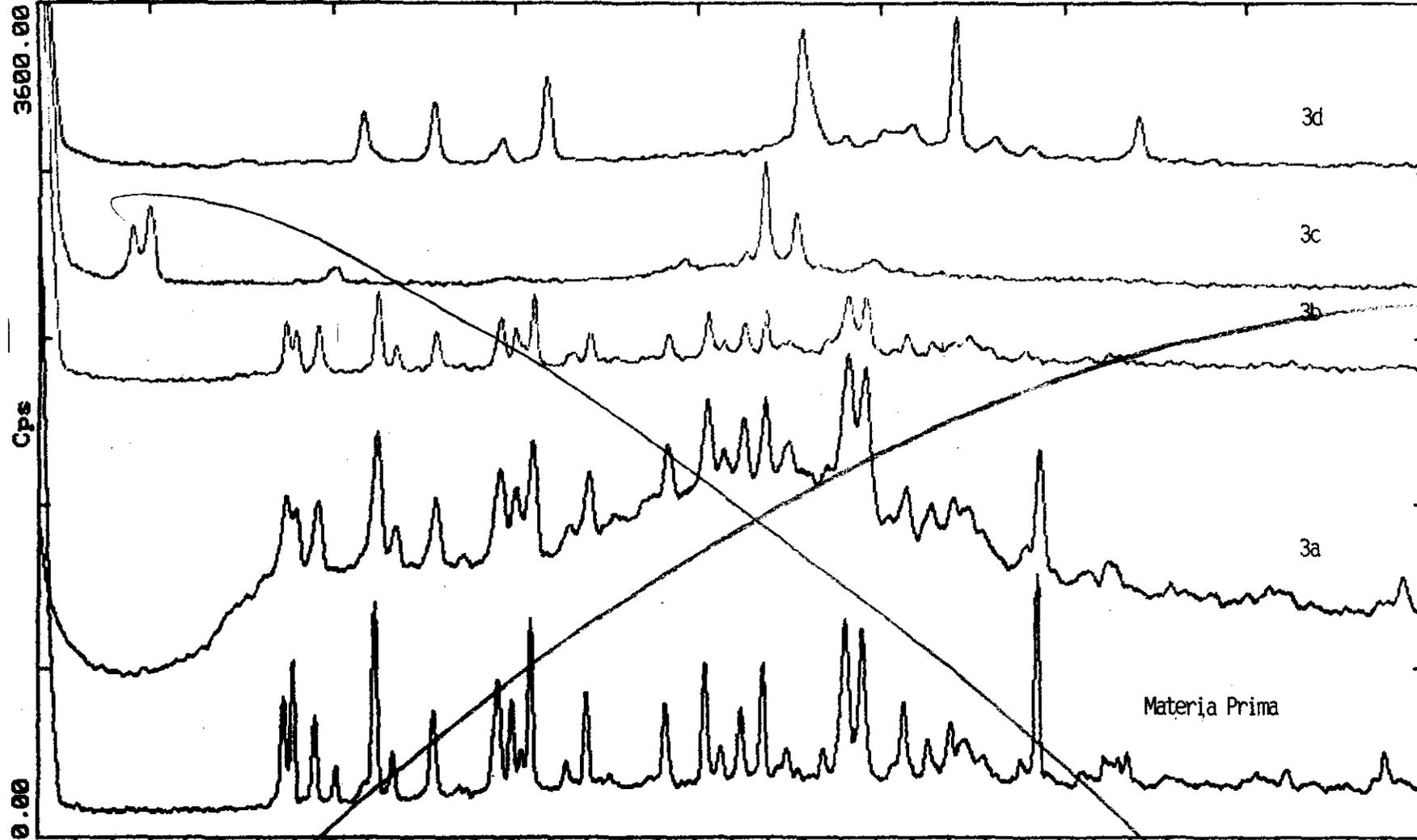
comparación con patrones reportados en archivo de datos PDF1, Joint Committee Powder Diffraction Standar (JCPDS), International Center of diffraction date (ICDD) del ASTM y contra los patrones referentes a la materia prima. En la figura 1, se muestran los patrones de difracción para los compuestos $[Ni(TAABL_n)]$, además del patrón de difracción para el macrociclo $[Ni(TAAB)](ClO_4)_2$ y en la figura 2, se muestran los patrones de difracción para los compuestos $[Cu(TAABL_n)]$, con el patrón de difracción para el macrociclo $[Cu(TAAB)](NO_3)_2$ del cual partieron.

La falta de información de rayos X en polvos para estos compuestos, origina que no sea posible asignar los picos del patrón de difracción, a la estructura de los mismos, ya que éstos debido a su forma y composición, presentan un gran número de señales que sólo es posible asignar, cuando se tiene un compuesto de referencia en la base de datos o cuando se conocen las posiciones atómicas de los integrantes del compuesto. Por comparación con el espectro del $[Ni(TAAB)](ClO_4)_2$ y del macrociclo $[Cu(TAAB)](NO_3)_2$, se observa que en los espectros de los compuestos 2a, 2b, 3a y 3b se presentan intensidades correspondientes a la presencia tanto del macrociclo como del sustituyente; pero de manera desplazada, lo que indica que los productos son diferentes a los dos reactivos de los cuales partieron. Por otro lado los compuestos se presentan como materiales de baja cristalinidad. El resto de los compuestos, se presentan en el espectro, con una apariencia más cristalina que en el caso de los compuestos anteriores, aquí una vez más, se tiene la presencia de compuestos completamente diferentes a la materia prima de la cual partieron; esto se puede concluir mediante la presencia de nuevos máximos o máximos similares a la materia prima pero con valores en intensidad desplazados.

La difracción de rayos X en polvos, permite establecer que se trata de compuestos poco cristalinos que actualmente no se encuentran reportados: diferentes al macrociclo del cual partieron, esto de acuerdo con la búsqueda realizada en la base de datos PDF1 y en la literatura. Las técnicas de refinamiento como la de Riedveld no se emplean en el análisis de los patrones de difracción de éstos compuestos debido a que no se conocen las posiciones atómicas de los integrantes de los mismos.



A:\WJGL-6.RAW WJGL-266 2.66 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJGL-5.RAW WJGL-11 1.126 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJGL-7.RAW WJGL-7 1.46 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJGL-8.RAW WJGL-8 8+6 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJGL-28.RAW WJGL-28 10028 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)



A:\WJG-267.RAW WJG-267 2.67 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJG-1127.RAW WJG-1127 1.127 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJG-147.RAW WJG-147 1.47 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\WJGL-12.RAW ET-7 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL28.RAW W-JGL28 10028 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

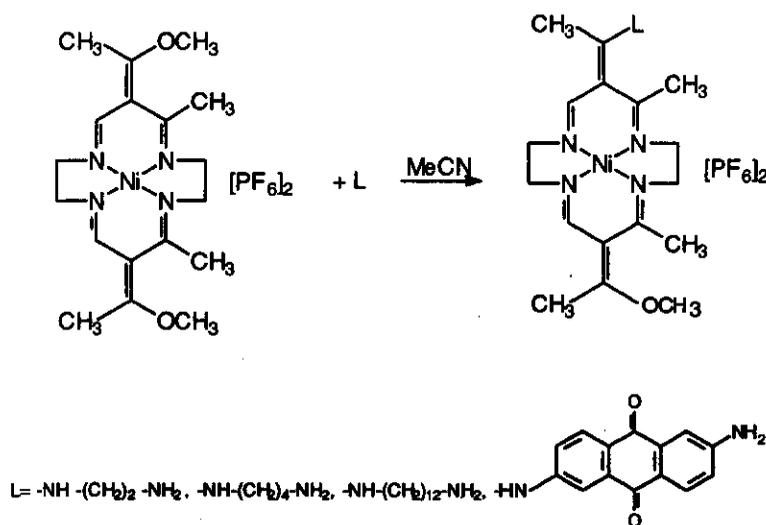
CAPITULO IV

COMPUESTOS $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estos compuestos se forman primero por la metilación del complejo de Jäger, para producir el derivado metil vinil eter, como su sal PF_6 y posteriormente, tratar de convertirlo en un derivado alquilado con aminas bidentadas, de acuerdo con lo establecido en los trabajos de Bohdan y Busch^{62,68}. De acuerdo con Bohdan⁶², la reacción es fuertemente dependiente de la naturaleza de las aminas ya que según sea mas grande, se requieren mayores tiempos de reacción y se debe tener mas cuidado en proteger la reacción de la humedad, dado que el agua tiende a descomponerla debido a una reprotonación del reactivo.

Los compuestos $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$ (compuestos 4a-4d), se prepararon mediante la reacción 1; a partir del DADMTANi alquilado en el carbonilo^{41,62} para generar grupos metoxi en el mismo sitio y posteriormente; tratar el compuesto con las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona. Los productos obtenidos son sólidos de color anaranjado; inestables al aire, higroscópicos, ligeramente solubles en cloroformo, acetonitrilo y diclorometano. En el capítulo 8 se dan detalles experimentales y propiedades físicas de los compuestos.



Reacción 1. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$

En la tabla 1 se presenta el análisis elemental para estos compuestos. El compuesto 4a, está constituido por dos moléculas de agua, el compuesto 4b se constituye de tres, el 4c de siete moléculas y el 4d está constituido por ocho moléculas de agua. De acuerdo con la literatura; estos compuestos son altamente higroscópicos e inestables con la humedad del aire, sobre todo los que presentan aminas de gran tamaño como la 1,12-diaminododecano y la 2,6-diamino antraquinona; por lo anterior, es que se presenta en los compuestos 4c y 4d, esta gran cantidad de moléculas de agua.

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$.

Compuesto	Análisis calculado	Análisis Obtenido
4a	50.11%C, 7.91%H y 18.46% N.	50.92%C, 7.08%H y 18.00 % N
4b	50.30%C, 8.38%H y 16.77% N.	50.50%C, 8.06%H y 16.66 % N
4c	50.66%C, 9.61%H y 12.22% N.	51.47%C, 9.20%H y 12.57 % N
4d	50.20%C, 6.75%H y 11.34% N.	50.15%C, 6.28%H y 11.23 % N

Los compuestos fueron estructuralmente caracterizados por los métodos espectroscópicos IR, UV-Vis, RMN de ^1H , así como espectroscopía de masas por la técnica de FAB, del modo positivo. Por otro lado, estos productos también fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvos. Para verificar el grado de descomposición de los compuestos con la temperatura, se realizó análisis termogravimétrico y finalmente se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética para complementar la caracterización en cuanto a la coordinación del ion metálico y geometría del mismo.

ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Las bandas relevantes de los compuestos, fueron asignadas por comparación con las referentes a las materias primas y con datos obtenidos de la literatura. Los valores obtenidos de bandas IR para los compuestos 4, se muestran en la tabla 2.

El que la reacción se lleve a cabo adecuadamente, se puede comprobar en principio por la espectroscopía IR, ya que de acuerdo con Cairns y Busch^{67,68} en los espectros IR para los compuestos 4a a 4d, se presentan tres bandas. La primer banda es la asignada a la vibración de

estiramiento C=C en 1615 cm^{-1} y la segunda, corresponde a la vibración C=N en 1565 cm^{-1} ; ambas para el macrociclo de níquel. La tercer banda, es la debida a la vibración N-H de la amina enlazada al macrociclo en 3390 cm^{-1} . Con las dos primeras bandas en el espectro, se verifica la alquilación del complejo de Jäger, mientras que con la tercera, se comprueba el que la amina se enlazó al macrociclo. Una banda adicional que según Kumar y Katovic^{16,26}, se presenta en adiciones de aminas bidentadas a complejos tetraaza de níquel, es la debida a la vibración del grupo amina del extremo no enlazado, que aparece entre 2923 y 3424 cm^{-1} . La presencia de esta banda indica que la amina bidentada, únicamente se enlazó por uno de sus extremos al complejo. Esto es importante ya que de acuerdo con los estudios realizados por Bohdan, Cairns y Busch^{62,67,68}, podría llegar a suceder que una amina del tamaño de la 1,12-diaminododecano, se enlazara al complejo por sus dos extremos a partir de las correspondientes zonas alquiladas.

Los espectros de los compuestos 4a a 4d, no presentan la señal asignada a la vibración del grupo O-H. Esto se debe probablemente, al hecho de que la banda de la vibración N-H es muy intensa y se presenta en regiones cercanas a donde se encuentra la señal del grupo O-H. Por otro lado, los espectros IR para estos compuestos, se realizaron en hexacloro butadieno, con la finalidad de eliminar en la medida de lo posible, la presencia de agua en los compuestos y mejorar así la señal referente a la vibración N-H.

TABLA 2. Bandas características de IR (cm^{-1}) para los sólidos moleculares $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{NH})$
4a	1624	1577	3395	2918, 2970
4b	1628	1574	3405	2914
4c	1630	1577	3391	2921, 2852
4d	1631	1557	3405	2942, 2960

ESPECTROMETRIA DE MASAS

Los fragmentos más importantes, para los compuestos número 4 obtenidos por espectrometría de masas con la técnica FAB⁺, se resumen en la tabla 3, donde se listan los valores de la relación masa/carga (m/e) correspondientes a los calculados para los isótopos más abundantes⁸⁰.

Para los espectros de los cuatro compuestos, se presenta claramente el fragmento correspondiente al peso molecular del complejo de Jäger alquilado; con $m/e = 391$. Otros fragmentos característicos para estos compuestos, son los que corresponden a la relación $m/e = 329$ y 360 , asignados al complejo de Jäger sin sus respectivas regiones alquiladas. Particularmente, el compuesto 4a presenta un fragmento que corresponde al peso molecular del complejo, mas una amina bidentada enlazada a él; esto con una relación $m/e = 419$. Los compuestos 4b y 4c, también presentan el fragmento que corresponde al compuesto, constituido por una amina enlazada al macrociclo del níquel con $m/e = 447$ y 559 respectivamente. Por último, al igual que en los casos anteriores; el compuesto 4d, únicamente presenta el fragmento referido al complejo de Jäger, con una sola amina enlazada a él. Este fragmento está referido en el espectro para una relación $m/e = 597$. De la interpretación del espectro de masas, se puede concluir que para todos los compuestos; se enlazó una amina bidentada al macrociclo.

TABLA 3. Fragmentos característicos para los sólidos moleculares $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$

COMPUESTO	FRAGMENTO	m/e
4a	$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}]^+$	329
	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONi}]^+$	360
	$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}]^+$	391
	$[\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{ONi}]^+$	419
4b	$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}]^+$	329
	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONi}]^+$	360
	$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}]^+$	391
	$[\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{ONi}]^+$	447
4c	$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}]^+$	329
	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONi}]^+$	360
	$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}]^+$	391
	$[\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{ONi}]^+$	559
4d	$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}]^+$	329
	$[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONi}]^+$	360
	$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}]^+$	391
	$[\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{Ni}]^+$	597

SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

En la tabla 4 se indican las geometrías y los valores de momento magnético para los compuestos 4a a 4d. En los materiales diamagnéticos 4a, 4b y 4c, se presenta una geometría de cuadrado plano para una coordinación de cuatro en el Ni(II), generada por los cuatro nitrógenos coordinados ecuatorialmente a él⁸¹. En el compuesto 4d ligeramente paramagnético, el Ni(II) presenta una geometría también correspondiente al cuadro plano con coordinación de cuatro, debida a los cuatro nitrógenos del macrociclo que rodean al ion metálico. Este último compuesto no fue posible purificarlo satisfactoriamente, debido a lo anterior; es que se presenta un valor de μ_{ef} diferente de cero.

TABLA 4. Geometría y Momento Magnético de los compuestos $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$

Compuesto	Electrones desapareados	Configuración electrónica	Geometría	$\mu_{\text{ef}}(\text{NB})$
4a	0	d^8	Cuadrado Plano	0
4b	0	d^8	Cuadrado Plano	0
4c	0	d^8	Cuadrado Plano	0
4d	0	d^8	Cuadrado Plano	0.67
DADMTANi	0	d^8	Cuadrado Plano	0

ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Esta técnica espectroscópica fue llevada a cabo en sólidos y en disolución para los compuestos 4a a 4d. Debido a la baja solubilidad de los mismos, en disolución no se llevó a cabo de manera cuantitativa. En la región de las transiciones d-d en los espectros, se observa la banda característica de la geometría de cuadrado plano para el Ni(II)¹⁰², cuyo valor de longitud de onda se reporta en la

tabla 5. En el espectro del compuesto 4d, también se observa en la zona de las transiciones d-d, la banda asignada al $\text{Ni}(\text{II})^{102}$ para la geometría de cuadrado plano. El hecho de que su susceptibilidad magnética presente un ligero paramagnetismo en el compuesto, indica que en el mismo, se encuentran pequeñas impurezas del complejo alquilado, (que no fue posible eliminarlas durante la purificación del compuesto), sin embargo; la geometría en el ion metálico es la misma que en el resto de los compuestos. La materia prima, como se indica en el capítulo 8, también presenta para el $\text{Ni}(\text{II})$, una geometría de cuadrado plano. La tabla 5 también muestra algunas bandas posiblemente de transferencia de carga para estos compuestos.

TABLA 5. Espectroscopía UV-Vis para los sólidos moleculares

$[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$ con su respectiva materia prima

Compuesto	Banda d/d	Bandas correspondientes	Bandas correspondientes
	Transición d-d	$\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$
4a	21800	32895, 47619	35714
4b	24700	40160, 48309	32787
4c	25600	40160, 48544	32787
4d	25900	32573, 36630	35461
DADMTANi	19700	38610, 47619	41322

De las mediciones de susceptibilidad magnética a los compuestos, se observa de acuerdo con la literatura⁶⁷, un comportamiento diamagnético en los mismos. La espectroscopía electrónica complementa los resultados anteriores, indicando como era de esperarse, una geometría de cuadrado plano para el ion metálico en los compuestos. Esta geometría, correspondiente al número de coordinación de 4, es debida a los cuatro nitrógenos del macrociclo, coordinados ecuatorialmente al ion metálico central.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Las curvas termogravimétricas de los compuestos 4a, 4b y 4d, se realizaron bajo atmósfera de N_2 y velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Los porcentajes de descomposición más significativos, así como las temperaturas en que estos ocurren, se muestran en la tabla 6.

De los resultados obtenidos se observa que los compuestos 4a y 4b, tienen patrones térmicos muy similares: ambos pierden sus moléculas de agua a temperaturas por debajo de 300°C . Estas moléculas deben corresponder a "agua de cristalización", aunque en los respectivos termogramas, no se visualiza exactamente la temperatura en que se pierden estas moléculas. Por otro lado, a temperaturas por arriba de 350°C , se descomponen las aminas para estos compuestos, lo que equivale a alrededor de un 20% del peso. A temperaturas cercanas a 450°C , el compuesto 4b pierde un porcentaje cercano al 55%, que equivale a la descomposición de los grupos externos al macrociclo. En ambos compuestos, a temperaturas cercanas a 700°C , se ha perdido alrededor de un 85% del compuesto. El compuesto 4a es más inestable y el compuesto 4d es el más estable de los cuatro ya que hasta 620°C se descompone la amina integrante del compuesto.

La termogravimetría presenta cuatro compuestos térmicamente estables, sobre todo 4d, aunque no se debe perder de vista, que estos compuestos son por otro lado altamente inestables al aire y a la humedad, lo que hace que entre otras cosas, se presenten moléculas de agua en la fórmula de los compuestos.

A partir de este análisis, se corrobora el hecho acerca de que el agua en los compuestos, es únicamente de cristalización, los ligantes por lo tanto; y de acuerdo con la espectroscopia IR, se adicionaron a la zona del carbonilo en los macrociclos.

TABLA 6. Porcentajes de descomposición con respecto a la temperatura para los sólidos moleculares



Compuesto	Temperatura (°C)	Descomposición (%)	Peso Molecular Acumulado (g/mol)
4a	310	7.91	36
	350	20.88	95
	444	64.73	160
	694	89.60	408
4b	320	10.78	54
	365	28.14	141
	455	54.32	272
	703	85.08	426
4d	190	19.43	144
	620	51.42	381
	799	54.15	401

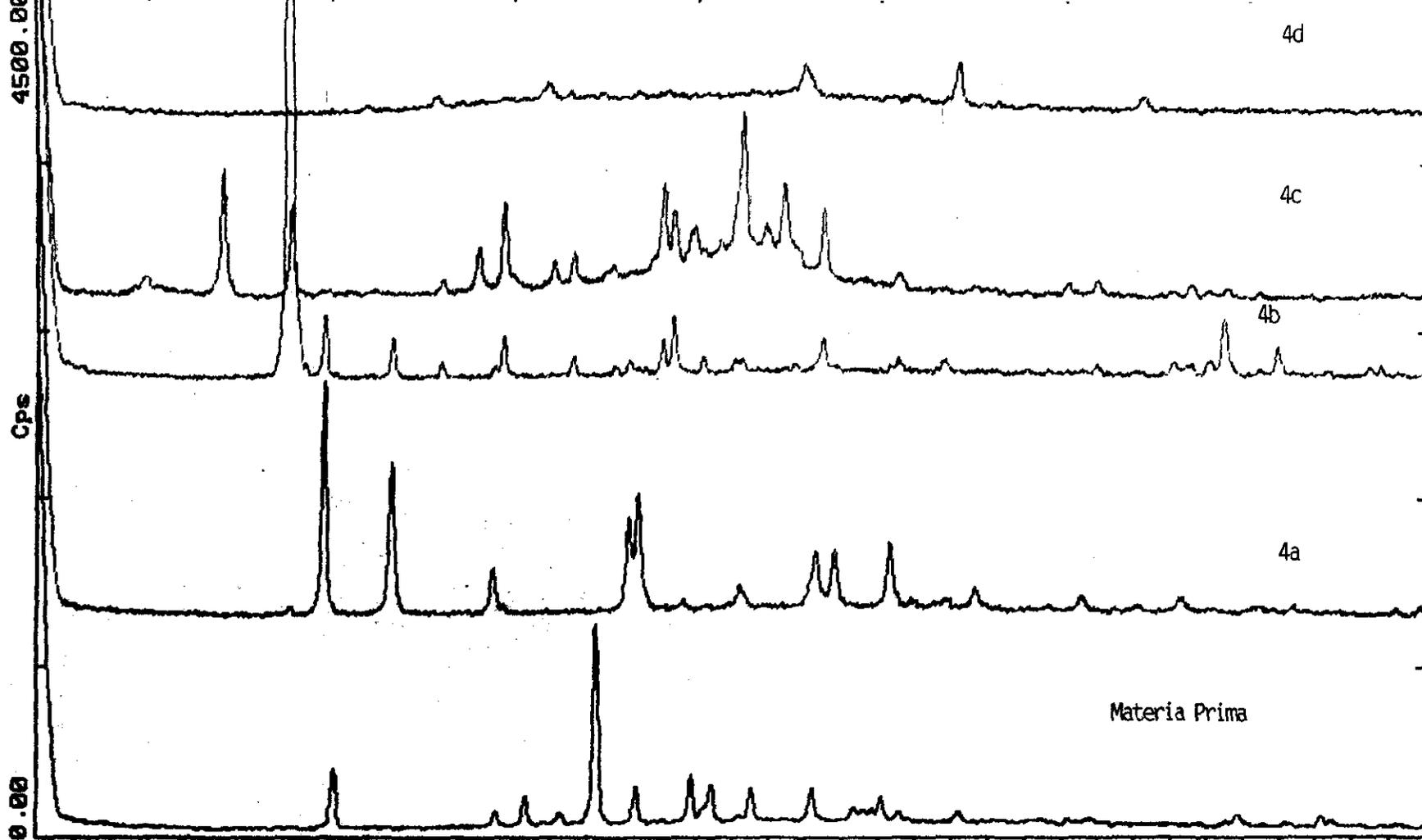
DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Similarmente al resto de los compuestos sintetizados en el presente trabajo, aunque se emplearon gran cantidad de técnicas para cristalización^{7,35,36,45,50}, debido a la baja solubilidad de los compuestos 4a, 4b, 4c y 4d, no fue posible obtener monocristales de los mismos, por esta razón; se realizó la difracción de rayos X en polvos. Por otro lado, esta técnica de análisis también se llevó a cabo, con la finalidad de conocer la apariencia amorfa o cristalina de los compuestos. En la figura 1, se muestran los patrones de difracción para estos compuestos, además del patrón de difracción para el macrociclo de níquel.

Las señales en el patrón de difracción se analizaron mediante la comparación con patrones reportados en archivo de datos PDF1, Joint Committee Powder Diffraction Standar (JCPDS), International Center of diffraction date (ICDD) del ASTM y contra los patrones referentes a la materia prima. En los cinco patrones se observan marcadas diferencias en cuanto a forma del patrón de difracción y desplazamiento en las intensidades del mismo, que hacen pensar que en todos los casos, se trata de compuestos diferentes. Lo anterior, origina como en los compuestos sintetizados anteriormente, que no sea posible asignar los picos del

patrón de difracción a la estructura de los compuestos, ya que éstos debido a su forma y composición, presentan un gran número de señales que sólo es posible asignar cuando se tiene un compuesto de referencia o en todo caso, cuando se conocen las posiciones atómicas de los integrantes del compuesto, tal y como se requiere en las técnicas de refinamiento como la de Riedveld. Por otro lado; salvo 4d que se presenta como material completamente amorfo, los compuestos restantes, tienen una apariencia ligeramente cristalina que debe ser evaluada en el material, en la forma de película delgada; como medida inicial de la aplicación del modelo de Tauc en la explicación del comportamiento eléctrico de estos compuestos.

Por otro lado; la importancia de este análisis, radica en la determinación de la apariencia de éstos compuestos, quienes se presentan; como los de mayor apariencia amorfa, con respecto al resto de los compuestos sintetizados. Es de esperarse, que en la película delgada (preparada a partir de los datos térmicos arrojados por el análisis termogravimétrico), su apariencia amorfa aumente y su comportamiento eléctrico pueda ser explicado por el modelo de Tauc.



Materia Prima

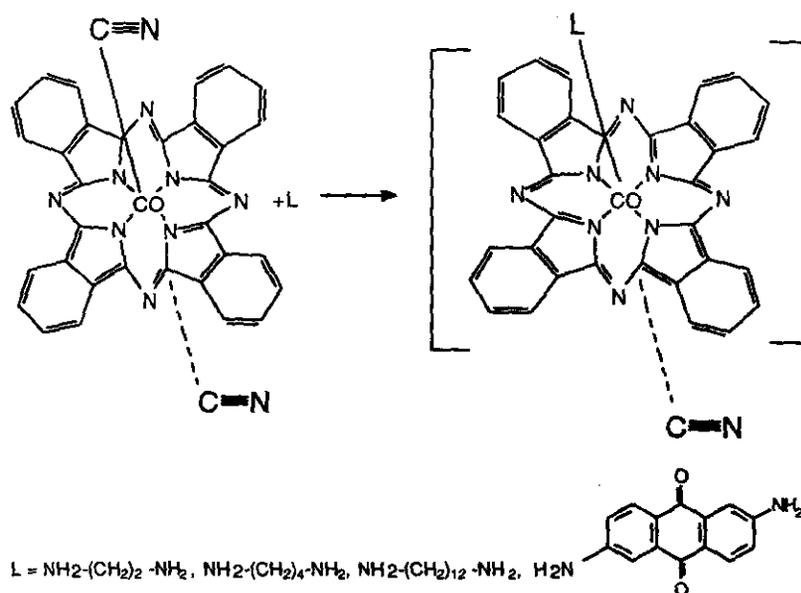
A:\W-JGL16.RAW W-JGL16 226 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL15.RAW W-JGL15 2.112 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL13.RAW W-JGL13 2ET39 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL14.RAW W-JGL14 2.14 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL26.RAW W-JGL26 1026 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

CAPITULO V

COMPUESTOS FtCo(CN)L

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevó a cabo la síntesis del $[\text{FtCoCN}]_n$, vía separación del cianuro de sodio del NaFtCo(CN)_2 . El tratamiento del $[\text{FtCoCN}]_n$ con moléculas base L como la etilendiamina (5a), la 1,4-diaminobutano (5b), la 1,12-diaminododecano (5c) y la 2,6-diaminoantraquinona (5d), lleva a los complejos monoméricos FtCo(CN)L . La selección del átomo central de la ftalocianina, se realizó debido a la facilidad de síntesis de la unidad FtMCN con el cobalto y a su posibilidad de hexacoordinación por medio de un enlace coordinado adicional³¹. Los compuestos FtCo(CN)L , se prepararon de acuerdo con la reacción química 1. Los productos obtenidos son sólidos de colores azulados; estables al aire, 5a, 5b y 5c ligeramente solubles en diclorometano y en cloroformo, mientras que 5d, es insoluble en disolventes polares y no polares. En el capítulo 8 se dan detalles experimentales y propiedades físicas de los compuestos.



Reacción 1. Síntesis de FtCo(CN)L

En la tabla 1 se da el análisis elemental para estos compuestos: 5a, 5b y 5d presentan una molécula de agua en su fórmula, mientras que 5c presenta tres.

Tabla 1. Análisis elemental de los compuestos FtCo(CN)L

Compuesto	Análisis calculado	Análisis Obtenido
5a	62.31%C, 3.71%H y 22.85% N.	62.54%C, 3.12%H y 22.57 % N
5b	63.25%C, 4.13%H y 21.94% N.	63.40%C, 4.25%H y 20.99 % N
5c	65.69%C, 7.42%H y 16.42% N.	65.50%C, 7.78%H y 15.98 % N
5d	67.73%C, 3.48%H y 15.80% N.	67.06%C, 3.86%H y 15.66 % N

Los compuestos fueron estructuralmente caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR, UV-Vis, RMN de ^1H , así como espectrometría de masas por la técnica de FAB, del modo positivo. Por otro lado estos productos también fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvos. Para verificar el grado de descomposición de los compuestos con la temperatura, se realizó análisis termogravimétrico y finalmente se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética, para complementar la caracterización en cuanto a la coordinación del ion metálico y geometría del mismo.

ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Las bandas relevantes de los compuestos, fueron asignadas por comparación con las referentes a las materias primas y con datos obtenidos de la literatura³¹. Los valores obtenidos de bandas IR para los compuestos 5, se muestran en la tabla 2.

Estudios realizados por Metz³¹ indican que durante la adición del ligante a $[\text{FtCoCN}]_n$, la banda referente a la vibración ciano en los espectros IR, se desplaza con reducción del donante σ e incremento del aceptor π de los ligantes que son trans a los grupo ciano. Esta tendencia es comparable con la de los compuestos análogos de la serie bis ciano (glioximato)Co(III) y corre paralela con las estabilidades térmicas de los complejos observados. La explicación para este comportamiento deriva de una combinación de las fuerzas de enlace Co-C y C-N. La fuerza del enlace Co-C, está determinada casi exclusivamente por las habilidades σ -donantes de los ligantes ciano, así que un ligante σ -donante más fuerte, trans al grupo ciano, reduce la acidez de Lewis del átomo central y así, en comparación con un ligante σ -donante mas débil con propiedades de ácido

π , que incrementa la acidez, causa un desplazamiento hacia valores inferiores de la banda del grupo ciano.

De acuerdo con lo anterior³¹ los sólidos moleculares 5a a 5d, deben presentar en sus espectros la banda de absorción referente a la vibración del grupo ciano, ya que ésta es principalmente, la que da indicio sobre el hecho de que los ligantes se hayan o no coordinado al ion metálico del macrociclo. Antes de adicionar el ligante, el espectro de la materia prima presenta la banda asignada a la vibración C≡N en 2158 cm⁻¹, estudios realizados por Metz³¹ indican que después de la adición del ligante, la banda se desplaza hasta un intervalo de valores que va de 2142 a 2148 cm⁻¹. Por otro lado, la ausencia de la señal de vibración referente al grupo ciano, indicaría la coordinación al Co (III), por dos moléculas del ligante en sus dos posiciones axiales. En los sólidos moleculares 5a y 5b, se presenta claramente la banda debida a la vibración C≡N aunque desplazada con respecto a los valores reportados, esto es debido al tipo de ligantes adicionados, en donde hasta la fecha, no se han reportado en la literatura sólidos moleculares de este tipo, sintetizados a partir de aminas bidentadas. Los compuestos 5c y 5d no presentan la señal asignada a la vibración C≡N, esto es indicio de una doble adición del ligante al macrociclo, es decir; existe coordinación en la quinta y sexta posición del Co(III).

Otra señal característica en estos espectros, es la que corresponde a la vibración NH₂ en la región de 2920 a 3070 cm⁻¹; para el caso de las aminas alifáticas utilizadas como ligantes y de 3200 a 3424 cm⁻¹ para la 2,6-diaminoantraquinona. Los cuatro compuestos presentan en su espectro las bandas correspondientes a dicha vibración. Por otro lado, la presencia de la banda referente a la vibración N-H en estos espectros, puede indicar el hecho de que las aminas bidentadas, se coordinaron por sus dos extremos o que en una misma molécula del macrociclo de cobalto, se coordinaron dos ligantes³². La señal referente a la vibración N-H, no se encuentra asignada en la literatura para este tipo de sólidos moleculares, pero de acuerdo con trabajos realizados por Kumar y Katovic^{16,26} en adiciones nucleofílicas de aminas bidentadas a macrociclos metálicos, se asigna la vibración N-H a las bandas dentro de la región de 3954 a 3372 cm⁻¹. Los compuestos 5c y 5d presentan estas señales en sus espectros, mientras que en los sólidos moleculares 5a y 5b no se presentan; siendo esto último, indicio de una sola coordinación por parte del ligante al ion metálico.

Lo anterior se apoya en el análisis elemental; en donde de acuerdo con los resultados obtenidos, para los compuestos 5a y 5b se presenta una molécula del ligante y para los compuestos 5c y 5d se presentan dos. Por otro lado los compuestos 5a, 5b y 5d presentan en su fórmula una molécula de

agua y el compuesto 5c presenta tres de éstas moléculas. En los espectros de los sólidos moleculares 5a a 5c, se presenta claramente la señal de la vibración O-H que indica la presencia de moléculas de agua en estos compuestos. En el compuesto 5d no se observa la presencia de la banda asignada a la vibración O-H, esto es debido a que las bandas asignadas a la vibración NH₂ de gran intensidad, ocultan a la banda generada por las moléculas de agua en el compuesto.

TABLA 2. Bandas características IR (cm⁻¹) para los compuestos FtCo(CN)L

Compuesto	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
5a	2135	-	3070,2921	3391
5b	2140	-	3035,2921	3374
5c	-	3332	3060,2920	3424
5d	-	3065	3208,3334, 3424	-
[FtCoCN] _n	2122	-	-	-

De la interpretación del espectro IR para los compuestos anteriores, se puede concluir en base a los estudios realizados por Metz³¹, que el desplazamiento de la banda correspondiente a las vibraciones del modo de estiramiento del grupo ciano, es el principal indicador acerca de la coordinación del ligante con el ion metálico central. Por otro lado; las bandas asignadas a las vibraciones de los modos de estiramiento de los grupos amina en los espectros, apoyan el hecho de la coordinación del ligante al macrociclo.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los fragmentos más importantes de los compuestos 5a, 5b y 5c obtenidos por espectrometría de masas con la técnica FAB⁺, se resumen en la tabla 3, donde se listan los valores de la relación masa/carga (m/e) correspondientes a los calculados para los isótopos más abundantes. Sin embargo; los resultados no son muy confiables y la asignación de señales se dificulta debido a que la solubilidad de los compuestos es muy limitada y para el compuesto 5d, no fue posible realizar este tipo de análisis debido a que no es soluble en disolventes polares y no polares.

En los compuestos 5a, 5b y 5c, se presenta el fragmento correspondiente al compuesto FtCoCN con m/e = 597, además, también en todos los casos aparece el fragmento m/e = 613, referente al anterior

macrociclo con su grupo ciano coordinado al ion metálico, más el fragmento NH_2 de la amina. Para el compuesto 5a, no se presentan más fragmentos en el espectro, para el 5b, aparece la relación $m/e = 685$, predicha para la fórmula empírica del compuesto con una sola amina bidentada coordinada al Co (III). En el caso del compuesto 5c, de la misma manera que en el espectro del sólido molecular 5a, no se presentan otras señales que den información acerca del peso molecular del compuesto sintetizado. La espectrometría de masas, salvo en el caso del compuesto 5b, no es una técnica que proporcione información acerca de la composición de los sólidos moleculares número 5.

TABLA 3. Fragmentos característicos para los sólidos moleculares FtCo(CN)L

COMPUESTO	FRAGMENTO	m/e
5a	$[\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Co}]^+$	597
	$[\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_{10}\text{Co}]^+$	613
5b	$[\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Co}]^+$	597
	$[\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_{10}\text{Co}]^+$	613
	$[\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_{11}\text{Co}]^+$	685
5c	$[\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Co}]^+$	597
	$[\text{C}_{33}\text{H}_{17}\text{N}_{10}\text{Co}]^+$	613

De la espectrometría de masas, no se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto al hecho de cuantas aminas, fueron coordinadas al macrociclo de cobalto. Por otro lado; no fue posible hacer una comparación entre los fragmentos obtenidos en los espectros con los de compuestos preparados por Metz y Diehl^{13,31} ya que en sus publicaciones, no se presentan sólidos moleculares preparados con aminas bidentadas coordinadas al ion metálico.

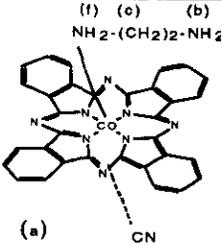
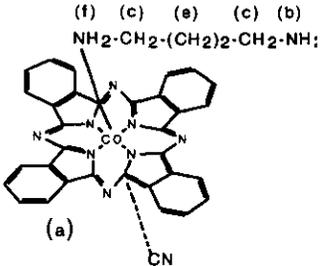
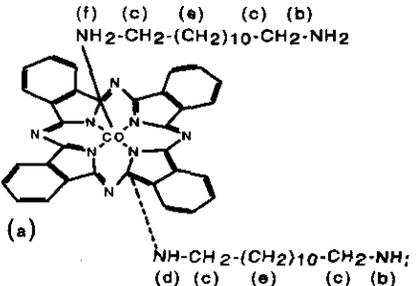
RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

En la tabla 4 se resumen los datos obtenidos de RMN de ^1H para los compuestos 5a a 5d. La asignación de las señales fue realizada mediante la comparación con datos reportados en la literatura, teniendo el inconveniente de que todos los compuestos y en especial 5d (que no se logró caracterizar por esta técnica), presentan una muy baja solubilidad, lo que hace difícil la resolución de las señales.

Los compuestos 5a a 5c fueron ligeramente solubles en cloroformo deuterado y de los resultados obtenidos se observa que en los tres compuestos, aparece la región aromática reportada en la literatura^{13,31} entre 8.2 y 9.6 ppm. En la parte alifática⁶³ correspondiente al ligante para el compuesto 5a, se presentan las señales en 1.4 y 1.6 ppm, asignadas a los hidrógenos de los respectivos grupos amina. En base al espectro se observa una relación 1:1 entre la amina y el macrociclo de cobalto. En el compuesto 5b, se presenta una señal en 3.5 ppm asignada a los hidrógenos del grupo amina. La señal de los dos hidrógenos sobre el nitrógeno coordinado al ion metálico, no se alcanza a distinguir en el espectro. Parece ser, de acuerdo con las tenues señales presentes en el espectro, que la relación presente de reactivos en el compuesto 5b es 1:1. Por último, para el compuesto 5c, se observan las señales en 6.77 y 1.54 ppm, asignadas respectivamente al protón del ligante enlazado al macrociclo y a los dos hidrógenos del otro extremo de la amina bidentada, mas una señal en 2.10, referente a los dos hidrógenos sobre el nitrógeno coordinado al ion metálico. En este último espectro las señales son tan pequeñas debido básicamente a lo poco soluble de los compuestos que es difícil establecer claramente si existe una relación 1:1 o 1:2 de los reactivos que formaron el sólido molecular.

De los espectros de RMN obtenidos, es posible concluir que los compuestos 5a y 5b, están constituidos únicamente por una amina y probablemente el compuesto 5c, se constituya por dos. Por otro lado, la presencia de la señal correspondiente al grupo ciano en los espectros de los sólidos moleculares, sería un claro indicio, sobre todo para el compuesto 5c, del número de aminas coordinadas al Co (III). Sin embargo; no fue posible realizar un análisis de RMN en ^{13}C por la baja solubilidad de los compuestos.

TABLA 4. Datos de ^1H para compuestos FtCo(CN)L (ppm)

FORMULA	a	b	c	d	e	f	Compuesto
 <p>(f) (c) (b) NH₂-(CH₂)₂-NH₂</p> <p>(a)</p>	8.24-9.60	1.40	2.05	-	-	1.60	5a
 <p>(f) (c) (e) (c) (b) NH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-NH₂</p> <p>(a)</p>	8.22-9.59	3.50	2.60	-	1.50	-	5b
 <p>(f) (c) (e) (c) (b) NH₂-CH₂-(CH₂)₁₀-CH₂-NH₂</p> <p>(a)</p>	8.23-9.60	1.54	2.68	6.77	1.25	2.10	5c

SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

En la tabla 5 se indican las geometrías y los valores de momento magnético para los compuestos paramagnéticos 5a a 5d, así como para el macrociclo de cobalto (III) y la ftalocianina de cobalto (II) de la cual partieron. En estos sólidos moleculares, se presenta una geometría probable, correspondiente al octaedro con coordinación de seis (al igual que en la ftalocianina y el macrociclo de cobalto (III)), debida a los cuatro nitrógenos del macrociclo que rodean ecuatorialmente al Co(III), mas una molécula del grupo CN⁻ y una de amina en los compuestos 5a y 5b y dos moléculas de amina en los compuestos 5c y 5d, coordinadas axialmente en la sexta posición.

TABLA 5. Geometría y Momento magnético de los compuestos FtCo(CN)L y su materia prima

Compuestos	Electrones desapareados	Configuración Electrónica	Geometría	μ_{ef} (MB)
5a	0	d^6	Octaedro	0.65
5b	0	d^6	Octaedro	0.73
5c	0	d^6	Octaedro	0.50
5d	0	d^6	Octaedro	0.58
$[\text{FtCoCN}]_n$	0	d^6	Octaedro	0.77

De acuerdo con la literatura^{13,31}, estos compuestos deben ser diamagnéticos, con un valor de $\mu_{ef}=0$ y una geometría de octaedro. Sin embargo; los sólidos moleculares presentan un comportamiento ligeramente paramagnético con valores de μ_{ef} en un rango entre 0.5 y 0.73 MB. Lo anterior puede deberse básicamente a la presencia de impurezas de cobalto (II), que influyen directamente sobre el cobalto hexacoordinado de los sólidos moleculares sintetizados.

ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Esta técnica espectroscópica no fue posible llevarla a cabo en los compuestos 5a-5d de manera cuantitativa, debido a la baja solubilidad presente en estos compuestos. En base a las mediciones de susceptibilidad magnética, se sabe que los compuestos presentan impurezas de Co (II). Cualitativamente es posible determinar en los espectros, en la región de las transiciones d-d, dos transiciones en el Co(III) octaédrico, que probablemente correspondan al Co(II). En la tabla 6 se listan los datos de las diferentes transiciones d-d de las bandas correspondientes a los espectros UV-Vis, también se indican algunas bandas debidas a dobles ligaduras.

TABLA 6. Espectroscopía UV-Vis para los compuestos FtCo(CN)L con su respectiva materia prima

Compuesto	Bandas de Transición d-d	Bandas correspondientes a doble ligadura	Bandas correspondientes a doble ligadura
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$
5a	15000, 11900	29412, 22173, 16639	22573, 18975, 16181
5b	16600, 13300	47847, 41841, 35842	45455, 38168, 33333
5c	16600, 13000	35842, 29070,	37879, 33003,
5d	16600, 13500	42194, 35587, 29412	38168, 32362, 27100
[FtCoCN] _n	15100, 11500	48309, 42017, 35842	44248, 38023, 32680

De las mediciones de susceptibilidad magnética se determina un comportamiento ligeramente paramagnético con una geometría de octaedro para el ion metálico^{31,65} confirmada vía espectroscopía electrónica. La presencia de una molécula del ligante mas una molécula del grupo ciano en quinta y sexta posición de la esfera de coordinación del Co(III) y los cuatro nitrógenos del macrociclo coordinados ecuatorialmente al ion metálico, son los responsables de esta geometría para los compuestos 5a y 5b. El octaedro para los compuestos 5c y 5d se forma a partir de la hexacoordinación del Co(III) con cuatro nitrógenos del macrociclo más dos aminas bidentadas en posición axial. De acuerdo con Metz y Gillard^{31,65} los compuestos deberían ser diamagnéticos con un valor de $\mu_{\text{eff}} = 0$. Sin embargo; estos compuestos presentan un ligero paramagnetismo generado probablemente la presencia de impurezas presentes en el compuesto. La eliminación de estas impurezas es un proceso largo, tedioso y normalmente incompleto⁹⁴.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Las curvas termogravimétricas para los compuestos 5a-5d, se obtuvieron bajo atmósfera de N₂ y velocidad de calentamiento de 20°C/min. Los porcentajes de descomposición más significativos, así como las temperaturas en que estos ocurren, se muestran en la tabla 7.

TABLA 7. Porcentajes de descomposición con respecto a la temperatura para los compuestos FtCo(CN)L

Compuesto	Temperatura (°C)	Descomposición (%)	Peso Molecular Acumulado (g/mol)
5a	175	2.76	18
	240	11.42	77
	421	15.99	108
	675	65.24	440
	771	87.77	592
5b	560	2.56	18
	667	5.72	40
	798	8.40	59
	mayor que 800	14.96	105
5c	170	5.28	54
	450	41.18	452
	467	48.47	496
	674	69.20	708
	794	81.29	832
5d	160	1.69	18
	440	46.28	492
	668	75.33	801

De la tabla anterior se observa que el compuesto 5a, pierde su molécula de agua a aproximadamente 175°C, mientras que el compuesto 5b, aparentemente la pierde por arriba de 560°C. A 170°C, el compuesto 5c pierde las tres moléculas de agua que lo constituyen, siendo esta temperatura muy similar, a la temperatura en que el compuesto 5a perdió su molécula de agua y a su vez, también es similar a 160°C, temperatura en que 5d pierde la molécula de agua que lo integra. En todos los casos se supone que las moléculas de agua presentes son "agua de cristalización" de los sólidos moleculares.

El análisis termogravimétrico, corrobora el hecho establecido por análisis elemental y espectroscopía IR, sobre la coordinación de seis en el ion metálico originada por moléculas diferentes al agua.

La amina bidentada del compuesto 5a se pierde a 240°C aproximadamente y el resto del compuesto se descompone por arriba de 421°C. En el compuesto 5b, la amina se descompone a temperaturas superiores a 800°C, aunque debido a la gran estabilidad térmica del compuesto, no logra visualizarse en el termograma la temperatura exacta en que esto ocurre, ya que a 798°C únicamente se ha descompuesto un 8.4% del peso total del sólido molecular. El compuesto 5c, pierde sus aminas a una temperatura de 450°C, esta temperatura es muy similar a la temperatura de 440°C en donde el compuesto 5d, pierde también sus respectivas aminas. Por otro lado, los compuestos 5a y 5c presentan una estabilidad térmica similar ya que por ejemplo; a temperaturas entre 770 y 790°C, ambos compuestos han perdido aproximadamente un 80% de su peso. El compuesto 5a, es de los cuatro compuestos, el más inestable térmicamente y el compuesto 5b es el más estable térmicamente.

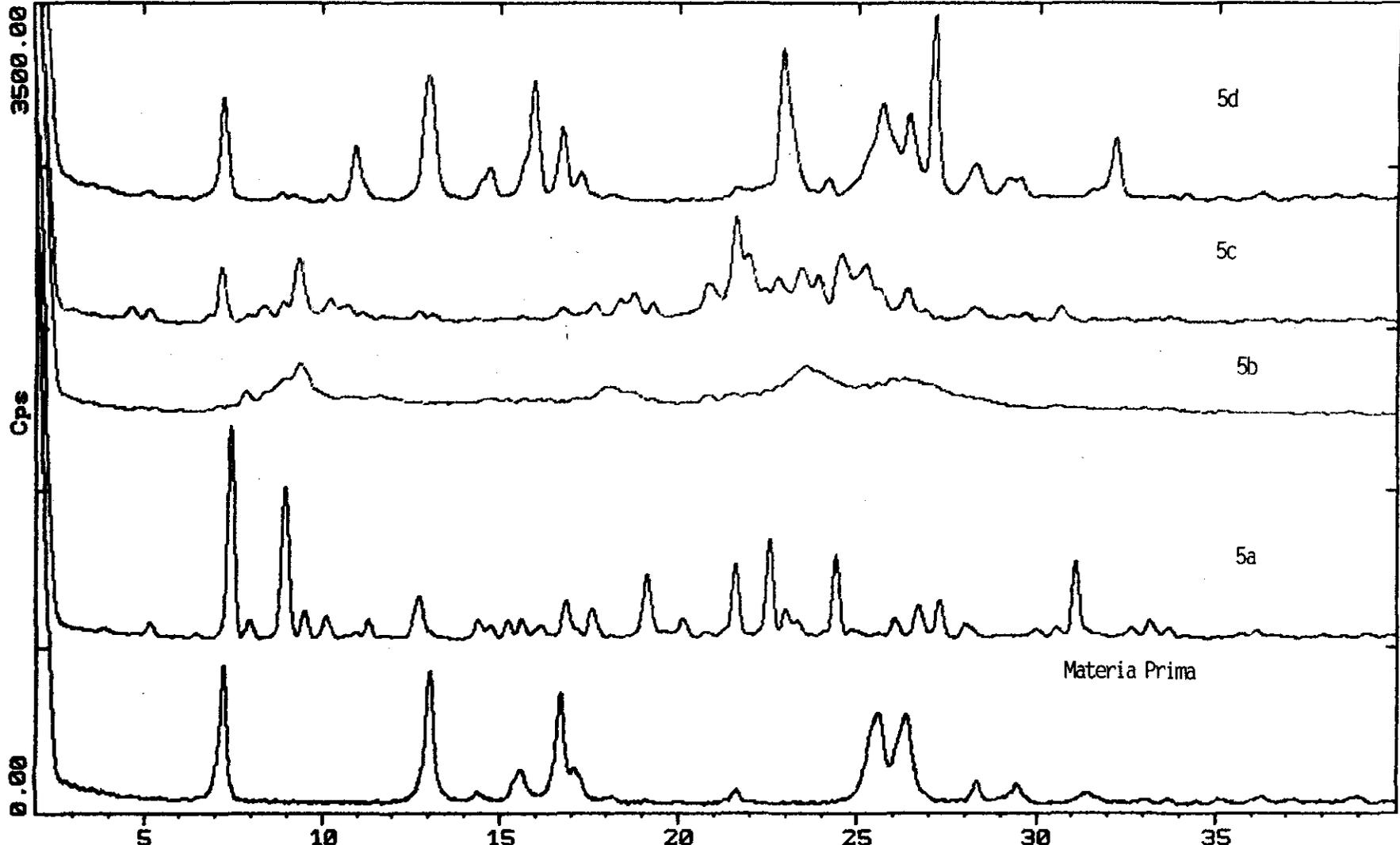
La información anterior permite establecer el intervalo de temperaturas, dentro de las cuales pueden prepararse las películas delgadas de estos materiales, películas que en principio deben mostrar una apariencia amorfa que permita la aplicación del modelo de Tauc en la explicación de las propiedades eléctricas de dichos compuestos.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Debido a la baja solubilidad de los compuestos³¹, no fue posible obtener monocristales de los mismos, por esta razón en estos materiales moleculares se realizó la difracción de rayos X en polvos¹³. En la figura 1, se muestran los patrones de difracción para estos compuestos de apariencia cristalina, comparados con el patrón de difracción del macrociclo de cobalto del cual partieron. Los cinco patrones indican la presencia de compuestos diferentes. El compuesto 5a presenta en su espectro señales diferentes a las de los reactivos, lo mismo sucede con los compuestos 5b y 5c, en donde también se tienen presentes señales que corresponden al sólido molecular formado. El patrón de difracción para el compuesto 5d, es similar al presentado por el macrociclo de cobalto correspondiente; las diferencias en las intensidades presentadas en ambos patrones son mínimas y

parecería que el compuesto no es más que una mezcla de los dos reactivos. Sin embargo; en el patrón del compuesto 5d, aparecen señales semejantes a las presentadas por el compuesto 5a, lo que indicaría la presencia de un compuesto diferente. La falta de patrones de difracción reportados para este tipo de compuestos, hace más difícil su análisis por medio de esta técnica. aunque es posible concluir de la difracción de rayos X en polvos, que se tiene la presencia en todos los casos, de compuestos no reportados por esta técnica anteriormente y diferentes a la materia prima de la cual partieron.

En los compuestos se presenta una apariencia. En este caso; las películas delgadas deben prepararse a muy altas temperaturas, que generen un gradiente térmico elevado entre la temperatura del sustrato y del compuesto. Sin embargo, de acuerdo con el análisis termogravimétrico, los compuestos son altamente estables térmicamente y la formación de películas amorfas será difícil de lograr, tomando además en cuenta que durante la evaporación de los compuestos, se desprenden radicales ciano.



A:\W-JGL3.RAW W-JGL3 JGL 2.64 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL1.RAW W-JGL1 JGL 1.124 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL2.RAW W-JGL2 JGL 1.44 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL4.RAW W-JGL4 JGL ET4 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
 A:\W-JGL4.RAW W-JGL4 4 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

CAPITULO VI

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

INTRODUCCIÓN

En los compuestos sintetizados, se evaluó la variación de la corriente eléctrica como función de la temperatura a voltaje constante de 100V en régimen óhmico tanto en pastillas como en películas delgadas. Con los datos anteriores, se determinó la resistencia eléctrica que presentan estos materiales. A partir de la resistencia eléctrica y utilizando las dimensiones de las pastillas y películas delgadas, se determinó la conductividad de los compuestos con las relaciones establecidas en el Apéndice II.

La caracterización química y estructural, de los polvos de los compuestos a partir de los cuales se prepararon las pastillas, se indica en los capítulos II, III y IV. Para la caracterización de las películas delgadas depositadas, se empleó: la espectroscopía IR, la espectroscopía UV-Vis (Apéndice III), la difracción de rayos X en polvos y la Elipsometría.

En la preparación de películas delgadas, se empleó un sustrato de vidrio Corning 7059 y un evaporador con bomba de difusión, fuente de poder de 0 a 100 A y aparato de lectura Pirani Penny.

Las medidas de IR para las películas delgadas se obtuvieron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet 5-MX. El índice de refracción y el espesor de las películas se determinaron por Elipsometría, utilizando un elipsómetro manual de ángulo variable Gaetner L117, que utiliza como fuente de luz un láser de helio-neón, con un haz de 1 mm de diámetro y longitud de onda de 632.8 nm a una potencia de aproximadamente 1mwatt. Los tambores que permiten rotar el analizador y el polarizador de este elipsómetro, están graduados para medir ángulos desde 0 a 360° con intervalos de 1° y además constan de una escala vernier que permite medir hasta décimas de grado. El ángulo de incidencia utilizado fue de 70°. Los valores tanto del índice de refracción como del espesor de las películas se calculan tomando lecturas iniciales y finales (A_1 , P_1 , A_2 y P_2), de ángulos para el analizador y polarizador, para los cuáles ocurre extinción del haz reflejado. Estos datos se introducen al programa establecido por el fabricante que calcula el espesor y el índice de refracción de las películas.

Las medidas de transmitancia UV-Vis para las películas, fueron hechas con un espectrofotómetro Shimadzu 260 de doble haz. La Difracción de polvos se llevó a cabo en un difractómetro de polvos SIEMENS D5000 con radiación de cobre $K\alpha$, y monocromador de grafito a 1°(2 θ /min). Por

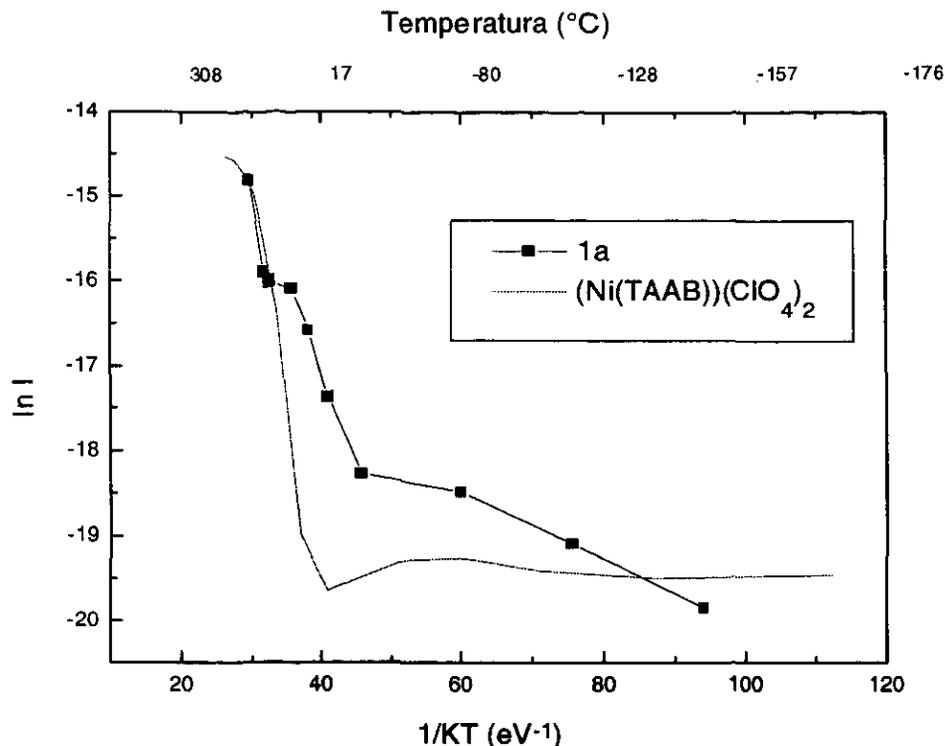
último, para la medición de la variación de la corriente con la temperatura en pastilla y en película delgada, se empleó una fuente de voltaje Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 485, acoplados a un adquirente de datos HP3421 y controlados con una computadora PC programable.

MEDICIÓN DE $\ln I$ vs $1/T$ Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN PASTILLAS

La variación de la conductividad eléctrica con la temperatura, es de gran significado físico para diferenciar entre metales y semiconductores³. En el presente trabajo, se pretende sintetizar compuestos que presenten un comportamiento semiconductor. Debido a lo anterior, es necesario evaluar el comportamiento eléctrico de dichos compuestos con la temperatura ya que pensando en “el modelo de Bandas” que explica satisfactoriamente, el transporte de cargas eléctricas en semiconductores inorgánicos; la conductividad se incrementa con la temperatura en materiales semiconductores y disminuye con la temperatura en los conductores.

En las gráficas siguientes se muestran las curvas de la dependencia de la corriente eléctrica a través de las pastillas de los compuestos sintetizados, con la temperatura (para temperatura entre -150°C y 170°C); para un voltaje constante aplicado en régimen óhmico. Con los estudios realizados en pastillas de los compuestos, únicamente se pretende establecer el comportamiento del material, en cuanto a si es conductor, semiconductor o aislante y una medida de la resistencia que este presenta al paso de la corriente eléctrica, sin embargo; los valores de conductividad obtenidos para los compuestos, no son absolutos, sino mas bien relativos entre sí, debido a que el espesor de las pastillas (~ 1 mm) es demasiado grande, y se desconoce, en la geometría planar dada, la trayectoria real para la conducción a lo largo del material.

De la gráfica 1, se observa que en el compuesto $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$ (**1a**), la corriente eléctrica se incrementa continuamente, conforme aumenta la temperatura; esto indica que **1a**, es un material semiconductor. Para el $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, la corriente eléctrica a bajas temperaturas, se mantiene casi constante, sin embargo; al llegar a una temperatura aproximada de 17°C , la corriente eléctrica se incrementa drásticamente, comportándose como un material semiconductor. En ambos materiales, la corriente eléctrica se incrementa considerablemente cuando se encuentran a temperaturas cercanas a los 17°C ; este incremento en corriente no tiene que ver con cambios estructurales en dichos compuestos ya que ellos, de acuerdo con el análisis termogravimétrico, son estables térmicamente, a temperaturas superiores a 300°C .

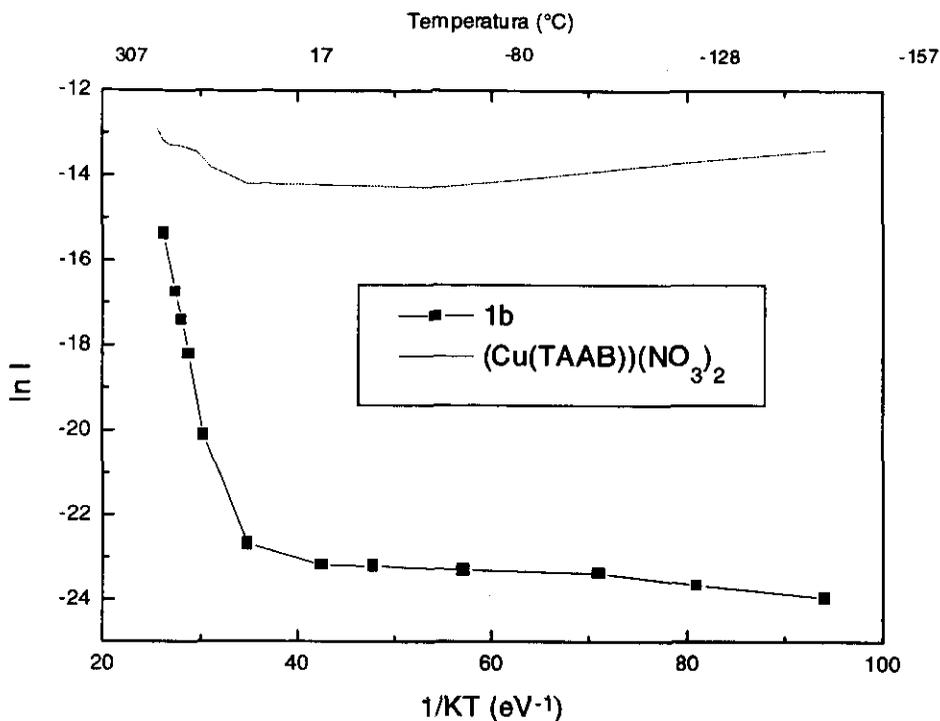


GRÁFICA 1. Corriente eléctrica como función de la temperatura para 1a y su materia prima, en pastilla

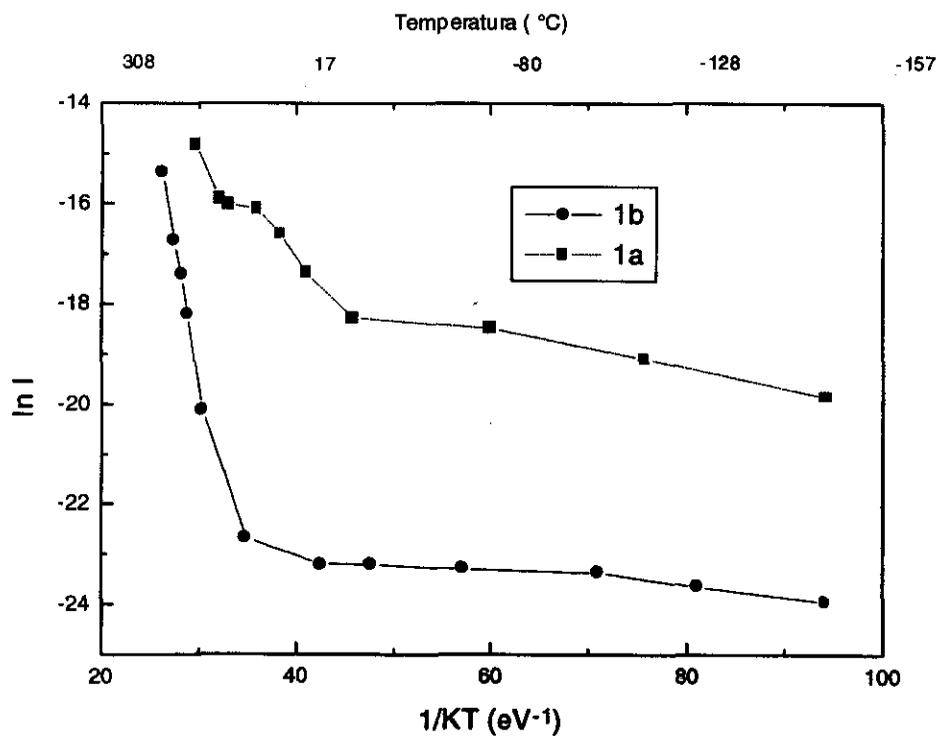
De la gráfica 2 se observa que el $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, conduce mayor cantidad de corriente eléctrica que $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$ (**1b**). Por otro lado, ambos materiales presentan un comportamiento semiconductor a temperaturas mayores que la temperatura ambiente, a temperaturas inferiores, su comportamiento es casi independiente de la temperatura. La temperatura de descomposición para estos materiales, se encuentra por arriba de 200°C ; de tal manera que en el intervalo estudiado de temperaturas, no ocurrió un cambio en la composición química de los compuestos.

En la gráfica 3 se observan las curvas para los compuestos 1a y 1b; ambos materiales como se mencionó anteriormente, presentan un comportamiento semiconductor, aunque el compuesto 1a, es mas conductor que 1b. La diferencia entre estos dos compuestos, es el ion metálico central: en el caso del compuesto 1a, este ion es el Ni(II) con una configuración electrónica basal $3d^8 4s^0 4p^0$ y dos electrones desapareados, mientras que en el compuesto 1b, el ion metálico central es el Cu(II) con una configuración electrónica $3d^9 4s^0 4p^0$ y un electrón no apareado; por otro lado al recorrer la serie de transición, se observa una ligera contracción en el tamaño de los orbitales 3d; por tanto, la superposición del orbital 3d disminuye generándose rápidamente una banda un poco mas estrecha. En una banda estrecha, los electrones están más fuertemente unidos a los núcleos; las repulsiones

interelectrónicas se vuelven importantes, sobre todo las repulsiones entre los electrones de un mismo átomo¹⁰⁴, esto puede llegar a afectar el transporte de cargas en el compuesto 1b.

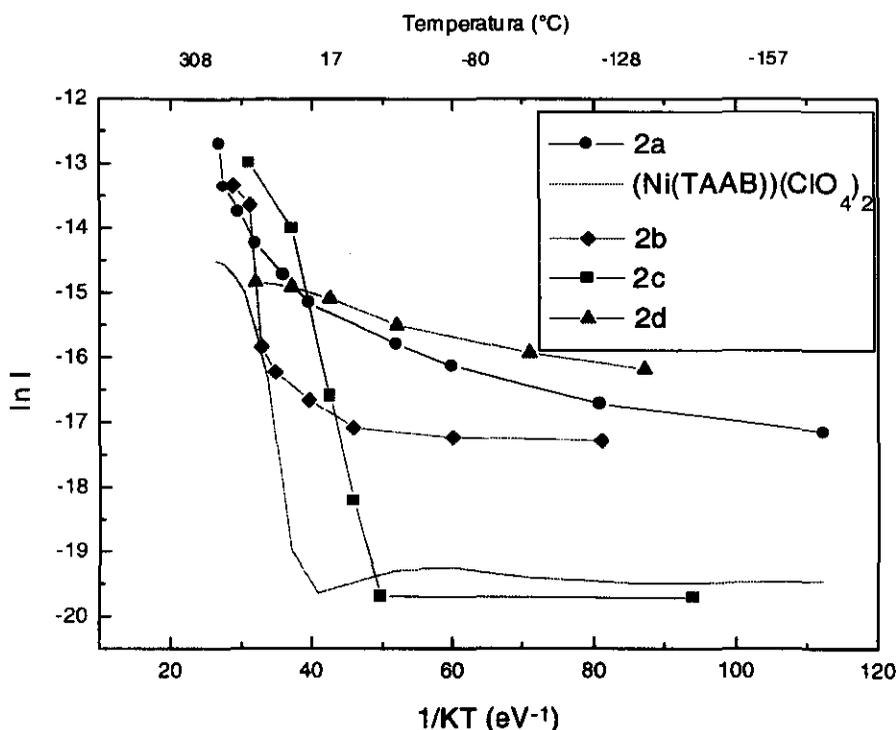


GRÁFICA 2. Corriente eléctrica como función de la temperatura para 1b y su materia prima, en pastilla



GRÁFICA 3. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos 1a y 1b, en pastilla

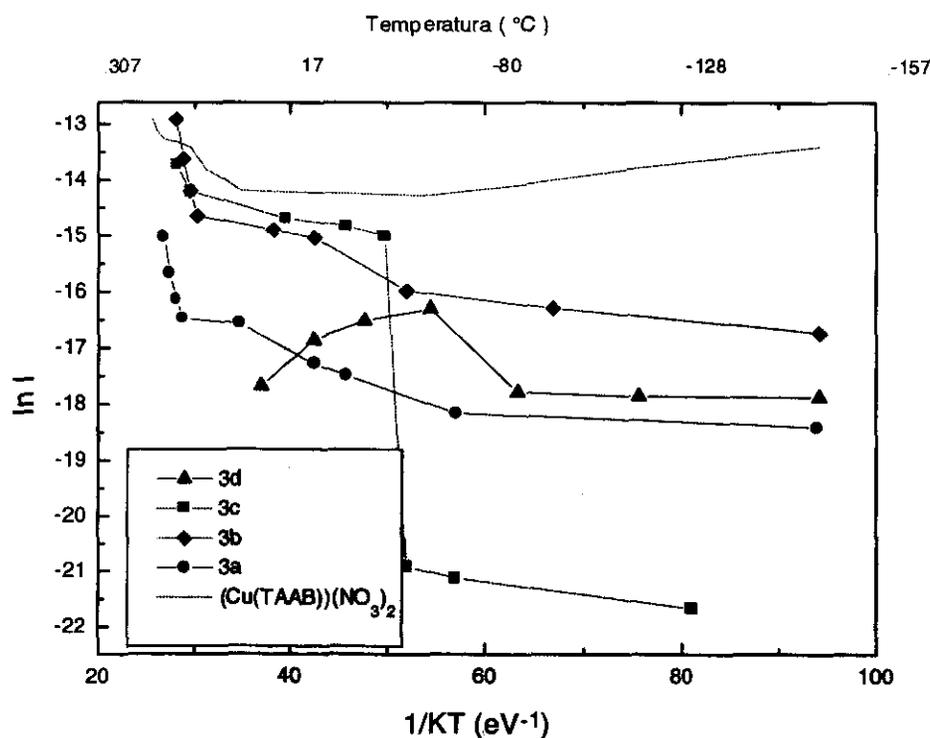
En la gráfica 4 se observan las curvas para el compuesto $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)](\text{ClO}_4)$ (2a), el compuesto $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)](\text{ClO}_4)$ (2b), el compuesto $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2)](\text{ClO}_4)$ (2c) y finalmente el compuesto $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2)]$ (2d), con su respectiva materia prima $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2)](\text{ClO}_4)_2$.



GRÁFICA 4. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos 2 y su materia prima, en pastilla

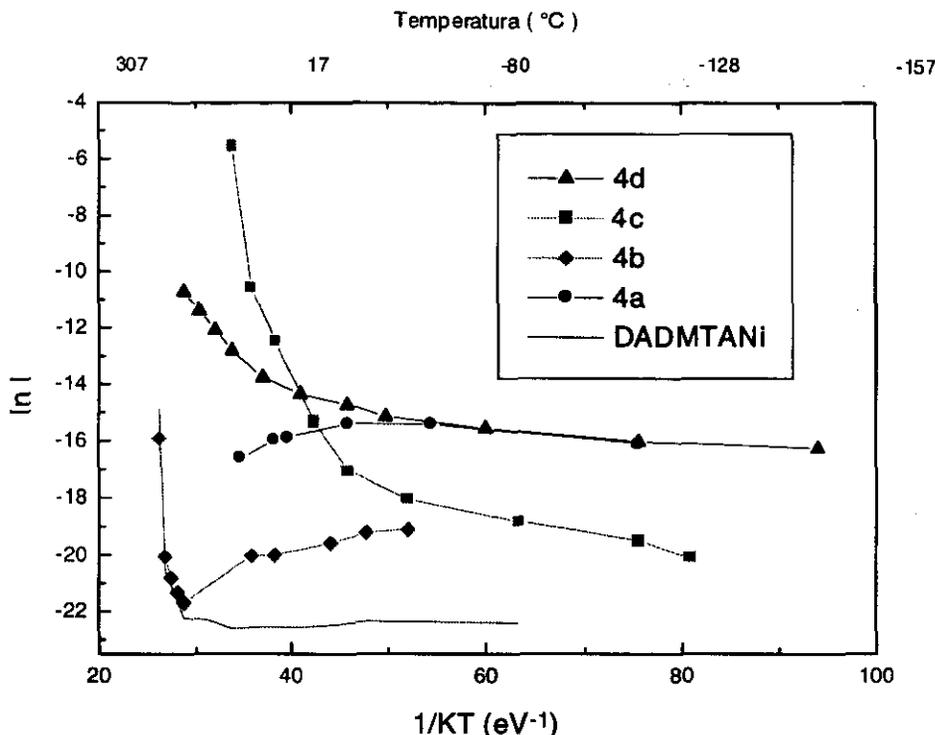
De la gráfica anterior se observa claramente, que los compuestos 2a, 2b y 2d, presentan un comportamiento semiconductor a cualquier intervalo de temperatura. El macrociclo de níquel y el compuesto 2b, tienen un comportamiento similar, hasta una temperatura cercana a -30°C , a partir de la cual; la corriente comienza a incrementarse rápidamente con la temperatura hasta llegar a su valor máximo, por lo que estos materiales, se comportan como semiconductores a temperaturas superiores a -30°C . Estos compuestos son térmicamente estables hasta temperaturas cercanas a 200°C y en el intervalo de temperaturas en donde se evaluó la corriente, según el análisis termogravimétrico, no existe descomposición de los compuestos.

En la gráfica 5 se muestran las curvas obtenidas para el compuesto $[\text{Cu}(\text{TAABNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)](\text{NO}_3)$ (**3a**), el compuesto $[\text{Cu}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)](\text{NO}_3)$ (**3b**), el compuesto $[\text{Cu}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2)](\text{NO}_3)$ (**3c**), y el compuesto $[\text{Cu}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2)]$ (**3d**), así como su respectiva materia prima $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$. En la gráfica se observa que los compuestos **3a**, **3b** y **3c**, presentan un comportamiento semiconductor, mientras que el compuesto **3d** se comporta como semiconductor sólo en el intervalo de temperaturas entre -80°C y -40°C . Por arriba de -40°C , el compuesto tiene un comportamiento metálico, ya que al incrementarse la temperatura, disminuye la cantidad de corriente. Por otro lado; salvo en el caso de la curva para el compuesto **3d**, el resto de las curvas presentan un cambio significativo de pendiente a temperaturas cercanas a 160°C , donde según el análisis termogravimétrico, los compuestos pierden las moléculas de agua (tanto de cristalización como de coordinación) que los integran.



GRÁFICA 5. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos **3** y su materia prima, en pastilla

En la gráfica 6 se presenta la variación de corriente con la temperatura para el compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**4a**), el compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**4b**), el compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**4c**) y también para el compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2))](\text{PF}_6)_2$ (**4d**) con su materia prima DADMTANI.

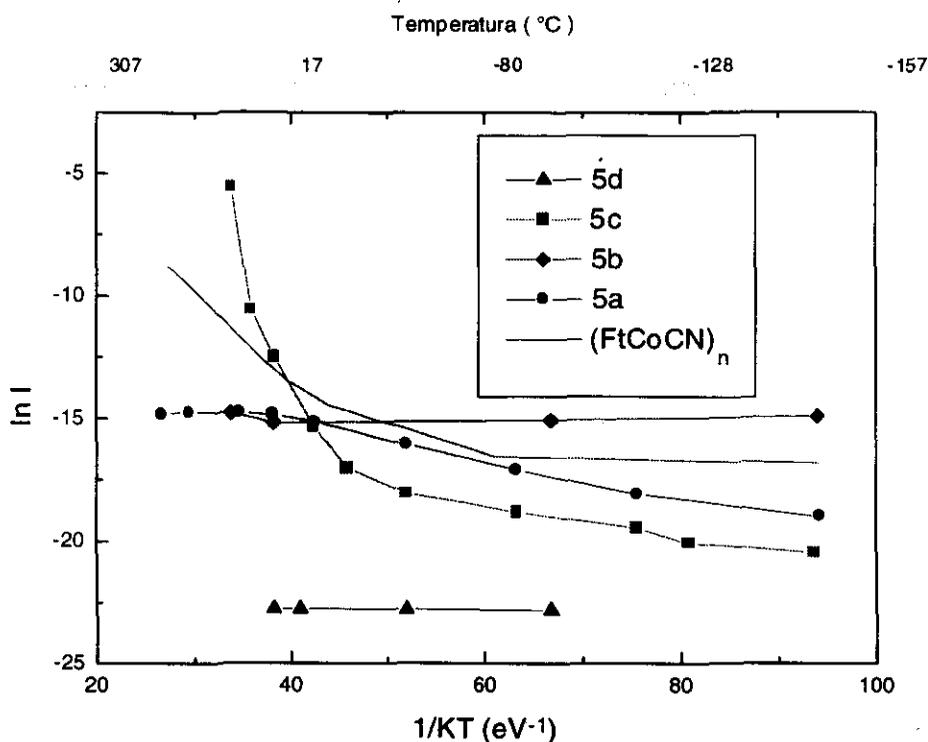


GRÁFICA 6. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos 4 y su materia prima, en pastilla

En la gráfica anterior se observa que los compuestos 4c y 4d, presentan un comportamiento semiconductor a cualquier valor de temperatura. Por otro lado; 4a presenta un comportamiento de semiconductor hasta valores cercanos a -40°C ; a temperaturas mayores, su comportamiento cambia drásticamente el de un conductor en contraste con la materia prima quien a temperaturas superiores a -40°C , se comporta como semiconductor. Finalmente 4b a bajas temperaturas presenta un comportamiento metálico y a partir de aproximadamente 150°C su comportamiento se transforma al de un semiconductor. En esta serie de compuestos, no se presenta un comportamiento similar entre ellos, esto es debido a que los compuestos, son altamente inestables a la humedad del aire; se pueden considerar como higroscópicos, de tal manera que aunque las mediciones eléctricas se

llevaron a cabo al vacío, puede llegar a suceder que durante la preparación y el manejo de la pastilla, ocurriera alteración en los compuestos.

La gráfica 7 presenta las curvas de dependencia de la corriente eléctrica transportada con la temperatura para los sólidos moleculares 5 y para su materia prima $[\text{FtCoCN}]_n$.



GRÁFICA 7. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los sólidos moleculares 5 y su materia prima, en pastilla

En la gráfica anterior se observa que los compuestos 5a y 5c así como su materia prima, presentan un comportamiento semiconductor a bajas temperaturas, ya que a partir de aproximadamente 17°C, el compuesto 2a comienza a comportarse como conductor. Los compuestos 5b y 5d no presentan una variación en su transporte de corriente eléctrica con la temperatura, por lo que no presentan un comportamiento semiconductor. Durante la evaluación de la dependencia de la corriente con la temperatura, no se llevaron a cabo, cambios en la estructura y composición química de los materiales, que pudieran afectar los valores de conductividad reportados; esto se verifica mediante el análisis termogravimétrico: los compuestos son térmicamente estables, hasta temperaturas cercanas a 150°C.

En base a los estudios anteriores, se evaluó la conductividad a temperatura ambiente para cada uno de los compuestos sintetizados, así como también, para la materia prima de la cual se partió. En la tabla 1 se muestran los resultados de conductividad eléctrica obtenidos.

TABLA 1. Dimensiones en la pastilla y Conductividad eléctrica en los compuestos sintetizados a 20°C, con un voltaje óhmico de 100 V

Compuesto	Espesor L (mm)	Distancia entre electrodos w (mm)	Diámetro L (mm)	Corriente Eléctrica I (A)	Resistencia R (Ω)	Conductividad Eléctrica σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
(Ni(TAAB))(ClO ₄) ₂	0.60	3.1	12.9	3.196E-9	3.129E9	1.3E-9
(Cu(TAAB))(NO ₃) ₂	1.50	3.0	12.9	4.901E-7	204.0E6	7.6E-9
1a	1.50	3.4	12.8	4.620E-8	2.160E9	8.2E-10
1b	0.80	3.3	12.9	8.21E-11	1.22E12	2.6E-12
2a	0.63	3.3	12.8	2.594E-7	385.5E6	1.1E-8
2b	1.20	5.3	12.9	8.938E-8	1.119E9	3.1E-9
2c	0.80	3.1	12.7	2.582E-7	387.3E6	7.9E-9
2d	1.20	5.3	12.9	3.356E-7	2.980E8	1.2E-8
3a	1.95	3.2	12.6	2.191E-8	4.560E9	2.9E-10
3b	0.45	3.0	12.8	3.364E-7	297.3E6	1.8E-8
3c	1.35	5.1	12.8	9.83E-10	1.02E11	2.9E-11
3d	1.10	6.0	12.9	2.098E-8	4.766E9	8.9E-9
DADMTANi	0.90	5.6	12.8	1.57E-10	6.37E11	7.6E-12
4a	1.00	5.3	12.9	9.751E-8	1.026E9	4.0E-8
4b	1.10	5.7	12.9	2.12E-12	4.72E13	8.5E-14
4c	3.00	3.6	12.8	1.290E-7	7.750E8	1.2E-9
4d	1.80	6.5	12.9	1.067E-6	9.370E7	3.0E-8
(FtCoCN) _n	1.10	2.7	12.8	1.493E-6	66.98E6	2.9E-8
5a	1.10	3.3	12.8	3.541E-7	282.4E6	8.3E-9
5b	0.90	3.0	12.8	2.495E-7	400.8E6	6.5E-9
5c	0.60	3.3	12.8	1.278E-6	78.25E6	5.5E-8
5d	0.90	5.5	12.9	2.142E-6	4.669E6	1.0E-6

De los resultados obtenidos se observa que el compuesto 1a, presenta una menor resistencia al paso de corriente que 1b. Para los compuestos número 2, el que genera la menor resistencia es 2d, para

los compuestos 3, el que presenta la menor resistencia al paso de corriente eléctrica es 3b. Con respecto a los compuestos número 4, el material 4a presenta la menor resistencia opuesta al flujo de corriente. En general, no existe una tendencia o relación directa en cuanto a los materiales que presentan la mayor conductividad eléctrica, ya que estructuralmente; están integrados por especies diferentes: el compuesto 1a está formado por el $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ y la sal doble de potasio derivada del ácido antrafláxico, unidos entre sí por medio de enlaces por puente de hidrógeno. El compuesto 2d, es producto de la doble sustitución nucleofílica de la 2,6-diaminoantraquinona al $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, en el caso del compuesto 3b, sus componentes son $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ y la 1,4-diaminobutano que fue adicionada nucleofílicamente y finalmente, el compuesto 4a está integrado por el DADMTANi y la etilendiamina en la región del carbonilo. El modo en el que cada uno de ellos, transporte las cargas eléctricas puede llegar a ser diferente.

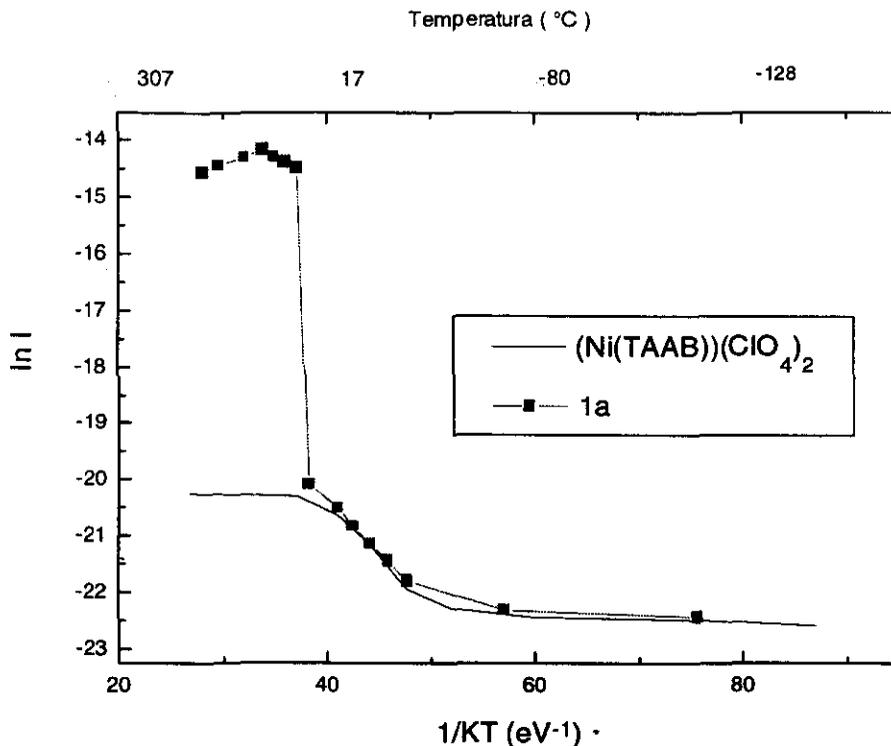
De la tabla anterior se observa que para los compuestos número 5, de acuerdo con Metz y Hanack³¹, con excepción del compuesto 5c, el resto de los compuestos presentan una conductividad menor a la del polímero de cobalto. Sin embargo; la diferencia en conductividad no es de 6-10 órdenes de magnitud como ellos lo establecen, al indicar que la adición de ligantes al macrociclo, disminuye la conductividad. El cambio en conductividad es mínimo y por lo tanto podría concluirse que la adición del ligante al macrociclo, no influye de manera significativa en la conductividad del mismo, como es el caso en los compuestos presentados por Metz y Hanack, al adicionar moléculas base como la piridina, al polímero (FtCoCN).

Finalmente, en cuanto a la conductividad de los compuestos, es posible establecer que en principio, ninguno de ellos se encuentra dentro del intervalo de conductividad eléctrica a temperatura ambiente, establecido para los semiconductores moleculares (10^{-6} a $10^1 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$). Lo anterior se debe principalmente, a que las mediciones de la variación de la corriente eléctrica con la temperatura, se llevaron a cabo en pastilla, que presenta conductividades en órdenes de magnitud, diferente a los valores de conductividad obtenidos vía película delgada, la cual, es una manera mas confiable de evaluar la conductividad eléctrica.

MEDICIÓN DE $\ln I$ vs $1/T$ Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN PELÍCULAS DELGADAS

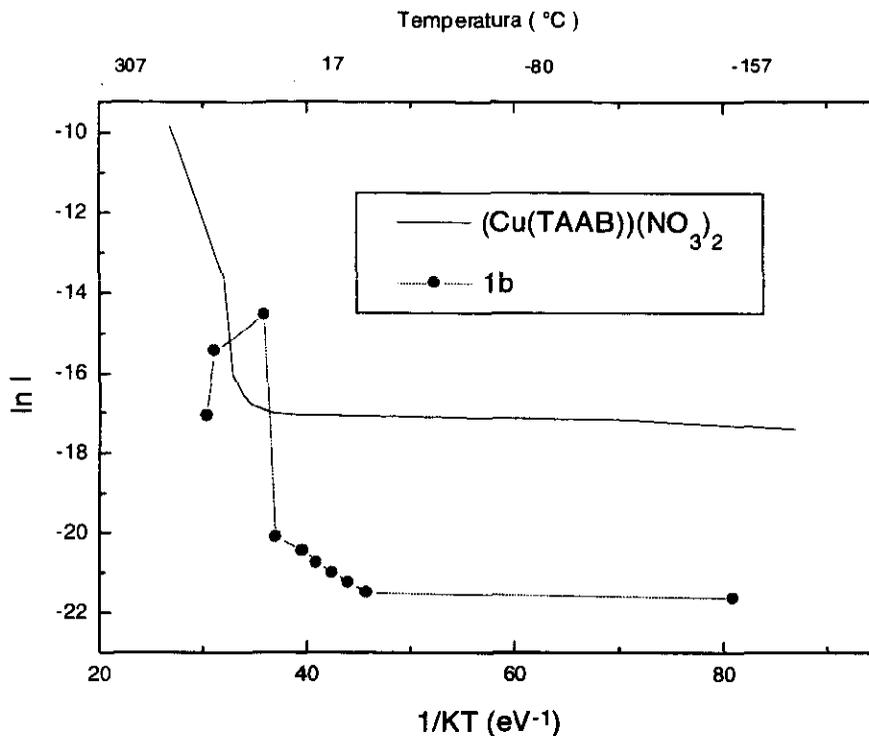
De acuerdo con Jircitano y Timken⁶¹, la conductividad eléctrica debe evaluarse en película delgada o en cristal sencillo, ya que en pastilla, existe una variación entre 3 y 6 ordenes de magnitud dado que en pastilla, se evalúa la corriente que circula por entre los electrodos, pero como el espesor de las pastilla es grande, no se conoce exactamente la trayectoria de las cargas eléctricas y existe un error significativo en los cálculos de conductividad (Apéndice II). En las gráficas siguientes se muestran las curvas de la dependencia de la corriente eléctrica a través de las películas delgadas de los compuestos, con la temperatura; para un voltaje constante aplicado en régimen óhmico. Los compuestos número 5, únicamente se evaluaron en pastilla, ya que las películas delgadas no pudieron prepararse debido a los altos puntos de fusión que presentaron los compuestos y a su posibilidad de generar radicales cianuro durante la evaporación

En la gráfica 8 se muestran las curvas obtenidas para el sólido molecular 1a y el macrociclo $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$. El compuesto 1a, transporta mayor cantidad de corriente que su materia prima. A temperaturas mayores a -30°C , ambos materiales se comportan como semiconductores. Conforme la temperatura se incrementa, 1a presenta un comportamiento de conductor y el macrociclo mantiene casi constante su transporte de corriente. Lo anterior se inicia a partir de aproximadamente 20°C . A temperaturas tan bajas, no existe un cambio estructural en los compuestos, por lo que el transporte de cargas eléctricas a través de ellos, se debe a la naturaleza de los mismos.



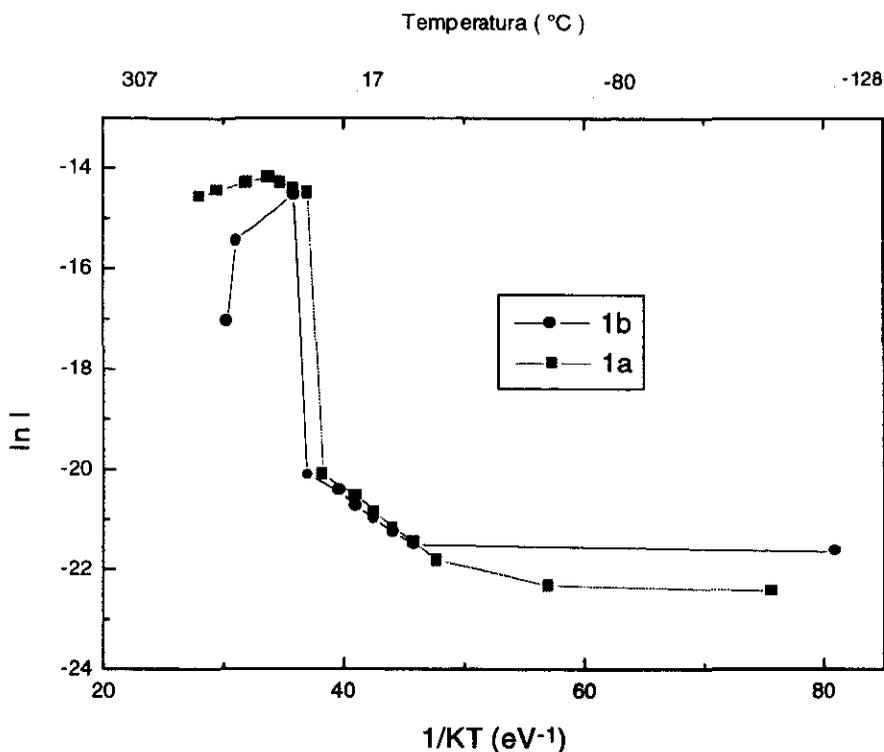
GRÁFICA 8. Corriente eléctrica como función de la temperatura para 1a y su materia prima, en película delgada

En la gráfica 9 se observan las curvas obtenidas para el compuesto sintetizado 1b y el macrociclo [Cu(TAAB)(H₂O)₂](NO₃)₂. De la gráfica, se observa que a bajas temperaturas, los materiales mantienen un flujo casi constante de cargas eléctricas. A partir de -20°C el compuesto 1b y de 17°C, el [Cu(TAAB)(H₂O)₂](NO₃)₂, se comportan como semiconductores; sin que esto se deba a una alteración química en el compuesto, ya que a temperaturas tan bajas como las anteriores, se sabe que los compuestos son estables. Finalmente, a temperaturas superiores a 17°C, el compuesto 1b presenta un comportamiento metálico, ya que al aumentar la temperatura en el mismo, la corriente disminuye como sucede en los conductores, esto debido a la dispersión de cargas eléctricas. Los electrones en movimiento se dispersan, por la interacción con irregularidades de la red cristalina, causadas por vibraciones térmicas.



GRÁFICA 9. Corriente eléctrica como función de la temperatura para 1b y su materia prima, en película delgada

En la gráfica 10, se muestran las curvas para los compuestos 1a y 1b. Es posible concluir; que a bajas temperaturas, el compuesto 1a conduce ligeramente mayor cantidad de corriente eléctrica que 1b, tal y como sucedía en las mediciones en pastilla. Sin embargo; a valores mayores de temperatura, es el compuesto 1b el que conduce la mayor cantidad de corriente eléctrica, aunque aquí, ambos materiales presentan un ligero comportamiento conductor. Como ambos compuestos están constituidos por los mismos iones y la única diferencia significativa, es el ion metálico de la esfera de coordinación que los integra (1a está constituido por Ni(II) y 1b por Cu(II)), la variación en corriente se debe a los mismos⁶¹ y puede depender: del número de electrones en los niveles energéticos, tamaño de los iones, tamaño de los orbitales y distancia entre los planos cristalográficos principalmente.

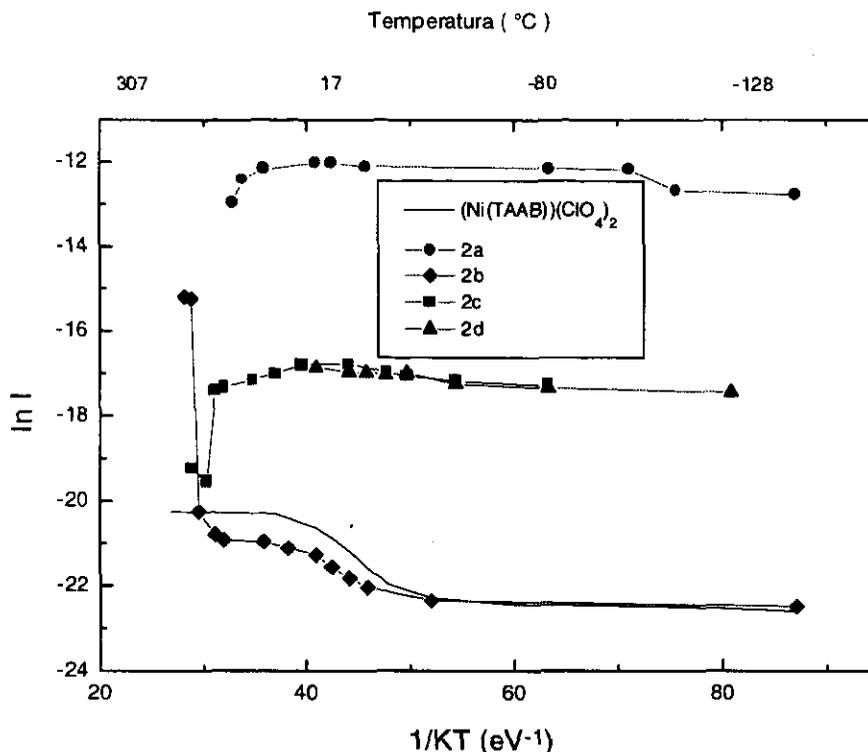


GRÁFICA 10. Corriente eléctrica como función de la temperatura para 1a y 1b, en película delgada

En la gráfica 11 se presentan las curvas para los compuestos número 2 con su respectiva materia prima. El compuesto 2a, es el que mayor cantidad de corriente conduce, aunque su comportamiento, al igual que el de los compuestos 2c y 2d, no es el de un material semiconductor, ya que su flujo de corriente es casi constante con el incremento de temperatura. Este comportamiento es completamente diferente al presentado por los mismos compuestos, pero como pastilla. El compuesto que presenta mejor comportamiento semiconductor es 2b, seguido por el macrociclo de níquel: aunque a bajas temperaturas, su flujo de corriente es casi constante. Posteriormente, al incrementarse la temperatura; el flujo de cargas se incrementa de manera drástica.

La diferencia entre estos compuestos es la amina adicionada nucleofílicamente; el compuesto 2a contiene a la etilendiamina, esta es pequeña comparada con el resto de las aminas, sin embargo; no es posible establecer que un sustituyente pequeño favorezca el paso de la corriente, ya que 2c y 2d contienen aminas voluminosas y de alto peso molecular (1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona respectivamente), y no obstante, presentan una mayor corriente eléctrica en el intervalo de temperaturas trabajadas, que el macrociclo de níquel que no contiene aminas y 2b, que presenta en su molécula a la 1,4-diaminobutano. La estabilidad térmica no es un factor que afecte el

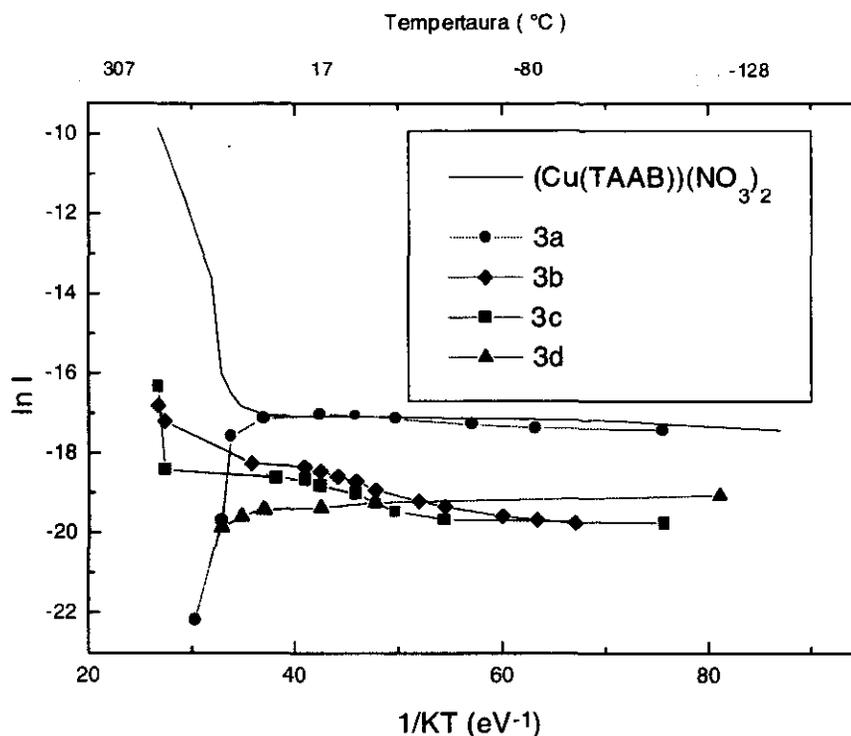
paso de la corriente, ya que dentro del intervalo de temperaturas trabajado, los compuestos son altamente estables, de acuerdo con los análisis termogravimétricos realizados en ellos.



GRÁFICA 11. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos 2 y su materia prima, en película delgada

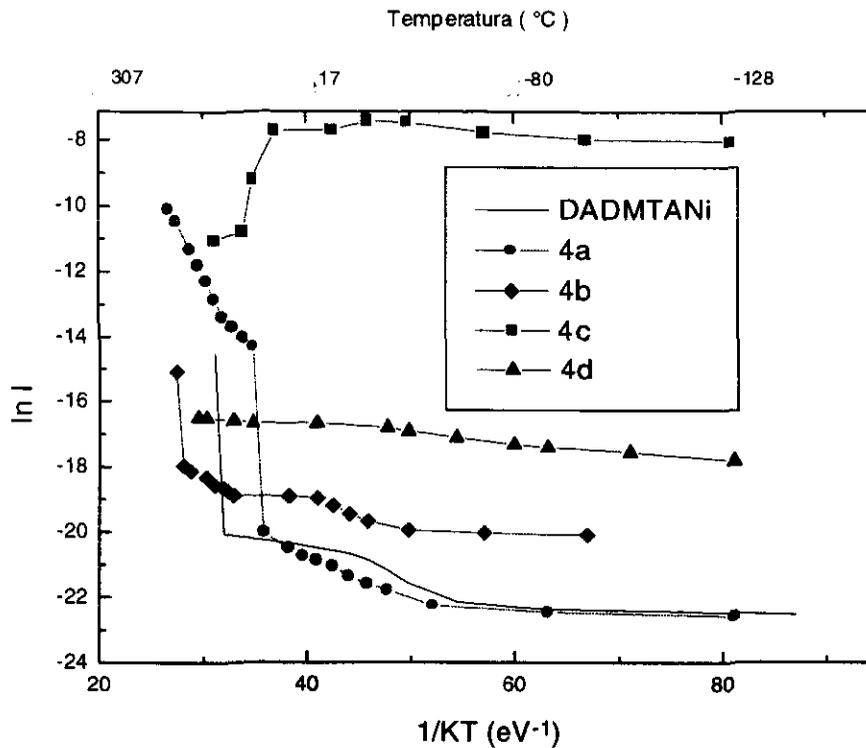
La gráfica 12 representa las curvas obtenidas de la dependencia de la corriente eléctrica con la temperatura, para los compuestos sintetizados número 3 así como también, para su materia prima. De la gráfica se observa que el macrociclo de cobre; es el que mayor flujo de corriente eléctrica genera, su comportamiento es el de un semiconductor ya que conforme se incrementa la temperatura, se incrementa también el flujo de corriente. Los compuestos 3b y 3c, también presentan este tipo de comportamiento, aunque sus valores de corriente, no llegan a ser tan altos como los obtenidos para el macrociclo de cobre. Por otro lado; los compuestos 3a y 3d, presentan un transporte de carga casi constante a bajas temperaturas. Esto cambia alrededor de 17°C, aunque a valores superiores a éste, el comportamiento de los materiales es el de un conductor. Una vez más, las posibles causas de la variación en la corriente para estos compuestos, se debe a la amina que presentan los mismos. Aparentemente, en el caso de éstos compuestos, si no hay amina en ellos, como en el caso de la materia prima, o si la amina es pequeña, como en el compuesto 3a, la corriente será mayor. Esto no ocurre con los compuestos número 2; si se pretende relacionar los

resultados obtenidos para los compuestos número 2 y número 3, debe considerarse además, las diferencia en el ion metálico de los compuestos.



GRÁFICA 12. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos 3 y su materia prima, en película delgada

En la gráfica 13, se presentan las curvas obtenidas para los compuestos número 5, así como también para su materia prima. De estos materiales, el que mayor flujo de corriente eléctrica genera es 5c. Sin embargo; su comportamiento a bajas temperaturas es casi constante; por arriba de 15°C este comportamiento se vuelve conductor, sin que esto tenga que ver con cambios químicos en la estructura del compuesto (aunque estos materiales sean higroscópicos). El resto de los compuestos, presentan a cualquier temperatura, el comportamiento correspondiente al de un material semiconductor. A diferencia de las mediciones en pastilla, en este caso los compuestos presentan un comportamiento mas regular. En estos materiales, la mayor corriente la presentan los compuestos con sustituyentes voluminosos y de alto peso molecular como 4c y 4d (con 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona respectivamente), esto no es comparable con el resto de los compuestos sintetizados, debido a que; aunque las aminas son las mismas, el macrociclo y el tipo de reacción que se llevó a cabo para la síntesis de los productos finales, son completamente diferentes.



GRÁFICA 13. Corriente eléctrica como función de la temperatura para los compuestos 4 y su materia prima, en película delgada

En base a los estudios anteriores, se evaluó la conductividad a temperatura ambiente para cada uno de los compuestos sintetizados, así como también, para la materia prima de la cual se partió. En la tabla 2 se muestran los resultados de conductividad eléctrica obtenidos. Todos los compuestos, presentan un valor de conductividad eléctrica dentro del intervalo reportado en la literatura^{4,5} para los semiconductores moleculares (10^{-6} a $10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Esto es importante debido a que un semiconductor, queda generalmente definido, en términos de su conductividad a temperatura ambiente y de su comportamiento con la temperatura, además de contenido y tipo de impurezas, estructura, forma de apilamiento y traslape entre sus orbitales.

Para los compuestos número 1, el que presenta la mayor conductividad es 1a, aunque en general son muy parecidas y el ligero cambio se debe al ion metálico central que es diferente. En el caso de los compuestos número 2, es el compuesto 2a, el que presenta la mayor conductividad eléctrica no sólo de su familia de compuestos, sino de todos los materiales sintetizados en el presente trabajo. Para los compuestos número 3, el material 3b es el mas conductor a temperatura ambiente. Comparando los compuestos 2 con los 3, quienes como única diferencia presentan al ion níquel (II) en lugar del Cu(II) en su fórmula, se tiene una mayor conductividad eléctrica en los primeros, tal y como ocurre

al comparar los compuestos 1a y 1b. Aparentemente el níquel en los compuestos, es el causante de las mejoras en conductividad. Para el caso de los compuestos número 4, el que presenta la mayor conductividad es 4c, quién además es el segundo mejor conductor a temperatura ambiente. En ninguno de los compuestos, se observa una relación entre la conductividad y la amina bidentada presente en los compuestos.

TABLA 2. Dimensiones en la película delgada y conductividad eléctrica en los compuestos sintetizados a 20°C, con un voltaje óhmico de 100 V

Compuesto	Espesor Espesor (nm)	Distancia en Distancia (cm)	Longitud Longitud (cm)	Corriente Corriente (A)	Resistencia Resistencia (Ω)	Conductividad Conductividad ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
(Ni(TAAB))(ClO ₄) ₂	311E-8	1.5	1.80	1.288E-9	7.76E10	3.5E-6
(Cu(TAAB))(NO ₃) ₂	680E-8	1.1	1.65	3.918E-8	2.552E9	3.8E-5
1a	300E-8	1.0	1.90	1.536E-9	6.51E10	2.7E-6
1b	320E-8	0.85	1.70	1.337E-9	7.48E10	2.1E-6
2a	444E-8	1.5	1.85	5.579E-6	8.962E5	0.203
2b	168E-8	1.7	1.90	6.49E-10	1.54E11	3.5E-6
2c	341E-8	1.0	1.80	5.058E-8	1.977E9	8.2E-5
2d	750E-8	1.45	1.90	4.618E-8	2.165E9	4.7E-5
3a	1412E-8	0.85	1.95	3.946E-8	2.534E9	1.2E-5
3b	160E-8	1.5	2.00	1.098E-8	9.107E9	5.2E-5
3c	1912E-8	1.25	1.80	8.480E-9	1.18E10	3.1E-6
3d	175E-8	0.5	2.10	3.815E-9	2.62E10	5.2E-6
DADMTANi	1820E-8	1.2	2.20	1.429E-8	6.99E9	4.3E-6
4a	1503E-8	0.85	1.80	9.50E-9	1.05E10	5.3E-6
4b	668E-8	1.5	2.10	6.688E-9	1.50E10	7.2E-6
4c	1300E-8	1.5	1.70	2.227E-4	4.490E5	0.151
4d	4287E-8	1.0	1.70	5.966E-7	1.676E8	8.2E-5

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS

Los espectros de transmisión de las películas delgadas, se obtuvieron con referencia a un disco de silicio monocristalino, semejante a los usados como sustratos en las películas. Las películas de los diferentes compuestos, además de haberse depositado sobre vidrio Corning recubierto con plata y cromo de alta pureza, se depositaron sobre el silicio monocristalino, con la finalidad de en éste, realizar las mediciones IR. Debido a lo anterior; al obtener el espectro del sistema película-sustrato, se realizó la sustracción del espectro de reflectancia del silicio sin película, de este modo se corrige por la absorción del sustrato.

ESPECTROSCOPIA IR

La finalidad de la espectroscopía IR en las películas delgadas, fue determinar la presencia de los grupos funcionales y enlaces más importantes y representativos de los diferentes compuestos sintetizados y así, poder determinar si durante la evaporación térmica utilizada para la preparación de las películas, se llevaron a cabo cambios químicos significativos en estos materiales. Aunque debido a la estabilidad térmica presente en estos compuestos, se esperaría que no ocurriesen cambios o reacciones químicas.

En la tabla 3, se muestran las bandas características para los compuestos 1a y 1b en polvo y en película delgada. Las señales en los compuestos cuando se encuentran en forma de película, muestran ligeros cambios en su localización, debido a que en películas delgadas depositadas por cualquier método, se generan esfuerzos internos que afectan los ángulos y la energía de enlace intramolecular³, pero no ocurren cambios significativos en ellas, por lo que podría concluirse que durante la evaporación térmica; no se llevaron a cabo reacciones químicas en los compuestos. Por otro lado, existen algunas señales que en los espectros IR en película, no se alcanzan a ver; esto se debe básicamente al hecho de que la cantidad de material en las películas, es muy pequeña, por lo que algunas señales llegan a perderse, pero esto no implica que no existan o que el compuesto haya reaccionado químicamente.

TABLA 3. Bandas características de IR(cm^{-1}) para los compuestos 1a y 1b en polvo y en película delgada

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	ν	ν	ν	ν	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
	(C_m , amarillo)						
1a (polvo)	1568	1609	1590	1498	1447	1660	1309,1084
1a (película)	1566	-	1587	1491	1452	1662	1317,1086
1b (polvo)	1569	1614	1588	1496	1443	1652	1305,1079
1b (pastilla)	1568	1610	1589	-	1448	1656	1306,1081

*Por el tipo de banda no se tiene el valor exacto.

En las tabla 4, 5 y 6, se muestran las bandas características para los compuestos número 2, 3 y 4 en polvo y en película delgada. Las señales en los compuestos cuando se encuentran en forma de película, únicamente se desplazan debido a los esfuerzos internos generados dentro de las películas delgadas³, sin que ocurran cambios significativos en ellas, por lo que podría concluirse que durante la evaporación térmica; no se llevaron a cabo reacciones químicas en los compuestos.

TABLA 4. Bandas características de IR (cm^{-1}) para los compuestos $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_n)]$ en polvo y en película delgada

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}_2)$
	(C_m , amarillo)								
2a (polvo)	1570	1619	1592	1490	1448	1095,624	1530	3339,3363	3062
2a (película)	1556	1619	1594	1485	1452	624	1518	3332,3367	-
2b (polvo)	1568	1612	1591	1493	1448	1093,623	1533	3328,3372	2929
2b (película)	1568	1610	1595	1487	1448	1090,617	1522	3329,3371	2927
2c (polvo)	1570	1617	1591	1491	1448	1092,624	1520	3324,3366	2923
2c (película)	1564	1610	-	-	1448	615	1512	3321,3359	2924
2d (polvo)	1573	1627	-	1490	1448	-	-	2954,3070	3210,33 36,3424
2d (película)	1566	1626	-	-	1448	-	-	2962,3055	3215,33 34,3425

TABLA 5. Bandas características de IR (cm^{-1}) para los compuestos $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_n]$ en polvo y en película delgada

Compuesto	ν (C-N)	ν (C=N2)	ν (C-anillo)	ν (C-anillo)	ν (C-anillo)	ν (C-anillo)	ν (NO ₂)	ν (NH)	ν (NH ₂)
3a(polvo)	1567	1528	1614	1580	1490	1441	825,1360, 1383.	3324	3058
3a(película)	1567	1533	1616	-	1490	1448	825, 1384.	3324	3058
3b(polvo)	1568	1530	1612	1582	1490	1443	830,1359, 1384.	*	3028
3b(película)	1568	1533	1616	-	1491	1448	1394.	3320	3032
3c(polvo)	1567	1527	1604	1579	1489	1444	830,1350, 1389.	3327	3013
3c(película)	1564	1529	-	-	1485	1448	1375.	3325	3004
3d(polvo)	1574	1525	1629	1571	1494	1448	-	2940, 3070	3210,3337, 3422.
3d(película)	1579	1539	1618	-	1511	1435	-	3071	3226,3325, 3415.

*No se distingue la banda, debido a la presencia de la ancha banda O-H.

TABLA 6. Bandas características de IR (cm^{-1}) para los compuestos $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$ en polvo y en pastilla

Compuesto	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (N-H)	ν (NH ₂)
4a(polvo)	1624	1577	3395	2918, 2970
4a(película)	-	1579	3386	2966
4b(polvo)	1628	1574	3405	2914
4b(película)	1624	1577	3417	2920
4c(polvo)	1630	1577	3391	2921, 2852
4c(película)	1630	1571	3386	2921
4d(polvo)	1631	1557	3405	2942, 2960
4d(película)	1628	1570	-	2930, 2958

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los espectros de rayos X obtenidos para cada uno de los compuestos depositados sobre los diferentes sustratos no mostraron señales de cristalinidad. Lo anterior era de esperarse ya que la difracción de rayos X en los polvos de los compuestos sintetizados, mostró que en general los compuestos presentaban únicamente una ligera cristalinidad. Por otro lado, cuando las moléculas llegan al sustrato que se encuentra a temperatura ambiente, no tienen la suficiente energía cinética

para tener una alta movilidad superficial, por lo tanto; no se logra el orden de largo alcance característico de los cristales. Como resultado se obtienen películas de naturaleza amorfa³.

ELIPSOMETRÍA

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva que involucra la medición de luz polarizada elípticamente^{72,100}. La técnica se basa en la medida de los cambios de estado de polarización de luz cuando ésta sufre reflexión desde una superficie. La magnitud del cambio es determinada por las constantes ópticas índice de refracción, n y coeficiente de extinción, α de la superficie. Mediante la elipsometría se pueden medir espesores de películas transparentes, desde unos cuantos angstroms hasta varios μm y espesores de películas absorbentes por debajo de 500 angstroms con precisiones de aproximadamente 1\AA . La elipsometría es una técnica apropiada para la determinación de espesores de películas delgadas y del índice de refracción de las mismas⁷¹. A partir del índice de refracción es posible evaluar también, la reflectancia (apéndice III).

En la tabla 7 se indican el índice de refracción y la reflectancia en las películas de los mismos. Los compuestos con etilendiamina, son en la mayoría de los casos quienes presentan los mayores índices de refracción en los compuestos sintetizados.

Los materiales amorfos que componen las películas, pueden ser analizados en sus propiedades ópticas de acuerdo con el modelo de Tauc^{3,101}, que fue desarrollado para el estudio de las propiedades ópticas de semiconductores amorfos (apéndice III) debido a que: i) la reflectancia estimada para las películas delgadas presenta valores menores o cercanos al 15%, ii) los resultados obtenidos de espectroscopía IR, indican que la composición química de las películas es fundamentalmente la misma que la de los compuestos sintetizados y iii) los resultados de difracción de rayos X indican la naturaleza amorfa de las películas.

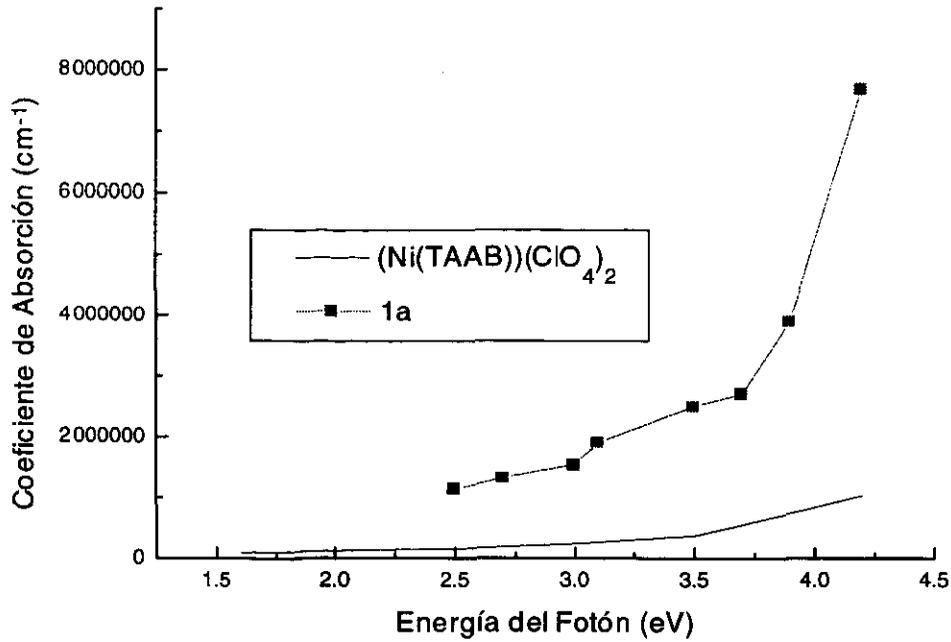
TABLA 7. Espesores de película e índice de refracción para los compuestos sintetizados y sus materias primas

COMPUESTO	INDICE DE REFRACCION	REFLECTANCIA (%)
[Ni(TAAB)](ClO ₄) ₂	1.268	1.4
[Cu(TAAB)](NO ₃) ₂	1.672	6.3
DADMTANi	1.840	8.8
1a	1.749	7.4
1b	1.897	9.6
2a	1.635	5.8
2b	2.508	18.5
2c	1.607	5.4
2d	1.560	4.8
3a	1.771	7.7
3b	1.698	6.7
3c	1.609	5.5
3d	1.570	4.9
4a	2.491	18.2
4b	2.478	18.1
4c	1.683	6.5
4d	2.289	15.4

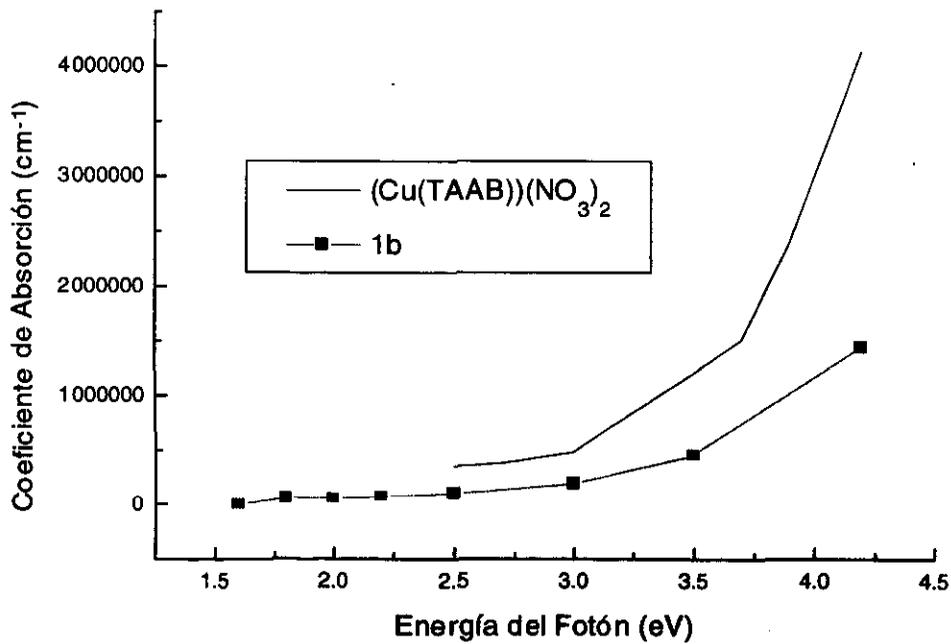
ESPECTROSCOPÍA UV-Vis

A partir de los espectros UV-Vis, se obtuvieron los valores de coeficiente de absorción (α) y Energía del fotón ($E_{\text{fotón}}$), para los sólidos moleculares sintetizados (apéndice III). Las cinco gráficas siguientes, muestran la dependencia del coeficiente de absorción con la Energía del fotón.

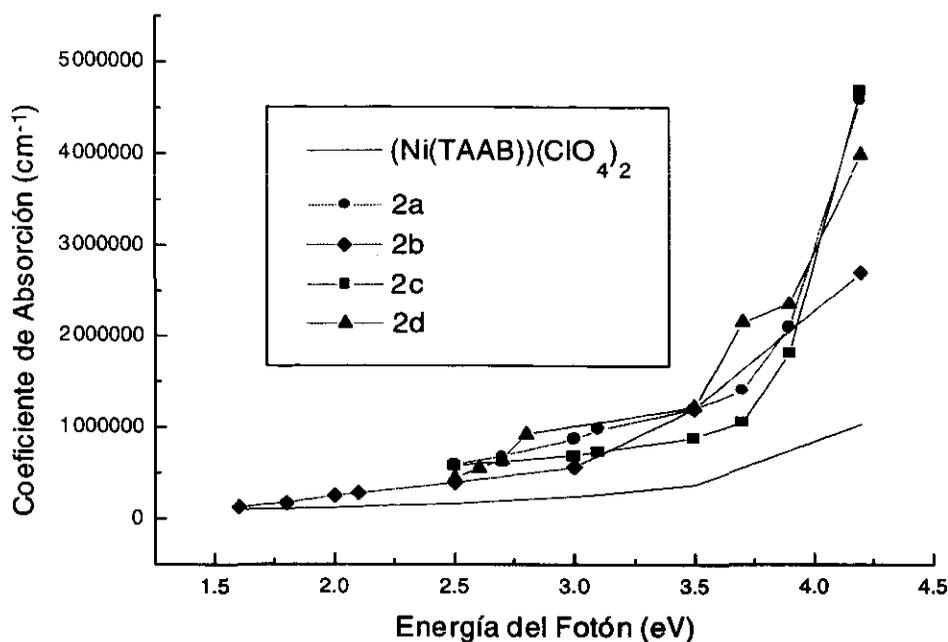
En la gráfica 14 se observa claramente que el compuesto 1a, presenta mayores coeficientes de absorción que su materia prima. En el caso del compuesto 1b, la materia prima es la que presenta los mayores coeficientes de absorción. Lo anterior puede observarse en la gráfica 15.



GRÁFICA 14. Coeficiente de absorción como función de la energía del fotón para 1a y su materia prima

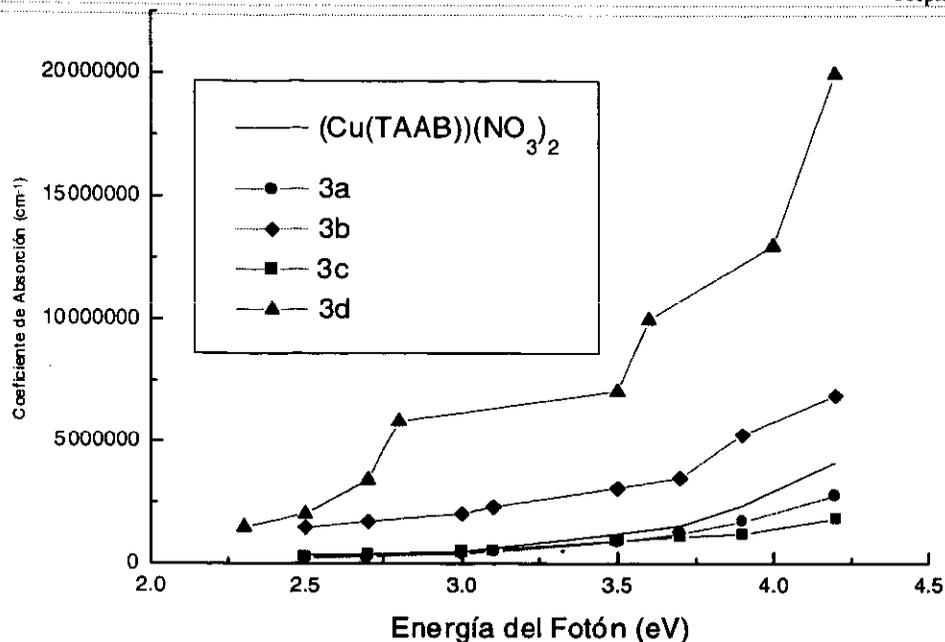


GRÁFICA 15. Coeficiente de absorción como función de la energía del fotón para 1b y su materia prima

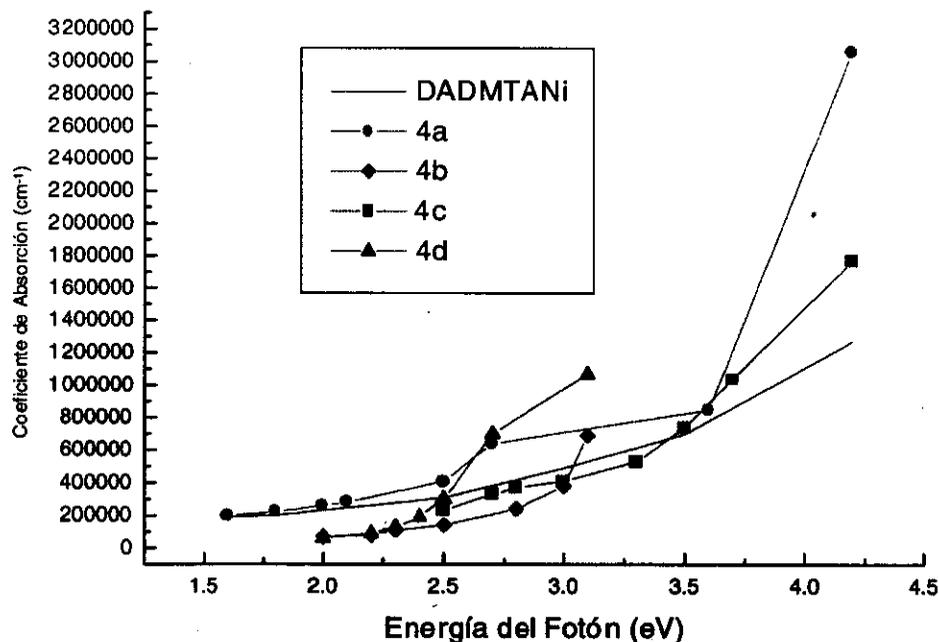


GRÁFICA 16. Coeficiente de absorción como función de la energía del fotón para los compuestos 2 y su materia prima

En la gráfica 16 se observa como la materia prima es quien presenta los menores coeficientes de absorción y los compuestos 2a y 2c las mayores aunque hay valores de Energía del fotón para los cuales el coeficiente es casi el mismo en todos los compuestos. De la gráfica 17 se observa que el compuesto 3d es el que presenta los mayores coeficientes de absorción, seguido de 3b. El resto de los compuestos tiene un comportamiento muy parecido. Finalmente; en la gráfica 18 se presenta un comportamiento muy similar entre los compuestos aunque parece que 4a es el que mayores coeficientes de absorción presenta.



GRÁFICA 17. Coeficiente de absorción como función de la energía del fotón para los compuestos 3 y su materia prima



GRÁFICA 18. Coeficiente de absorción como función de la energía del fotón para los compuestos 4 y su materia prima

El interés que se tiene del análisis de las propiedades ópticas, con la técnica de espectroscopía UV-Vis, es debido a la posibilidad de calcular una energía de activación óptica (E_g) en los materiales sintetizados^{3,97}. En la tabla 8 se muestran las energías de activación ópticas (Apéndice III), con las

energías de activación (E_{ac}) obtenidas a partir de las mediciones de la dependencia del transporte de corriente eléctrica con la temperatura. También aparecen las conductividades eléctricas obtenidas en película, para los diferentes compuestos.

De los resultados obtenidos se observa que la energía de activación óptica, calculada según el modelo de Tauc; no presenta similitud alguna con las energías de activación obtenidas a partir de las mediciones de la variación de la corriente eléctrica con la temperatura, por lo que podría establecerse que el modelo de Tauc, no explica del todo el comportamiento de los compuestos sintetizados. Por otro lado; se observa de la tabla siguiente, que las mayores energías de activación corresponden a compuestos con níquel (II).

TABLA 8. Parámetros calculados para las películas delgadas de los compuestos

Compuesto	Energía de activación	Energía de activación óptica	Conductividad
(Ni(TAAB))(ClO ₄) ₂	1.4	0.161	3.5E-6
(Cu(TAAB))(NO ₃) ₂	2.3	0.0112	3.8E-5
1a	2.3	0.057	2.7E-6
1b	2.0	0.081	2.1E-6
2a	1.89	0.239	0.203
2b	1.5	0.245	3.5E-6
2c	2.4	0.020	8.2E-5
2d	2.0	0.540	4.7E-5
3a	2.0	0.005	1.2E-5
3b	2.2	0.086	5.2E-5
3c	1.5	0.097	3.1E-6
3d	2.2	0.034	5.2E-6
DADMTANi	1.5	0.109	4.3E-6
4a	1.5	0.640	5.3E-6
4b	1.6	0.468	7.2E-6
4c	2.0	0.156	0.151
4d	1.5	0.080	8.2E-5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los compuestos número 1, presentan un comportamiento semiconductor muy parecido, que de acuerdo con el "modelo de Bandas" se explica de la siguiente manera: a temperaturas muy bajas (cerca de 0°K), los semiconductores tienen una banda electrónica casi llena, separada solamente de una banda vacía por una pequeña banda prohibida de energía. No hay conducción eléctrica porque los electrones no son capaces de cambiar sus estados energéticos en presencia de campos eléctricos pequeños. Sin embargo, al elevar la temperatura en los compuestos, existe suficiente activación térmica como para que algunos electrones sean excitados desde la banda inferior (banda de valencia) a la banda superior (banda de conducción). Un campo eléctrico puede afectar ahora a los estados electrónicos en ambas bandas y la corriente fluye. Cuanto más alta es la temperatura, más electrones serán excitados a la banda de conducción, y existirá, por tanto, una tendencia a que la conductividad aumente con la temperatura. Debido a este comportamiento y al valor de conductividad eléctrica que presentan a temperatura ambiente (2.7×10^{-6} y $2.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 1a y 1b respectivamente), los compuestos 1a y 1b pueden clasificarse como "Semiconductores, Clase 1" (ver Antecedentes).

Con respecto a la conductividad eléctrica, el compuesto de níquel es el que presenta ligeramente mayor conductividad a temperatura ambiente, que el de cobre; la diferencia es tan pequeña que puede considerarse despreciable y probablemente debida, a la diferencia en el ion metálico. En estos compuestos, se presenta un marcado traslape orbital debido básicamente, a la extensión espacial del orbital d de los metales de transición, utilizados para sintetizar estos compuestos. Lo anterior, son características y requerimientos reportados por Simon y Tournillac⁴ para semiconductores moleculares, aunque en este caso, la diferencia del traslape orbital entre los compuestos 1a y 1b es mínima, por lo que el transporte de cargas, en materiales de este tipo, se debe; de acuerdo con Jircitano y Timken⁶¹, a las estructuras altamente ordenadas que forman los materiales; donde se generan direcciones preferenciales para la conductividad. En los compuestos 1a y 1b, se piensa que el transporte de cargas, ocurre a través de los listones de aniones antraflavato, aparentemente los materiales presentan una marcada anisotropía y de ahí que sean llamados compuestos "pseudo-unidimensionales".

Por otro lado; los valores de 3.5×10^{-6} y $3.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ de conductividad eléctrica a temperatura ambiente, obtenidos para las materias primas $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ y

$[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, son superiores a los obtenidos por Jircitano y Timken para sus compuestos $[\text{M}(\text{TAAB})](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{M}(\text{TAAB})](\text{I}_3)_{2.7}$ donde $\text{M} = \text{Pd}$ y Pt ($\sigma \approx 1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

En el resto de los compuestos sintetizados, la posición de los átomos no tiene la regularidad que en los cristales 1a y 1b, aunque esto no significa, que estén empaquetados todos juntos de manera caótica. Las fuerzas interatómicas y los enlaces entre los átomos serán aún análogos a los de los cristales 1a y 1b (sobre todo en los compuestos número 2 y 3 que presentan composición química similar) y esto asegurará que las separaciones atómicas y el número y distribución de los vecinos más próximos de un átomo, sean en promedio, los mismos en cualquier punto de la muestra, de forma que el medio que rodea a un átomo será muy similar, aunque no necesariamente igual, al que rodea a cualquier otro¹⁰³, por otro lado, la posición exacta de los átomos distantes no puede predecirse.

En estos materiales, “el modelo de Bandas”, todavía resulta válido debido al hecho de que quien influye más sobre el electrón, es el orden de corto alcance y éste, está presente en estos materiales, aún en película donde su naturaleza es amorfa. La ausencia de orden de largo alcance tiene el defecto de difuminar los bordes de las bandas formando colas¹⁰³. Los estados electrónicos de las colas de las bandas son localizados y no son iguales a los de las propias bandas, los electrones en estos estados tienen una movilidad más baja comparado con los de las bandas (ver Antecedentes). De forma análoga a los materiales cristalinos 1a y 1b, es la posición de la energía de Fermi E_F (energía de un estado cuya probabilidad de ocupación es de $\frac{1}{2}$ a 0°K ¹⁰³), con respecto a las bandas de energía, lo que determina que un material exhiba comportamiento metálico o semiconductor. En los semiconductores, E_F debe estar en algún lugar de la banda prohibida¹⁰⁴.

Los compuestos número 2 y 3 no pueden ser catalogados como semiconductores, debido al hecho de que en el caso de los compuestos 2a, 2b, 2d, 3a y 3d, el comportamiento de la corriente con la temperatura no es el de un material semiconductor. El flujo de corriente se mantiene casi constante sin importar la temperatura del compuesto y aunque los valores de conductividad a temperatura ambiente, obtenidos para estos compuestos, se encuentran dentro del intervalo de conductividades para semiconductores moleculares, no se puede decir que estos materiales lo sean. El resto de los compuestos (2b, 3b y 3c) sólo se comportan como semiconductores, a altas temperaturas y esto se debe a que la energía térmica suministrada es lo suficientemente alta, como para que los electrones salten hacia la banda de conducción. En estos compuestos, no es posible establecer la región por la que ocurre el transporte de cargas eléctricas, aunque Jircitano y Timken⁶¹ en sus estudios de

conductividad eléctrica en compuestos similares de paladio y platino, proponen que el transporte de cargas se lleva a cabo entre los iones metálicos. Lo anterior, basado en que las diferencias en sus materiales son debidas únicamente al ion metálico central, como sucede en el caso de los compuestos número 2 y 3. Los compuestos presentan un comportamiento ligeramente parecido a los materiales de la clase III (ver Antecedentes), aunque sus valores de conductividad, no se parecen a los reportados para esta clase de compuestos.

Los compuestos número 4 presentan de manera general, un comportamiento semiconductor a altas temperaturas, sin embargo; a bajas temperaturas, la corriente transportada es independiente de la temperatura, aún así; podrían llegar a clasificarse como "Semiconductores, clase 1"; su valor de conductividad a temperatura ambiente, se encuentra dentro del intervalo establecido para esta clase de materiales (ver Antecedentes).

De acuerdo con Morales⁹⁶ y sus estudios sobre complejos DADMTANi-TCNQ, la conductividad en estos compuestos, se debe básicamente a la planaridad de la molécula, a la presencia de electrones π deslocalizados y a la presencia del ión metálico de transición. Aparentemente el transporte de carga en estos materiales, ocurre a través de los iones Ni(II). Por otro lado en estos materiales, la mayor conductividad la presentan los compuestos con aminas voluminosas y de alto peso molecular, en contrario con los estudios realizados por Metz y Hanack³¹, que indican que la adición de compuestos voluminosos al macrociclo, tiende a disminuir la conductividad del mismo.

La conductividad en estos materiales puede ser explicada en tres etapas, que se diferencian claramente en las curvas $\ln I$ vs $1/KT$ (líneas rectas con diferentes pendientes³) para estos compuestos: a altas temperaturas, la conductividad se lleva a cabo debido a que la energía térmica, es suficiente para excitar electrones a los estados extendidos en la banda de conducción. La conductividad será debida al movimiento de los electrones en el campo eléctrico. En la segunda etapa, denominada *salto térmicamente asistido*, a temperaturas mas bajas, los electrones en los estados localizados solo pueden contribuir a la conductividad, si son capaces de adquirir energía suficiente para saltar (hop) de un estado localizado a otro. Finalmente, en la tercera etapa, a temperaturas todavía mas bajas son posibles otros dos procesos de salto (hopping); de la misma manera que en la segunda etapa, todavía puede tener lugar el salto térmicamente asistido desde estados próximos a E_F , hasta sitios vecinos¹⁰³.

De los resultados obtenidos por espectroscopía IR, que indican que la composición química de las películas es la misma que la de los sólidos moleculares sintetizados, de los resultados de difracción de rayos X, que muestran la naturaleza amorfa de las películas delgadas y de los valores de reflectancia obtenidos, se puede asumir, que para los sólidos amorfos que componen las películas, las funciones de onda electrónicas asociadas a los estados electrónicos dentro de las colas de las bandas de valencia y de conducción, son localizadas como se mencionó anteriormente. Esto permitió suponer además, que las propiedades ópticas de estas películas fueran analizadas por el modelo de Tauc^{3,101}.

Las gráficas obtenidas del Coeficiente de Absorción vs Energía del Fotón, presentan un patrón similar al establecido por Tauc^{3,101} en sus trabajos sobre silicio amorfo hidrogenado. Lo anterior, apoya el hecho de utilizar este modelo para la evaluación de la energía de activación óptica. Sin embargo; aunque los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores establecidos por Tauc (1-3eV), no concuerdan con las energías de activación eléctrica. Por otro lado; las energías de activación eléctricas, coinciden con los resultados reportados por Hanack y Thies⁹⁵ (cercasas a 0.1eV), para compuestos similares a los que se trabajaron en el presente estudio (apéndice II) y que sirvieron como referencia para la evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos presentados en este capítulo. De lo anterior es posible establecer, que el modelo de Tauc no se adecúa del todo, a la explicación de las propiedades ópticas de los sólidos moleculares sintetizados en este trabajo. Sin embargo; aún en trabajos donde las energías de activación se asemejan³, no se establece el uso del modelo de Tauc para semiconductores inorgánicos amorfos, como el que explica de manera exacta el comportamiento óptico de estos materiales.

Con respecto al mecanismo de transporte de cargas eléctricas en los compuestos número 5, existen varias teorías, la mas aceptada en este trabajo y de manera general, es la propuesta por Orihashi y Yu⁶³ que establecen que la transferencia de cargas, ocurre vía los anillos de ftalocianina que se apilan, generando una interacción π - π directa entre moléculas adyacentes en la pila, pero interacciones muy débiles entre moléculas en pilas adyacentes, en contraposición con Orti⁹⁴ que sugiere que el camino electrónico para los acarreadores de cargas, debe ser provisto por las interacciones entre los orbitales π del ligante ciano y los orbitales del metal, en vez de ser determinado por la interacción π directa entre anillos de ftalocianina⁹⁴. En el caso de los compuestos 5c y 5d, no se presenta el grupo ciano en la molécula, que confirme lo anterior y sin embargo; su conductividad a temperatura ambiente es superior, que la reportada para los compuestos 5a y 5b que presentan al grupo ciano coordinado al ion metálico.

Las ftalocianinas y muchos de sus derivados, exhiben propiedades eléctricas interesantes con o sin dopantes externos, debido principalmente, a la alta direccionalidad observada en el transporte de carga⁹⁵. Esta anisotropía es una consecuencia del empacamiento de columnas de ftalocianina en pilas columnares. Cada anillo de ftalocianina en compuestos (FtCoCN), traslapa seis anillos adyacentes, dos en la misma pila y cuatro en las dos pilas adyacentes. Este traslape tridimensional, es el causante de acuerdo con Orihashi⁹⁴, de la conductividad intrínseca en los compuestos número 5.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

El objetivo general del presente estudio fue: sintetizar compuestos con estructuras altamente ordenadas y marcada anisotropía; a partir de complejos macrocíclicos metálicos de níquel (II), cobre (II) y cobalto (III) y compuestos bidentados; con la finalidad de obtener en dichos materiales, un comportamiento semiconductor explicado por el *modelo de Tauc*, debido básicamente a la presencia de las características estructurales mencionadas anteriormente. En base a los resultados obtenidos en el presente estudio y a la discusión de los mismos, es posible establecer las conclusiones siguientes:

1.-Los compuestos $[M(TAAB)(H_2O)_2](C_{14}H_7O_4)_2$, presentan estructuras en donde el macrocatión y el anión antraflavato, forman sólidos moleculares constituidos además, por moléculas de agua que generan enlaces por puentes de hidrógeno. La sal doble de potasio, derivada del ácido antraflávicico, presenta un arreglo en forma de "listón" que envuelve al macrocatión. En estas estructuras se observa que las dos moléculas de agua coordinadas al M(II), juegan un papel importante al formar puentes hacia los aniones; las moléculas de agua, se involucran en una red de enlaces de hidrógeno con el macrocatión tetraaza, de tal manera que cationes y aniones forman capas sucesivas a través de la estructura.

Estos compuestos se encuentran dentro de la categoría de "Semiconductores, clase 1", aumentando en ellos la corriente eléctrica con la temperatura. En estos materiales, la conductividad eléctrica puede explicarse por medio del "modelo de Bandas"; el transporte de cargas eléctricas en ellos, se debe a la estructura altamente ordenada que forman; donde debido a una anisotropía, se generan direcciones preferenciales para la conductividad. En los compuestos 1a y 1b, el transporte de cargas, ocurre a través de los listones de aniones antraflavato unidos entre sí por medio de los enlaces por puente de hidrógeno.

2.-Los compuestos $[M((TAAB)(H_2O)_2L_n)]$, presentaron una sola adición nucleofílica en el caso en que los sustituyentes utilizados fueron la etilendiamina, la 1,4-diaminobutano y la 1,12-diaminododecano. Cuando la amina utilizada es la 2,6-diaminoantraquinona, se llevó a cabo doble adición nucleofílica. Estos compuestos número no pueden ser catalogados como semiconductores ya que en algunos de ellos, el flujo de corriente se mantiene casi constante sin importar la temperatura del compuesto y en otros casos, sólo se comportan como semiconductores, a altas temperaturas. En estos compuestos, no es posible establecer la región por la que ocurre el transporte

de cargas eléctricas, aunque probablemente, el transporte de cargas se lleva a cabo entre los iones metálicos.

3.- Los compuestos amorfos $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$, presentaron una adición al grupo metoxi, en el caso en que fueron tratados con etilendiamina y la 1,4-diaminobutano. Con la 1,12-diaminododecano y la 2,6-diaminoantraquinona, se llevó a cabo una doble adición por parte de las aminas al grupo metoxi. Estos compuestos pueden clasificarse como "Semiconductores, clase 1", donde los niveles dominantes son las bandas de valencia y de conducción. La conductividad en estos compuestos, se debe básicamente a la planaridad de la molécula, a la presencia de electrones π deslocalizados y a la presencia del ión metálico de transición. El transporte de carga en estos materiales, ocurre a través de los iones Ni(II).

La conductividad en estos materiales amorfos puede ser explicada en tres etapas: a altas temperaturas, la conductividad se lleva a cabo debido a que la energía térmica, es suficiente para excitar electrones a los estados extendidos en la banda de conducción. La conductividad será debida al movimiento de los electrones en el campo eléctrico. A temperaturas mas bajas, se lleva a cabo el *salto térmicamente asistido*; los electrones en los estados localizados solo pueden contribuir a la conductividad, si son capaces de adquirir energía suficiente para saltar (hop) de un estado localizado a otro. Finalmente, a temperaturas todavía mas bajas son posibles otros dos procesos de salto (hopping), todavía puede tener lugar el salto térmicamente asistido.

4.- Debido a que la composición química de las películas es la misma que la de los compuestos sintetizados, que estos muestran una naturaleza amorfa en sus películas delgadas, que sus valores de reflectancia y las gráficas obtenidas del coeficiente de absorción vs energía del fotón, presentan un patrón similar al establecido por Tauc en sus trabajos sobre silicio amorfo hidrogenado, es que se analizaron las propiedades ópticas de estos materiales por el modelo de Tauc^{3,101}. Sin embargo; la aplicación del modelo de Tauc, no reproduce apropiadamente los valores de Energía de Activación eléctrica, por lo tanto; habrá que explicar el comportamiento eléctrico de los materiales en base a otros modelos como el de "Hopping" que es utilizado ampliamente en materiales amorfos. Actualmente, en compuestos similares reportados en la literatura tampoco se tiene establecido el mecanismo real por el que ocurre la conductividad eléctrica.

5.- Los problemas de purificación en los sólidos moleculares de cobalto, dificultaron la caracterización de los mismos, sin embargo; los compuestos 5a y 5b presentan una molécula del

ligante y un grupo ciano, coordinados axialmente al Co(III) y los compuestos 5c y 5d se presentan dos moléculas del ligante, coordinadas axialmente.

Las propiedades conductoras en ellos, aunque sólo fueron evaluadas en pastilla, proporcionaron al presente trabajo, un patrón de referencia con respecto a la evaluación de las propiedades eléctricas del resto de los sólidos moleculares sintetizados. La transferencia de cargas en estos compuestos, ocurre vía los anillos de ftalocianina que se apilan, generando una interacción π - π directa entre moléculas adyacentes en la pila, pero interacciones muy débiles entre moléculas en pilas adyacentes. Estos compuestos se encuentran dentro de la categoría de “Semiconductores, clase 1” (sobre todo a altas temperaturas), aumentando en ellos la corriente eléctrica con la temperatura. En estos materiales, la conductividad eléctrica puede explicarse por medio del “modelo de Bandas”; el transporte de cargas eléctricas en ellos, se debe a la estructura altamente ordenada que forman; aparentemente, se presenta una marcada anisotropía, consecuencia del empacamiento de columnas de ftalocianina en pilas columnares por donde circulan las cargas eléctricas.

CAPITULO VIII

DESARROLLO EXPERIMENTAL

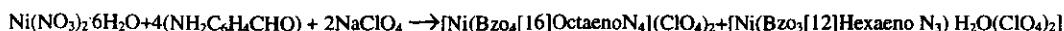
INTRODUCCION

Las materias primas fueron obtenidas de fuentes comerciales sin purificación previa a su empleo, a excepción del o-aminobenzaldehído, preparado de acuerdo con la técnica propuesta por Smith y Opie³⁰; a partir de sulfato ferroso heptahidratado, ácido clorhídrico, ortonitrobenzaldehído e hidróxido de amonio que fueron utilizados, como el resto de la materia prima recibida, sin purificación previa a su empleo.

Los puntos de fusión fueron determinados utilizando un instrumento Melt Temp. Los espectros vibracionales³² se obtuvieron en un espectrofotómetro IR Perkin Elmer modelo 282-B, empleando pastillas de KBr para muestras sólidas, además de nujol y hexaclorobutadieno para muestras en suspensión. Los espectros de masa FAB^{32,33,34} se obtuvieron utilizando una matriz de alcohol 3-nitrobenzílico con el modo ion positivo, en un instrumento JEOL JMS-SX102A operando con un voltaje de aceleración de 10KV. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C fueron determinados en un espectrómetro Varian Unity 300s operando a 200MHz y 500MHz respectivamente y utilizando cloroformo, dimetilsulfóxido, acetona, metanol, etanol y acetonitrilo deuterados como disolventes. Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron realizados por Galbraith Laboratories Inc en Knoxville. Los espectros UV-Vis³⁷ fueron obtenidos en soluciones de metanol, cloroformo y acetonitrilo utilizando un Espectrofotómetro UV-VIS, Shimadzu U160. La Susceptibilidad Magnética³⁹ fue determinada en una Balanza de Susceptibilidad Magnética Johnson Matthey. Los análisis termogravimétricos³⁸ se realizaron en un analizador Termogravimétrico General V4.1C Du Pont 2100 con atmósfera de N₂. La difracción de rayos X en monocristales^{35,36} se realizó en un Difractómetro Siemens P4/PC con radiación monocromática Mo-K α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), además se usó el programa SHELXTL PLUS (Versión PC), para la solución y refinamiento (diagonalización de mínimos cuadrados de las estructuras); los átomos de hidrógeno se incluyeron en el refinamiento en posiciones calculadas empleando factores de fijos $U_{iso} = 0.06$, mientras que los átomos diferentes al hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. La Difracción de polvos⁴⁰ se llevó a cabo en un difractómetro de polvos SIEMENS D5000 con radiación de cobre K α , y monocromador de grafito a $1^\circ(2\theta/\text{min})$.

PREPARACIÓN DE MACROCICLOS.

Preparación de $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ²⁷



Una solución de 0.29g (240 mmol) de o-aminobenzaldehído recién preparado, con 4mL de etanol absoluto es calentada a reflujo con agitación, posteriormente se adiciona una solución etanólica (3ml) de 0.174g (6 mmol) de nitrato de níquel (II) hexahidratado; la solución cambia de amarillo pálido a café oscuro y después de aproximadamente 1 h, cambia a un producto anaranjado. La solución se mantiene agitando y en reflujo por 7 h, después de este tiempo es enfriada, filtrada y el producto aislado es lavado con etanol y secado al vacío con CaCl_2 . El producto anaranjado es disuelto en 2.5ml de agua destilada a temperatura ambiente y con una solución acuosa de perclorato de sodio (0.2g en 1 ml de agua); se produce un precipitado rojo brillante después de la agitación. La solución es filtrada y el producto lavado con agua y secado al vacío con CaCl_2 . Rendimiento de la reacción 55.8%. Análisis calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{Ni}$: C,47.59; H,3.40; N,7.93; Cl,10.04; O,22.66. Análisis obtenido: C,47.77; H,2.99; N,8.16; Cl,10.59; O,22.34. Temperatura de fusión 355°C.

Preparación de $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ²⁷



Una solución de 0.29g (240 mmol) de o-aminobenzaldehído recién preparado en 4 mL de etanol absoluto es calentada a reflujo con agitación; posteriormente se adiciona 0.145 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ trihidratado,(6 mmol) en 3 mL de etanol absoluto; la solución cambia inmediatamente de amarillo pálido a café rojizo. Se calienta a reflujo por 1h, posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se filtra. El producto verde oscuro microcristalino es lavado con etanol absoluto y secado al vacío con CaCl_2 . Rendimiento de la reacción 88.9%. Análisis calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cu}$: C,52.87; H,3.78; N,13.22; O,20.14. Análisis obtenido: C,52.47; H,3.81; N,13.17; O,20.11. Temperatura de fusión 317°C.

Preparación [6.13 - Ac₂ - 5.14 - Me₂ - [14] - 4,6,11,13 - Tetraenato - 1,4,8,11 - N₄]Ni ;(II)²⁷

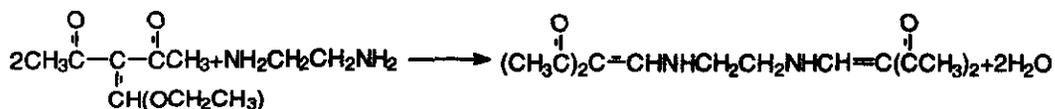
La preparación de este compuesto se llevó a cabo, de acuerdo con la técnica propuesta por Riley y Busch²⁷, en donde se parte de la preparación del 3-(etoximetileno)-2,4-pentanodiona, para continuar con la síntesis de la 3,3'-[etilenbis(iminometilidina)] Di-2,4-Pentanodiona, seguida del {[3,3'-etilenbis(iminometilidina)] Di-2,4-Pentanodionatos} Níquel (II) y por último el [6,13-Diaceti)-5,14,-Dimetil-1,4,8,11-Tetraaza ciclotetradeca-4,6,11,13-Tetraenato] Níquel (II).

1.- Preparación de 3-(Etoximetileno)-2,4-Pentanodiona.



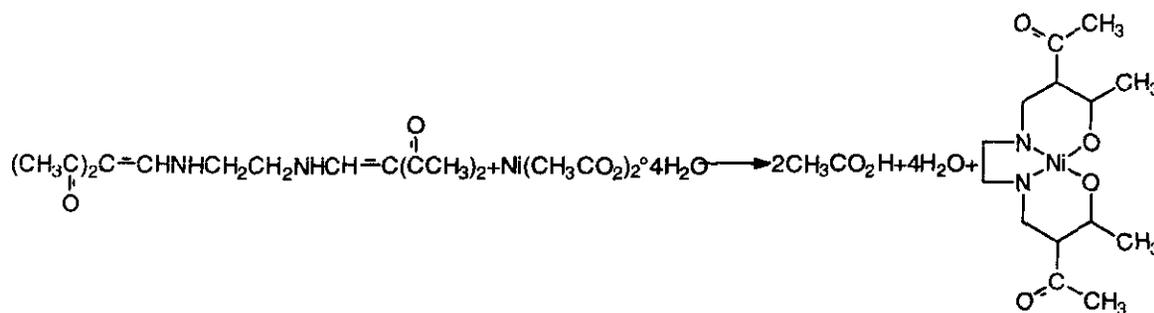
Se adiciona 16.6 mL (1 mol) de trietil ortoformiato, 18.8 mL (2 mol) de anhídrido acético y 10.3 mL (1 mol) de 2,4-pentanodiona, se calienta la mezcla a reflujo (a aproximadamente 135° C) y se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno hasta la formación de material color rojo. Se calienta a 150° C y posteriormente se destila bajo atmósfera de nitrógeno; el primer destilado se desecha (acetato de etilo), lo mismo que el segundo (ácido acético). La solución remanente es rápidamente destilada al vacío, recibiendo un líquido color amarillo pálido. La destilación es detenida cuando el destilado comienza a oscurecer.

2.- Preparación de 3,3'-[etilenbis(iminometilidina)]Di-2,4-Pentanodiona.



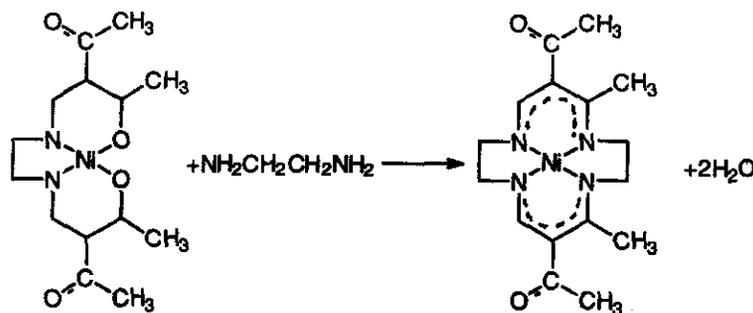
10g (640 mmol) de 3-(etoximetileno)-2,4-pentanodiona, se disuelven en 100 mL de etanol absoluto. Se adiciona a la solución anterior, 1.92 g (320 mmol) de etilendiamina en 50 mL de etanol absoluto; poco a poco y en un período de aproximadamente 1 h. Se observa una reacción inmediata que ocurre con la formación de un precipitado blanco. La solución es filtrada, quedando un fino cristal blanco que posteriormente es lavado con etanol absoluto y secado al vacío con CaCl₂.

3.- Preparación de { [3,3'- [etilenbis(iminometilidina)]Di-2, 4- Pentanodionato] } Níquel (II).



7.4 g (265 mmol) del ligando lineal cuadridentado, se adicionan a 100 mL de metanol caliente. A la solución anterior se adicionan 6.5 g (260 mmol) de acetato tetrahidratado de níquel (II) con agitación; inmediatamente se forma un precipitado anaranjado. La solución es agitada a 55°C durante 2 h y posteriormente es filtrada mientras permanece caliente; el resultado es un sólido anaranjado cristalino que es lavado con varias porciones de metanol caliente (aproximadamente 100 mL) y secado al vacío.

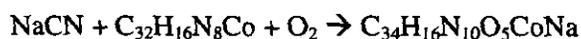
4.- Preparación de [6, 13-Ac₂-5, 14 - Me₂-[14] - 4, 6, 11,13 - Tetraenato - 1,4,8,11-N₄] Ni (II).



10g (178 mmol) del complejo lineal cuadridentado de Ni (II), se tratan con 15 mL de etilendiamina; la solución es agitada y calentada a reflujo (a aproximadamente 160°C), bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de 30 min todo el sólido se ha disuelto formando una solución roja que es mantenida a reflujo hasta la formación de cristales color rojo. La solución es enfriada y posteriormente se adicionan a ella 10 mL de agua destilada. El precipitado rojo formado, es removido por filtración y lavado con grandes cantidades de agua; con la finalidad de remover las trazas de etilendiamina.

El sólido rojo es secado al aire y disuelto en una solución 1:1 cloroformo–metanol (50 ml.) La solución es filtrada y el disolvente es removido en un rotavapor para posteriormente, lavar el producto con metanol. El compuesto final es secado al vacío. Rendimiento de la reacción 43%. Análisis calculado para $C_{16}H_{22}N_4NiO_2 \cdot C$, 53.22; H, 6.10; N, 15.51. Análisis obtenido: C, 53.09; H, 6.15; N, 15.72. Temperatura de descomposición 230 °C.

Preparación de $NaFtCo(CN)_2$ ³¹

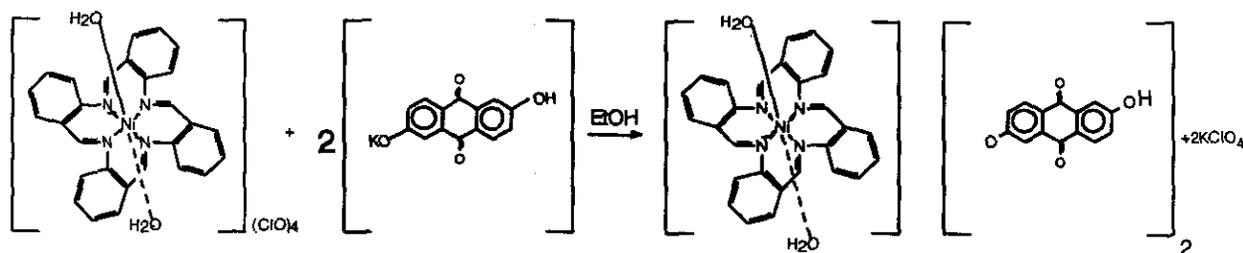


En 60 mL de etanol absoluto, se suspendieron 0.57 g (1 mmol) de ftalocianina de cobalto(II) y 0.98 g (20 mmol) de cianuro de sodio. La mezcla se pone a reflujo durante 72 h bajo atmósfera de oxígeno. Al cabo de 3 días, el sólido de color azul intenso es filtrado y lavado con agua destilada, para posteriormente separarlo de la insoluble ftalocianina de cobalto por extracción Soxhlet con acetona. El producto es secado al vacío con $CaCl_2$. Rendimiento de la reacción 82%. Análisis calculado para $C_{34}H_{16}N_{10}O_5CoNa$: C,56.20; H,2.20; N,19.28; O,11.02. Análisis obtenido: C,56.36; H, 2.78; N, 19.89; O, 11.76. Temperatura de descomposición 317° C.

PREPARACIÓN DE SÓLIDOS MOLECULARES.

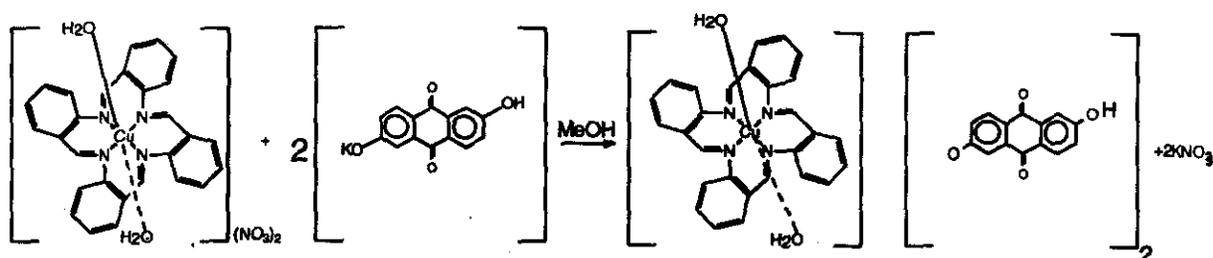
Síntesis de $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$

La primera síntesis, consistió en tratar de generar una reacción de doble sustitución, en la que el perclorato de [tetraenzo (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraazaciclohexadeca] níquel (II) previamente sintetizado, se hizo reaccionar con una sal doble de potasio, derivada del ácido antraflávido, de tal forma que al final de la reacción se generara, además del perclorato de potasio, el sólido molecular bisantraflavato de [tetraenzo (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclohexadeca] níquel (II)^{60,62,77}.



A una solución de 0.37 g (0.6 mmol) de $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ en 15 mL de etanol absoluto, se adicionan 0.36 g (1.2 mmol) de sal doble de potasio derivada del ácido antraflávido, previamente disuelta en 10 mL de etanol absoluto. La solución se agita y se pone a reflujo durante tres días, hasta la aparición de un precipitado color rojo. Se filtra y se lava con etanol absoluto para posteriormente secar al vacío en CaCl_2 . El producto es recristalizado en una solución 1:1 etanol-agua. El rendimiento de la reacción es de 68%, obteniéndose 0.40 g de producto.

La segunda síntesis fue similar a la primera; se utilizó la sal doble de potasio para una reacción de doble sustitución con el nitrato de [tetraenzo (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraaza ciclohexadeca] Cobre (II), previamente sintetizado, formándose además de nitrato de potasio, el sólido molecular bisantraflavato de [tetraenzo (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraazaciclohexadeca] Cobre (II)^{59,61}.



A una solución de 0.16 g (0.27 mmol) de $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ en 10 mL de metanol absoluto, se adicionan 0.2 g (0.64 mmol) de sal doble de potasio derivada del ácido antraflávic, previamente disuelta en 20 mL de metanol absoluto. La solución se agita y se pone a reflujo durante tres días hasta la aparición de un precipitado color verde olivo. Se filtra y se lava con metanol absoluto para posteriormente secar al vacío en CaCl_2 . El producto es recristalizado en una solución 1:1 metanol-agua. El rendimiento de la reacción es de 71%, obteniéndose 0.19 gr de producto.

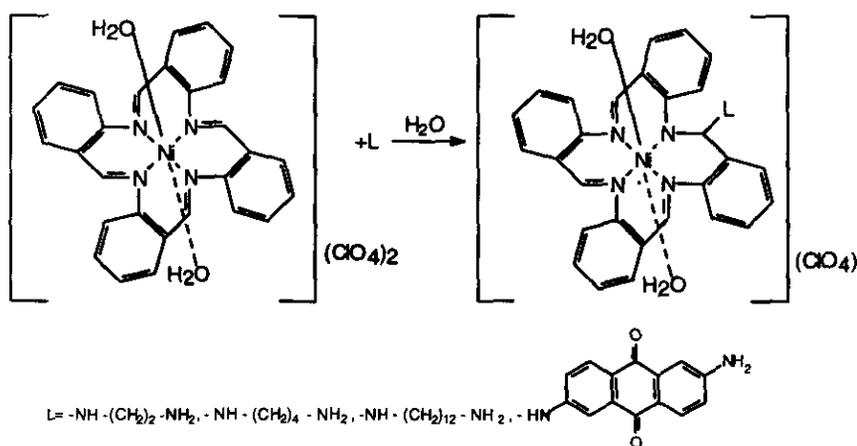
En la tabla 1 se resumen los rendimientos de las reacciones, así como la temperatura de descomposición de los productos.

Tabla 1. Rendimientos y temperatura de descomposición de los $[\text{M}(\text{TAAB})](\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4)_2$

Compuesto	Rendimiento (%)	Temperatura de Descomposición (°C)
1a	68	276
1b	71	332

Síntesis de $[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_n)]$

Se llevó a cabo la adición nucleófila a la base de Schiff ciclotetramérica $[\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, utilizando como nucleófilos las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano; 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona²⁶.



$[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)](\text{ClO}_4)_2$. (2a). Una solución (en exceso) de 5 mL de etilendiamina, en 15 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5 g (0.7 mmol) de $[\text{Ni}(\text{TAAB})](\text{ClO}_4)_2$ en 50 mL de agua destilada. El color de la solución cambia a rosa carmesí con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 1 h. Se filtra y se lava el precipitado con grandes cantidades de agua para remover las trazas de etilendiamina. El producto se purifica en acetona. El rendimiento de la reacción es de 93.02% obteniéndose 0.35 g de producto.

$[\text{Ni}((\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)](\text{ClO}_4)_2$. (2b). Una solución (en exceso) de 5 mL de 1,4-diaminobutano en 15 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5 g (0.7 mmol) de $[\text{Ni}(\text{TAAB})](\text{ClO}_4)_2$ en 50 mL de agua destilada. El color de la solución cambia a rojo intenso con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 1 h. Se filtra y se lava el precipitado con grandes cantidades de agua para remover las trazas de 1,4-diaminobutano. El producto se purifica en acetona. El rendimiento de la reacción es de 88.99% obteniéndose 0.35 g de producto.

[Ni((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₁₂NH₂)](ClO₄). (2c). Una solución (en exceso) de 0.56 g (1.4 mmol) de 1,12-diaminododecano en 56 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5 g (0.7 mol) de [Ni(TAAB)](ClO₄)₂ en 50 mL de agua destilada. El color de la solución cambia a rojo verdoso con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 5 h. Se filtra y se lava el precipitado con grandes cantidades de agua para remover las trazas de la amina. El producto se purifica en acetona. El rendimiento de la reacción es de 76.60%, obteniéndose 0.36 g de producto.

[Ni((TAAB)(H₂O)₂(C₁₄H₁₀N₂O₂)₂)]. (2d). Una solución (en exceso) de 0.66g (1.4 mmol) de 2,6-diaminoantraquinona en 66 mL de etanol absoluto, se adiciona poco a poco una solución de 0.5 g (0.7 mol) de [Ni(TAAB)](ClO₄)₂ en 50 mL de etanol absoluto. El color de la solución cambia a un rojo intenso con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 24 h. Se filtra y se lava el precipitado con grandes cantidades de etanol. El producto se purifica en dimetil formamida. El rendimiento de la reacción es de 69.56% obteniéndose 0.46 g de producto.

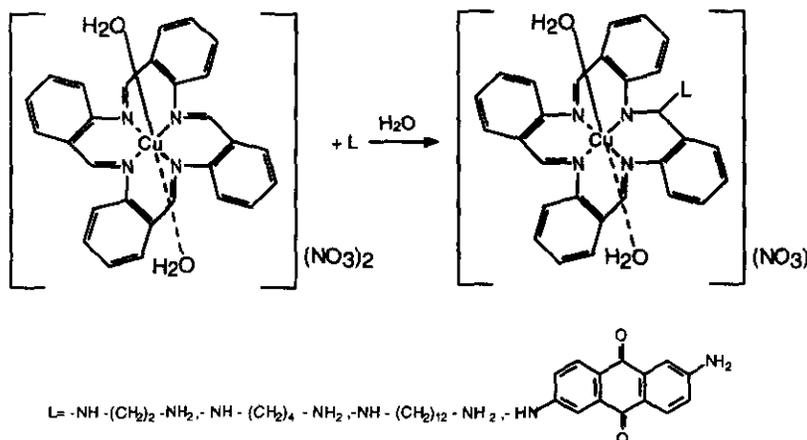
En la tabla 2 se resumen los rendimientos de las reacciones, así como la temperatura de descomposición de los mismos.

Tabla 2. Rendimiento y temperatura de descomposición de los compuestos [Ni((TAAB)(H₂O)₂L_n)]

Compuesto	Rendimiento (%)	Temperatura de descomposición
2a	93.02	271
2b	88.99	198
2c	76.60	161
2d	69.56	344

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_n]$

Se llevó a cabo la adición nucleofílica a la base de Schiff ciclotetramérica $[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, utilizando como nucleófilos las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona²⁶.



$[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2](\text{NO}_3)$. (3a). Una solución (en exceso) de 5 mL de etilendiamina en 15 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5 g (0.8 mmol) de $[\text{Cu}(\text{TAAB})](\text{NO}_3)_2$ en 50 mL de agua destilada. El color de la solución cambia a verde intenso con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 3 h. Se filtra y lava el precipitado con grandes cantidades de agua para remover las trazas de etilendiamina. El producto se purifica con metanol. El rendimiento de la reacción es de 89%, obteniéndose 0.38 g de producto.

$[\text{Cu}(\text{TAAB})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2](\text{NO}_3)$. (3b). Una solución (en exceso) de 5 mL de 1,4-diaminobutano en 15 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5 g (0.8 mmol) de $[\text{Cu}(\text{TAAB})](\text{NO}_3)_2$ en 50 mL de agua destilada. El color de la solución cambia a verde intenso con la aparición del precipitado. El producto se purifica con metanol, se agita la solución durante 3 h, se filtra y lava el precipitado con grandes cantidades de agua para remover las trazas de 1,4-diaminobutano. El rendimiento de la reacción es de 85.2 % obteniéndose 0.38 g de producto.

[Cu((TAAB)(H₂O)₂NH(CH₂)₁₂NH₂)(NO₃)] (3c). Una solución (en exceso) de 0.32g (0.002 mol) de 1,12-diaminododecano en 32 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5g (0.8 mol) de [Cu(TAAB)](NO₃)₂ en 50 mL de agua destilada. El color de la solución cambia a verde claro con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 7 h. Se filtra y lava el precipitado con grandes cantidades de agua para remover las trazas de la amina. El producto se purifica con diclorometano. El rendimiento de la reacción es de 72.5% obteniéndose 0.39 g de producto.

[Cu((TAAB)(H₂O)₂(C₁₄H₁₀N₂O₂)₂)] (3d). Una solución (en exceso) de 0.38 g (0.002 mol) de 2,6-diaminoantraquinona en 38 mL de metanol absoluto, se adiciona poco a poco a una solución de 0.5g (0.0008 mol) de [Cu(TAAB)](NO₃)₂ en 50 mL de metanol absoluto. El color de la solución cambia a un rojo verdoso con la aparición del precipitado. Se agita la solución durante 72 se filtra y se lava el precipitado con grandes cantidades de metanol. El producto se purifica con dimetil formamida. El rendimiento de la reacción es 65.5%, obteniéndose 0.5 g de producto.

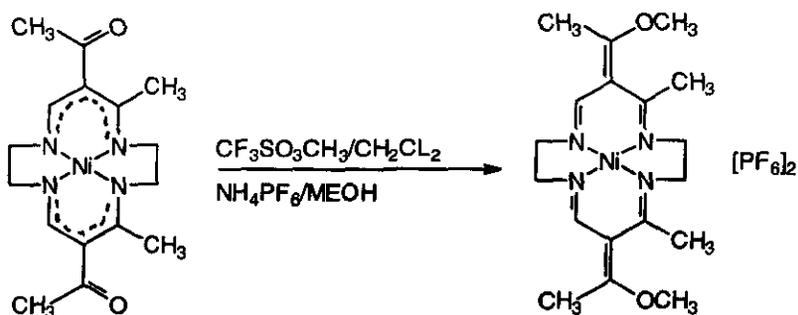
En la tabla 3 se resumen los rendimientos de las reacciones, así como la temperatura de descomposición de los mismos.

Tabla 3. Rendimiento y temperatura de descomposición de los compuestos [Cu((TAAB)(H₂O)₂L_n)]

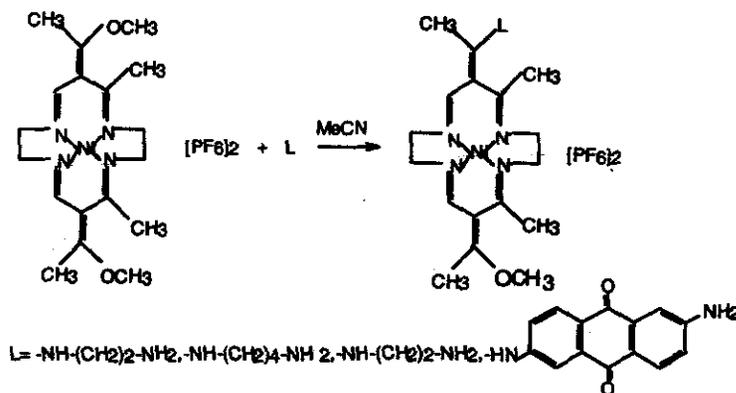
Compuesto	Rendimiento	Temperatura de descomposición
3a	89	197
3b	85.2	212
3c	72.5	116
3d	65.5	305

Síntesis de $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$

Una solución de 3.0 g (8.3 mmol) de [6,13-Ac₂-5,14-Me₂-[14]-4,6,11,13-tetraenato-1,4,8,11-N₄] Ni(II) en 50 mL de diclorometano seco (destilado en CaH₂) se trata con 3.75g (6.5 mmol) de trifluorometansulfonato de metilo. La reacción se lleva a cabo con una trampa de CaCl₂ durante 24h, hasta que el color de la solución cambia de rojo a verde olivo. El exceso de agente alquilante se destruye con la adición de 3mL de metanol y una agitación adicional durante 45 min. Las tres cuartas partes del disolvente son removidas en un rotavapor y el residuo se trata con 3.75 g (23 mol) de hexafluorofosfato de amonio disuelto en 13 mL de metanol. Se agita vigorosamente hasta la formación de un sólido verde. La solución se refrigera a 5°C durante 6 h y el sólido se recolecta por filtración. El producto se recrystaliza en una solución 1:2 acetonitrilo-metanol. El rendimiento de la reacción es 45%, obteniéndose 1.46 g de producto⁶⁶.



El complejo [6,13-Ac₂-5,14-Me₂-[14]-4,6,11,13-tetraenato-1,4,8,11-N₄], se alquila en el carbonilo, según la técnica propuesta por Pollack y Dumsha⁴¹, para generar grupos metoxi en el mismo sitio a partir de la síntesis anterior y posteriormente, se trata con las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona, con la finalidad de generar la sustitución de los grupos metoxi por los grupos amino.



$[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_2$. (4a). Una muestra de 1.0 g (2.6 mmol) del complejo metoxiciclideno preparado anteriormente, se disuelve en 40 mL de acetonitrilo y posteriormente se trata con 5 mL de etilendiamina (en exceso). La solución se agita a temperatura ambiente durante 8 h; hasta que la solución cambia a color naranja-rojizo. La solución se concentra en un rotavapor y se refrigera para obtener la cristalización del producto. Se filtra la solución y se lava el precipitado amarillento formado con metanol. La purificación por recristalización se lleva a cabo en una solución 1:1 acetonitrilo-metanol. El rendimiento de la reacción es 66%, obteniéndose 0.77 g del producto.

$[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_2$. (4b). Una muestra de 1.0 g (2.6 mmol) del complejo metoxiciclideno, se disuelve en 40 mL de acetonitrilo y se trata con 5 mL de 1,4-diaminobutano (en exceso). La solución se agita a temperatura ambiente durante 8 h; hasta que la solución cambia a color rojizo. La solución se concentra en un rotavapor y se refrigera para obtener la cristalización del producto. La solución se filtra y el precipitado rojizo formado se lava con metanol. La recristalización se lleva a cabo en una solución 1:1 acetonitrilo-metanol. El rendimiento de la reacción es 68.2%, obteniéndose 0.89 g de producto.

$[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{ONH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_2$. (4c). Una muestra de 1.0g (2.6 mmol) del complejo metoxiciclideno, se disuelve en 40 mL de acetonitrilo y se trata con 1.04g de 1,12-diaminododecano (en exceso) previamente disuelto en 40 mL de acetonitrilo. La solución se agita a temperatura ambiente durante 24 h hasta que cambia a color anaranjado, se concentra en un rotavapor y se filtra para eliminar el exceso de amina, se adiciona metanol en igual volúmen del que se tiene, se vuelve a concentrar y se refrigera para obtener la cristalización del producto. Se filtra y se lava el precipitado anaranjado con metanol. La recristalización se lleva a cabo en una solución 1:1 metanol-acetonitrilo. El rendimiento de la reacción es 76.3%, obteniéndose 1.44g de producto.

$[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2))](\text{PF}_6)_2$. (4d). Una muestra de 1.0 g (2.6 mmol) del complejo metoxiciclideno, se disuelve en 40 mL de acetonitrilo. Se adicionan 0.6 mL (4.3 mmol) de trietilamina y posteriormente 1.24 g de 2,6-diaminoantraquinona (en exceso), previamente disuelta en 40 mL de acetonitrilo. La solución se agita a temperatura ambiente durante 24 h, hasta que cambia a color rojizo, se concentra en un rotavapor, se filtra para remover el exceso de amina, se adiciona metanol en igual volumen del que se tiene, se vuelve a concentrar y se refrigera para

obtener la cristalización del producto. Se filtra y se lava el precipitado anaranjado con metanol. La recristalización se lleva a cabo en una solución 1:1 metanol-acetonitrilo. El rendimiento de la reacción es 77.8%, obteniéndose 1.62 g de producto.

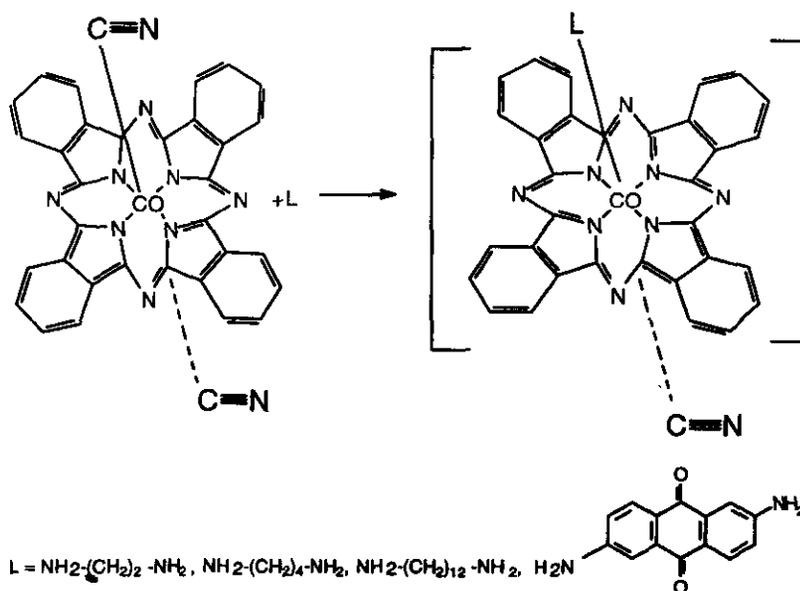
En la tabla 4 se resumen los rendimientos de las reacciones, así como la temperatura de descomposición de los mismos. Los detalles acerca de sus propiedades se presentan en el capítulo IV.

Tabla 4. Rendimiento y temperatura de descomposición de los compuestos $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{OL})](\text{PF}_6)_2$.

Compuesto	Rendimiento (%)	Temperatura de Descomposición (°C)
4a	66.0	168
4b	68.2	290
4c	76.3	229
4d	77.8	188

Síntesis de $\text{FtCo}(\text{CN})\text{L}$

A partir de $\text{NaFtCo}(\text{CN})_2$, se sintetizó $[\text{FtCoCN}]_n$; extrayéndose en un recirculador Soxhlet con agua destilada durante 3 días, el NaCN . Posteriormente el $[\text{FtCoCN}]_n$ se trató con las aminas bidentadas: etilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,12-diaminododecano y 2,6-diaminoantraquinona, con la finalidad de obtener los complejos monoméricos $\text{FtCo}(\text{CN})\text{L}$; que presentan puentes covalentes de manera cofacial, entre la amina ligante y el ion metálico central^{31,84}. La purificación de estos compuestos de la materia prima con cobalto II, no fue posible llevarla a cabo en un 100%, debido a la naturaleza de la síntesis y de los compuestos sintetizados, por tal motivo, el rendimiento de los productos no fue indicado.



$(\text{FtCo})(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)\text{CN}$. (5a). A 1.0g (1.8 mmol) de $[\text{FtCoCN}]_n$, se adicionan 10 mL de etilendiamina (en exceso). Se agita y se calienta a reflujo la solución durante 5 días. El precipitado color azul intenso formado, se filtra y se lava con grandes cantidades de agua destilada para la eliminación completa de la amina, seguida de etanol absoluto para la eliminación completa de $[\text{FtCoCN}]_n$. El producto se purifica en dicloro metano.

(FtCo)(C₄H₁₂N₂)CN. (5b). A 1.0g (1.8 mmol) de [FtCoCN]_n, se adicionan 10 mL de 1,4-diaminobutano (en exceso). Se agita y se calienta a reflujo la solución durante 5 días. El precipitado color azul intenso formado, se filtra y se lava con grandes cantidades de agua destilada para la eliminación completa de la amina, seguida de etanol absoluto para la eliminación completa de [FtCoCN]_n. El producto se purifica en dicloro metano

(FtCo)(C₁₂H₂₈N₂)CN. (5c). 1.0g (1.8 mmol) de [FtCoCN]_n, se adiciona a una solución de 0.72 g (0.18 mmol) de 1,12-diaminododecano (en exceso) en 10 mL de etanol absoluto. Se agita y se calienta a reflujo la solución durante 7 días. El precipitado color azul claro formado, se filtra y se lava con grandes cantidades de etanol absoluto. El producto se purifica en dicloro metano.

(FtCo)(C₁₄H₁₀N₂O₂)CN. (5d). 1.0g (1.8 mmol) de [FtCoCN]_n, se adicionan a una solución de 0.86g (1.8 mol) de 2,6-diaminoantraquinona (en exceso) en 15 mL de etanol absoluto. Se agita y se calienta a reflujo la solución durante 7 días. El precipitado color azul verdoso formado, se filtra y se lava con grandes cantidades de etanol absoluto. El producto se purifica en dimetilformamida.

En la tabla 5 se resume la temperatura de descomposición de los productos.

Tabla 5. Temperatura de descomposición de los FtCo(CN)_nL

Compuesto	Temperatura de Descomposición (°C)
5a	163
5b	330
5c	278
5d	310

REFERENCIAS

- 1.- Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathio fulvalene chemistry: towards increased dimensionality. *J. Mater. Chem.*, (1995),**5**,1481 – 1496.
- 2.- Hünig, S. N, N'- Dicyanoquinone Diimines (DCNQTs): Unique acceptors for conducting materials. *J. Mater. Chem.*,(1995),**5**,1469 – 1479
- 3.- Gonzalez Rolón, B. Síntesis y Caracterización Física y Química de Semiconductores derivados de complejos de coordinación y organometálicos. Tesis Doctoral. Instituto de Materiales, UNAM, (1996)
- 4.- Simon, J., Tournillac F. Molecular Materials II. Towards Electronics Finalities. *New Journal of Chemistry*, (1997), **11**, 383 – 399.
- 5.- Simon, J. Mise au point. Molecular Materials I. Generalities. *New Journal of Chemistry*, (1986), **10**, 295 – 311.
- 6.- 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.
- 7.- Silish, E. A., Caper, V. Organic Molecular Crystals Interaction. Localization, and transport Phenomena. American Institute of Physics Press, New York, (1994).
- 8.- Melson, G. A., Busch D. H. The magnetic properties of nickel (II) complexes containing a macrocycle ligand and the existence of a High Spin-Low Spin Equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), **86**.
- 9.- Curtis, N.F. Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metals – Amine Complex with Aliphatic Carbonyl Compounds *Coord. Chem. Rev.*, (1968), **3**, 3 – 47.
- 10.- Izaff, R., Pawalk, K., Bradshaw, J. Thermodynamic and Kinetic Data For Macrocycle Interaction With Cations and anions. *Chem. Rev.*, (1991), **91**, 1721 – 2085.

- 11.- Berenzin, B. D. Coordination Compounds of porphyring and Phtalocyanines. John Willey & Sons., (1981),
- 12.- Duncan, B. Metal- containing Liquid Crystals in: Inorganic Metals. John Willey & Sons Ltd., (1992),
- 13.- Duncan, B. N. Inabe, L., Jaggi, N. K., Lyding, J. W., Schender, O., Hanack M., Kannevorf, C. R., Marks, T. J., Schwatz, L. H. Cofacial Assembly of Metallomacrocyles al an Approach to Controlling Lattice Architecture in Low - Dimensional Molecular Solids. Chemical, Structural, Oxidation - State, Transport and Optical Properties of the Coordination Polymer [Fe (Phthalocyaninato) (μ - pyrazine) In and the Consequences of Halogen Doping. *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 3207 - 3214.
- 14.- Labuda, J., Plaskoň, V. Effekt of Solvent and Strong Base on Electrochemical and Chemical Behavior of Copper Tetraaza Macrocylic Complex *Inorgánica Química Acta*, (1988), **146**, 13-18.
- 15.- Jircitano, A.J., Colton, M.C., Bowman, K. Unique Octaiodine configuration in Congested Macrocylic higand Complexes. *Inorg. Chem.*, (1981), **20**, 890-896
- 16.- Kumar, S. Malhotra, R., Dhindsa, K.S. Nucleophilic Addition Reactions involving the copper (II) complex of tetrabenzo [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
- 17.- Epstein, A.J. Electrically Conducting Polymers: Science and Technology *MRS. Bulletin*, (1997), June, 16-23
- 18.- Kohlman R.S., Epstein A.J. Physical Properties of Polymers Handbook Edited by J.E. Mark, (1996), 453
- 19.- Baeriswil D., Campbell D.K., Mazumdar S. Conjugated Conducting Polymers Edited by H.G. Keiss Springer-Verhg, Berlin, (1992), 7
- 20.- Simon J., Andre J.J. Molecular semiconductors. Photoelectrical Properties and Solar Cells *Springer Verlag, Berlin*, (1985), 4-25

- 21.- De Teresa, C. Propiedades Eléctricas de sólidos. Cuadernos de Posgrado 26. Química Inorgánica V. Depto. De Química Inorgánica. Div. De Estudios de Posgrado Facultad de Química, UNAM, 1986.
- 22.- Mott, N.F. *Phil. Mag.*, (1961), **6**, 287
- 23.- Epstein, A. J., Yang, Y. Polymeric and Organic Electronic Materials: From Scientific Curocity to Applications. *MRS Bulletin*, (1997), June, 13-15
- 24.- Peierls, R.E. Quantum Theory of Solids Oxford, Clarendon Press, (1955), p 108
- 25.- Heyh, J., Palaniappa, V. J. Investigation of Electronic Communication in Multi-Porphyrin *S.Am. Chem. Soc.*, (1994), **116**, 10578-10592.
- 26.- Katovic, L. Taylor T., Busch, D. Nickel (II) and Copper (II) complexes containing new Monocyclic and Polucyclic hgands Derives from the Ciclotetrameric Schiff Base of O-Aminobenzaldehyde. *Inorganic Chemistry*, (1971), **3**, 458-462
- 27.- Douglas, B. Inorganic Syntheses Wiley Interscience, (1968), Vol XVIII, 1-52
- 28.- Brand, H, Arnold, J. Recent developments in the chemistry of early transition metal porphyrin compounds *Coord. Chem. Rev.* (1995), **140**, 137-168
- 29.- Cassox, P., Valade, L. Molecular Inorganic Superconductors en : Inorganic Materials. Duncan W. Bruce y Dermot O' Hare, compiladores. (1992), John Wileg & Sons LTD.
- 30.- Smith, L.I., Opie, J.W. O-Aminobenzaldehyde *Org. Synth.*, (1948), **28**,11
- 31.-Metz,J., Hanack, M. Synthesis, Characterization and Conductivity of (μ -Cyano.)Phthalocyaniato) Cobalt (III). *J. Am-Chevy. Soc.*, (1983), **105**, 828-830
- 32.- Silverstein & Bassler. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4^a edition. John Wiley & Sons, Inc.

- 33.- Miller, M. J. Fast atom bombardment mass spectrometry (FABMS) of organometallic, coordination and related compounds. Mass Spectrometry Reviv, (1989), **9**, 319-347. 1990, John Wiley & Sons Inc.
- 34.- Barber, M., Bordoll, R., Elliot, G., Sedwick, D., Tagler, A. Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, (1982), **54**, 645.
- 35.- Jones, P.G. Crystal growing Chemistry in Britain, (1980), 222-225.
- 36.- Holliger, J. Chemistry and Crystal Growth. *AngeW, Chem.Int. De Egl.*, (1994), **33**, 143-162.
- 37.- Rakoff, H. Quimica organica Fundamental Limusa-Wiley, S.A. 1971, 1ª Edición, 317-352.
- 38.- West, T. Analytical Chemistry Physical-Chemistry, series (1973). International review of science, 40-69.
- 39.- Figgis, B.N., Lewis, J. Modern Coordination Chemistry J. Lewis and R.C. Wilkins, Ed., Interscience Publishers, N.Y., (1960), 400-455
- 40.- Reginald, J. The optical principles or the diffraction X-ray London, G. Bell, (1954),
- 41.- Pollack, R.M., Dumsha, T.C. Alkoxyethylidene Functions as reactive Sites for the attachment of Pendent groups to complexes of Macrocyclic Ligands. Crystal Structure and Reactivity Patterns. *Comprehensive Coordination Chemistry*, (1973), **6**, 4465-4466
- 42.- García-Ruíz, J. M., Moreno, A. Investigations of protein Crystal Growth by the Gel Acupuncture Method, *Acta Crystallographica*, (1994), **D50**, 484-490.
- 43.- García-Ruíz, J.M., Moreno A., Viedma, C. Coll, M. Crystal Quality of Lysozyme single Crystals Grown by The Gel Acupuncture Method *Mat. Res. Bull.*, (1993), **28**, 541-546
- 44.- García-Ruíz, J.M., Moreno A., Growth Kinetics of Protein single Crystals in the Gel Acupuncture Technique *Journal of Crystal Growth*, (1997), **178**, 393-401.

- 45.- García-Ruiz, J.M., Moreno A., Rondón, D., Otálora, F., Zavscher, F. Teaching Protein Crystallization by the Gel Acupuncture Technique *Journal of Chem. Ed.*, (1998), **75**, 442-446.
- 46.- Hawkinson, S., Fleischer, E.B. The Crystal Structures of High and Low-Spin Nickel (II) complexes containing the Macrocyclic Ligand Tetrabenzo[b,f,j,n][1.5.9.13] tetrazacyclohexadecine. *Inorganic Chemistry*, (1969), **8**, 2402-2410.
- 47.- Takvoryan, N., Farmery, K., Katovic, V., Lovecchio, F., Gore, E., Anderson, I., Busch, D. Porphyin-Annulene redx-related Ligand Pair. Electrochemical Synthesis and Characterization of the Reduction Products of the Cobalt, Copper, and Nickel Complexes of a Tetraaza[16] annulene. *J. Amer. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 731-742.
- 48.- Cheronis, N.D., Entrikin, J.B. Identification of Organic Compounds John Wiley & Sons, Inc, New York, 3^a Ed., (1963), 173-189.
- 49.- Etter, M.C. Encoding and Decoding Hydrogen-Bond Patterns of Organic Compounds. *Acc. Chem. Res.*, (1990), **23**, 120
50. Endo, K., Aoyama, Y., Anzai, T., Yamaguchi, Y., Sawaki, T., Kobayashi, K., Kanehisa, N., Hashimoto, H., Kai, Y., Masuda, H. Crystal Engineering of Stacked Aromatic Columns. Three Dimensional Control of the Alignment of Orthogonal Aromatic Triads and Guest Quinones via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks. *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), **118**, 5562-5571
- 51.- Tokel, N., Katovic, V., Farmery, K., Anderson, L., Busch, D. Mutual Ligand-Metal ion Oxidation state stabilization in a system containing a Quadridentate Macrocyclic analogous to the Porphyrin Ring. *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), 400-402
- 52.- Taylor, L.T., Urbach, F.L., Busch, D.H. α -Amino Ether and carbinolamine derivatives of the Nickel (II) complex of the Cyclotetrameric Schiff Base of o-Aminobenzaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), **91**, 1072-1075.
- 53.- Figgis, B. N., Lewis, J. The magnetochemistry of complex compounds. Berlin Springer, 1985, 400-402.

- 54.- Foulds, G.A. Nickel 1991. Coordination Chemistry Reviews., (1995), **142**, 153-255.
- 55.- Pulliam, E.J., Mc Millin, D.R. Self-Exchange rate for the Cu (II)/Cu(I) couple complexed to TAAB, an N₄ Macrocycle. *Inorg. Chem.*, (1998), **23**, 1172-1175.
- 56.- Jircitano, A.J., Sheldon, R.I., Bowman, K. Steric and Electronic Influences of Methyl Substitution on Transition-Metal complexes of Tetrabenzo [b.f.j.n][1,5,9,13] tetraazacyclohexadecine. *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 3022-3027.
- 57.- Moreno, A., Tabares, C., González, R., Mendoza, M.E. Growth and SEN & XES Characterization of Calcite and KDP Single Crystals Grown by the Gel Method. *Revista Mexicana de Física*, 1993, **39**, No.3, 443-449.
- 58.- Moreno, A., Soriano, M. Cristalogénesis Biológica en Medios Capilares. *Ciencia y Desarrollo*, (1997), Vol. XXIII, No. 136, 19-27.
- 59.- Wilcox, C. F., Wilcox, M. F. Experimental Organic Chemistry. A small scale approach. Edit. Prentice Hall. 2^a edition, (1995), 122-146.
- 60.- Paik, S., Myunghuin, Y. S., Yoon, T. Template Syntheses and Crystal structures of Nickel (II) complexes of Hexaaza Macrocylic Ligands with pendant functional groups: formation of a coordination polymer. *Inorg. Chem.* (1994), **33**, 5509-5514.
- 61.- Jircitano, A. J., Timken, M. D., Bowman, K., Ferrano, J.R. Sterically Hindered, Saddle-Shaped Complexes of Palladium (II) and Platinum (II) and their reaction with Iodine. *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101**, 7761-7767.
- 62.- Korybut-Daszkiewicz, B., Kojina, M., Cameron, J. H., Herron, M., Chavan, M. Y., Jircitano, A. J., Coltrain, B.K., Neer, G. L., Alcock, N. W., Busch, D. H. Synthesis and Characterization of Multiply Substituted Lacunar Macrobycyclic Complexes of Nickel (II), a representative crystal structure and preparation of corresponding free ligands. *Inorg. Chem.*, (1984), **23**, 903-914.
- 63.- Sadtler Research Laboratories INC. NMR. (1969), 7326M, 7763M y 16080M (1973),

- 64.- Shul'ga, Y. M. X-Ray Photoelectron spectra of some polymeric cobalt phthalocyanines. *Synthetic Metals*, (1993), **55** (1), 62-67.
- 65.- Gillard Mc Cleverty Wilkinson. Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2, 6^a Edit., Pergamon, 1987.
- 66.- Busch, D. H. The Stereochemistry of complex inorganic compounds. *Journal of Chemical Education*, (1964), **41**, 77-85.
- 67.- Cairns, C.J., Busch, D.H. Transition Metal Complexes of Biological Interest. *Inorganic Syntheses*. Vol. 27. Alvin P. Ginsberg, Editor in chief.
- 68.- Busch, D.H. Multiple Structures from a Macrobicyclization Reaction. The Rich Chemistry of the Jäger Macrocycles. *J. Pure & Appl. Chem*, (1980), **52**, 2477-2484.
- 69.- Marder, S. R. Metal-Containing Materials for Non linear Optics. John Willey & Sons Ltd., (1992).
- 70.- Ziman, J.M. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press. London and New York, 1979.
- 71.- Rudolph Research Type 436 and type 437. Manual Photoelectric Research Ellipsometers. *Technical Bulletin*, (367), 1-4.
- 72.- Spanier, R. F. Ellipsometry a century old new technique. *Industrial Research*, (1975), 1-4.
- 73.- Dillard, C. R., Goldberg, D. E. Química. Estructuras. Propiedades. 1^a Edición, 1977. Fondo Educativo Interamericano.
- 74.- Purcell & Kotz Química Inorgánica. 1^a Edición, Prentice Hall, 1965.
- 75.- Rosemberg, H. M. El estado sólido. Alianza Universidad textos, 1980.
- 76.- Simon, J., Bassoul, P., Norvez, S. Molecular Materials III: Towards Opto-Electronics Finalities. *New. J. Chem.*, (1989), **13**, 13-31

- 77.- Bencini, A., Branchi, A., Paoletti, P. Thermodynamic and structural aspects of transition metal compounds Polynuclear complexes of aza-macrocycles. *Coord. Chem. Rev.*, (1995), 1921-1923.
- 78.- Crossley M. J., Burn, P., Langford, L., Prashar, J. Porphyrins with append phenanthroline units: a means by wich Porphyrin- π -systems can be concented to an exter Redox centre. *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, (1995), 1921-1923.
- 79.- Corfield, P. W. R., Mokren, J. D., Hipp C., Bush, D. Alkoxenthylidene functions as reactive site for the attachment of pendent groups to complexes of Macrocylic Ligands. Crystal structure and reactivity patterns. *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), 27, 4465-4466.
- 80.- Lopez, M. E., Gomez Lara, J. Mass Spectra of Simple Tetraaza Macrocylic Complexes and their Acyclic Derivatives. *Organic Mass Spectrometry*, (1986), 21, 239-240.
- 81.- Soriano García, M., Toscano, R. A., Gomez Lara, J. Structure of (6, 13-Diacetil-5,12-dimethyl-1,4,8,11 tetraaza-cyclotetradeca-4,6,11,13-tetraenato) nickel (II) 7,7,8,8,-Tetracyano-p-quinodimethane (1/1) $C_{16}H_{22}N_4NiO_2 \cdot C_{12}H_4N_4$. *Acta Cryst.* (1985), C41, 1024-1026.
- 82.- Champetier, G. Chimie Macromoléculaire I. Edit. Hermann, 1970.
- 83.- Hanack, M. Polymere organische Metallkomplexe als organische leiter. *Chimia*, (1983), 37, 238-245.
- 84.- Kuninobu, K., Moriwak, N., Handa, N. Reaction of carbon dioxide with tetra-t-butylphthalocyaninato-aluminium (III)-ethylate or-ethoxide. *Inorganica Chimica Acta*, (1996), 244, 137-139.
- 85.- Crossley, M. J., Steven, J., Burn, P. L., Prashar, J. K. Synthesis of Porphyrin-2,3,12,13 and 2, 3, 7, 8-tetraones: Building Blocksfor the Synthesis of Extended Porphyrin Arrays. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995), 2379-2380.

- 86.- Crossley, M. J., Steven, J., Burn, P. L., Prashar, J. K. Porphyrins with appended Phenanthroline Units: a means by which Porphyrin π -Systems can be connected to an External Redox Centre. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995), 1921-1923.
- 87.- Izatt, R. M., Pawlak, K. Bradshaw, J. S. Thermodynamic and kinetic data for Macrocyclic Interaction with cations and anions. *Chem. Rev.* (1991), **91**, 1721-2085.
- 88.- Bencini, A., Bianchi, A., Paoletti, P. Thermodynamic and structural aspects of transition metal compounds. Polynuclear complexes of aza-macrocycles. *Coordination Chemistry Reviews*, (1992), **120**, 51-85
- 89.- Dirk, C.W., Inabe, T., Schoch, K. F., Marks, T. J. Cofacial assembly of partially oxidized Metallomacrocycles as an approach to controlling Lattice Architecture in Low-Dimensional Molecular Solids. Chemical and Architectural Properties of the "face-to-face" Polymers [M(phthalocyaninato)O]_n, where M = Si, Ge and Sn. *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 1539-1550.
- 90.- Garnier, F., Kouki, F. Hajlaoui, R., Horowitz, G. Tunneling at Organic/Metal Interfaces in Oligomer-Based Thin-Film Transistors. *MRS Bulletin*, June, (1997), 52-56.
- 91.- Schoch, K. F., Kundalkar, B. R., Marks, T. J. 1,3-Dipolar Interactions in Acyclic Systems. NMR Evidence for a strong conformational preference in 1,3-Dibromo-2,2-dimethylpropane. *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101**, 7073-7075.
- 92.- Tidwell, T. T. A possible low-spin five-coordinate nickel (II) Complex with predominantly Nitrogen and Oxygen Donor Atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), **90**, 1449-1450.
- 93.- Jircitano A. J., Mertens, K. B. Stabilization of Polyiodide Chains: Structural Influences in the cation as provided by the metal ion and its ligand. *Inorg. Chem.* (1983), **22**, 1828-1831.
- 94.- Ortí, E. Theoretical Investigation of three dimensional phthalocyanine structures: comparison of the electronic properties of a model system for cyano-(phthalocyaninato) Cobalt (III) with metal-free β -phthalocyanine. *Synthetic Metals*, (1989), **33**, 27-35.

- 95.- Dreben, M., Hanack, M. Hirsch, A., Thies, R. Studies of Electrical conductivity in axially bridged phthalocyanine compounds. *Synthetic Metals*, (1991), **41-43**, 2609-2613.
- 96.- Lopez Morales, M. E., Soriano García M., Gomez Lara J., Toscano, R. A. Physical properties, electrical conductivity and crystal structure of the DADMTANi-TCNQ Complex. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1985), **125**, 421-427.
- 97.- Seraphin, B. O. Optical Properties of solids. New Developments. North-Holland Publishing Company, 1ª Edition, 1976.
- 98.- Gillespie, R. J. The VSEPR Model Revisited. *Chem. Soc. Reviews*, (1992), 59-69.
- 99.- Aakeröy, C. B., Seddon, K. R. The Hydrogen Bond and Crystal Engineering. *Chem. Soc. Reviews*, (1993), 397-407.
- 100.- Mc Crackin, F. L., Passaglia, E., Stromberg, R. R., Steinberg, H. L. Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by Ellipsometry. *Journal of Research*, (1963), **4**, 363-377.
- 101.- Ziman, J. M. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press. London and New York, 1979.
- 102.- Lever, A.B. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier 33 Science Publishers. Second Edition, 1984.
- 103.- Rosenberg, H. M. El estado sólido. Alianza Universidad Textos. 1ª edición, 1991.
- 104.- Smart, L., Moore, E. Química del estado sólido. Addison-Wesley Iberoamericana. 1ª edición, 1995.

APENDICE I

ACUPUNTURA EN GELES

El método de acupuntura en geles es una técnica de preparación de monocristales en tubos capilares, en donde gracias a un sistema de difusión-reacción (geles), los reactivos utilizados para la síntesis de un producto son transportados dentro de dichos geles por el mecanismo de difusión hasta que al encontrarse, reaccionan entre sí, generando el producto en forma de monocristal^{43,58}.

El gel es un medio de transporte de moléculas o iones (agentes precipitantes, amortiguadores)⁵⁷, con una nula o casi nula reactividad química con moléculas y iones que se difunden a través de su red polimérica tridimensional⁴². Los geles pueden ser clasificados de acuerdo con su forma de preparación, en químicos y físicos⁵⁸. Los geles químicos son aquellos que se obtienen mediante procesos de poliadición tales como los logrados a partir de la neutralización del metasilicato de sodio o por procesos de policondensación como los obtenidos a partir de la reacción de hidrólisis del tetrametoxisilano. Los geles físicos como por ejemplo el agar y la agarosa, se definen como aquéllos en los que el proceso de gelificación se lleva a cabo mediante la variación de algunos de los parámetros físicos como la temperatura.

PREPARACIÓN DE LA CAPA DE GEL

El gel que se empleó en el presente estudio fue el tetrametoxisilano al 10 % en volumen; con 50 % de etanol para la cristalización del compuesto 1a y 50 % de metanol para el compuesto 1b. Antes de introducir el gel en el capilar, éste se debe lavar cuidadosamente con detergente, posteriormente con agua bidestilada y después con acetona, para finalmente secarlo con aire caliente. La introducción del gel en el capilar se realiza por medio de presión de aire con ayuda de una jeringa y cuidando que no se formen burbujas en dicho gel. El gel debe ocupar los 4 cm centrales del capilar.

ADICIÓN DE REACTIVOS

Después de que el gel ha "gelificado", los reactivos que forman los sólidos moleculares se adicionan por los extremos del capilar, a lo largo de 3 cm de longitud. Estos reactivos previamente disueltos, deben adicionarse de la misma manera que el gel; por medio de presión de aire, con ayuda de una jeringa y cuidando que no se formen burbujas. El capilar es sellado en sus dos extremos y mantenido a temperatura constante de 22 °C, hasta la cristalización del producto.

En la figura 1 se muestra un esquema del tubo capilar empleado para realizar la cristalización. La técnica de Acupuntura en geles proporciona un control continuo del proceso de crecimiento del monocristal, ya que es posible aumentar el tamaño del mismo, adicionando una mayor cantidad de reactivos por los extremos del capilar. Por otro lado, reduce el riesgo de daño al cristal, debido a las inestabilidades físicas del arreglo experimental y evita la manipulación de los cristales crecidos.

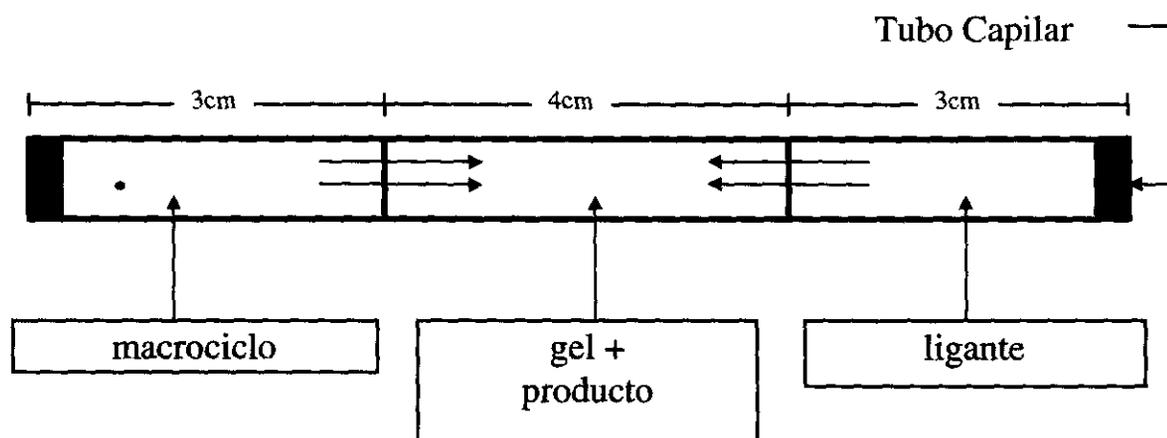


Figura 1. Sistema capilar utilizado para cristalización.

La puesta en práctica de esta técnica demostró su aplicabilidad en la cristalización de sólidos moleculares altamente insolubles ya que al difundirse los reactivos hacia el centro del capilar y encontrarse, generaron de manera inmediata a su reacción química, los sólidos moleculares 1a y 1b que cristalizaron de manera *in situ* dentro del gel. Las ventajas que se han encontrado al utilizar esta técnica de cristalización son:

- Requiere de muy poca cantidad de muestras,
- Reduce el riesgo de daño del cristal,
- Evita la manipulación de cristales crecidos,
- Permite la difusión de sustratos y
- Proporciona un control continuo del proceso de crecimiento.

APENDICE II

MEDICIÓN DE LA RESISTIVIDAD

En la resistividad eléctrica de un material, se interrelacionan la concentración de los portadores de carga y la movilidad de los mismos. Las condiciones de la superficie del material pueden afectar la magnitud de la resistividad; si en un sistema de medición de la resistividad no hay penetración de la superficie, entonces las mediciones de la resistividad sólo serán representativas de dicha superficie, mientras que si hay penetración y se hace contacto con el volumen, entonces la superficie y el volumen formarán un circuito de resistencias en paralelo. Por su naturaleza, las medidas de resistividad dependen además de las geometrías de la muestra y de los contactos.

PRUEBA LINEAL DE DOS PUNTOS

En la industria de los semiconductores, esta técnica es de las más usadas para la medida de resistividad; dicha prueba se realiza en una línea sobre el material, usando iguales espacios entre los puntos de prueba. Para realizar esta prueba se requiere que la corriente que circule sea lo suficientemente baja para prevenir el calentamiento de la muestra, el voltímetro debe tener una impedancia de entrada y las medidas deben ser hechas suficientemente lejos de los contactos de tal manera que cualquier portador de carga minoritario inyectado se recombine. En la figura 1 se presenta el esquema de una pastilla de compuesto, acondicionada para la medición de su resistividad.

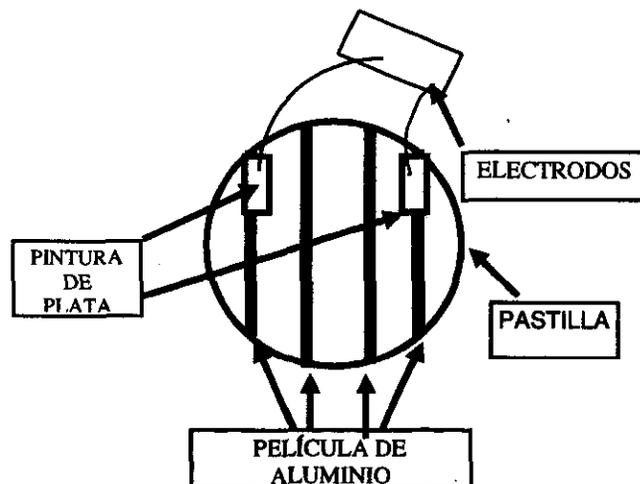


Figura 1. Pastilla utilizada para la medición de resistividad en dos puntos.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los sólidos moleculares estudiados fueron preparados como pastillas y como película delgada para su posterior medición de propiedades eléctricas. Las pastillas (Figura 2), se prepararon por compactación del compuesto a altas presiones y las películas delgadas fueron preparadas por la técnica de evaporación térmica al vacío en donde los compuestos son evaporados dentro de una cámara de evaporación a muy bajas presiones, para posteriormente ser depositados en forma de películas delgadas en sustratos de vidrio, recubiertos a su vez con películas de cromo y de plata de alta pureza; estas últimas fueron utilizadas debido principalmente, a la falta de adherencia entre el compuesto y el sustrato de vidrio, que fuera a ocasionar posteriormente, dificultades en la medición de las propiedades eléctricas y ópticas.

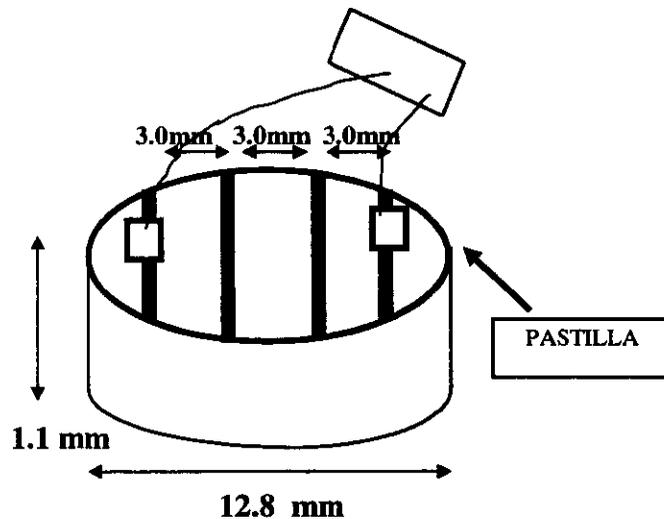


Figura 2. Esquema de la distribución de los electrodos sobre la pastilla de sólido molecular

MEDIDA DE $\ln I$ vs $1/kT$

La propiedad eléctrica medida en los sólidos moleculares reportados en el presente trabajo, fue la variación de la corriente eléctrica a través de las pastillas y de las películas de los mismos, como función de la temperatura. En la figura 3 se muestra un esquema del sistema utilizado para la medición de la variación de la corriente con la temperatura en películas delgadas. Tanto en la

pastilla como en la película delgada, se empleó la geometría *planar* (los electrodos se encuentran en el mismo plano) para evaluar la variación de la corriente eléctrica con la temperatura.

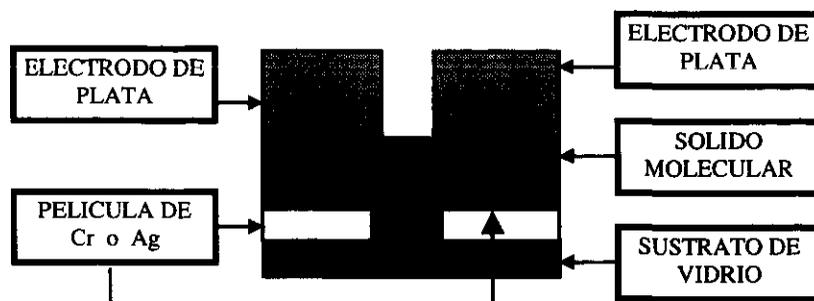


Figura 3. Distribución de los electrodos sobre la película del sólido molecular

En la figura 4 se muestra el esquema del equipo utilizado para realizar las mediciones de variación de corriente como función de la temperatura; dentro de este equipo se empleó un crióstato para un intervalo de temperaturas de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se miden con un termopar chromel-alumen.

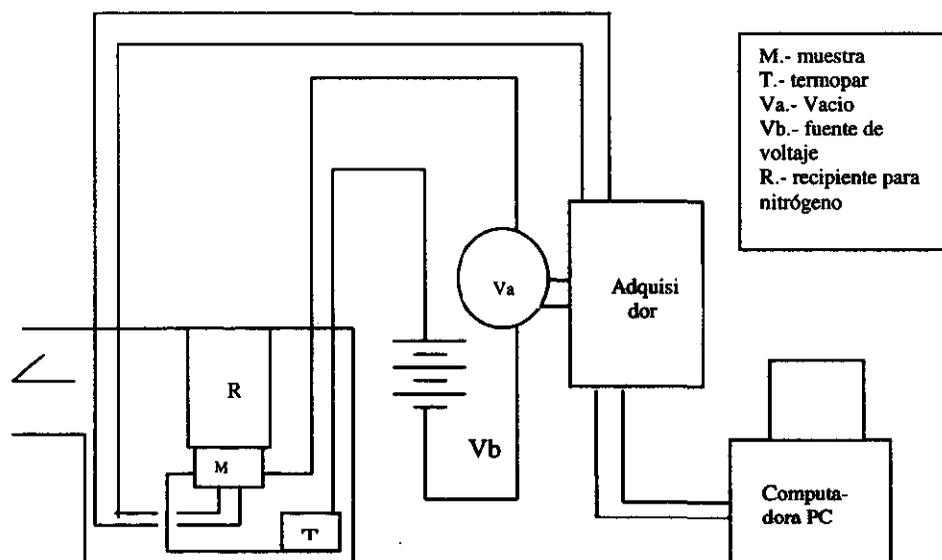


Figura 4. Dispositivo utilizado para la medición de $\ln I$ vs $1/KT$

La muestra se fija al *dedo frío* con pintura de plata y se verifica que haya continuidad eléctrica en el circuito; el *dedo frío* es introducido a la cámara la cual a su vez, es evacuada hasta una presión de

10^{-3} Torr. Se llena el dedo frío con nitrógeno líquido y se espera hasta que alcance la temperatura mínima de -150°C . Dado que las mediciones se realizan en forma automatizada, se aplica un voltaje constante de 100 V y se procede a incrementar la temperatura hasta 170°C . Conforme aumenta la temperatura se mide la corriente eléctrica que circula a través de la pieza con un picoamperímetro logarítmico. Los datos de corriente y temperatura son adquiridos por la computadora, quién finalmente proporciona la curva $\ln I$ vs $1/KT$, escogiendo una serie de puntos en la región lineal de la curva para obtener la energía de activación de la conductividad y posteriormente el comportamiento metálico o semiconductor de los compuestos estudiados ya que de que la forma de esta gráfica, es posible determinar si el material tiene un comportamiento semiconductor o metálico.

Con los datos experimentales obtenidos, es posible además, evaluar la resistencia que opone el material al paso de las cargas eléctricas y también es posible obtener los valores de conductividad eléctrica para los compuestos estudiados a diferentes temperaturas, todo esto mediante las correspondientes expresiones:

$$R = V/I$$

$$\sigma = w/RtL$$

Donde:

R = Resistencia eléctrica del material (Ω)

I = Corriente eléctrica (A)

V = Voltaje (V)

σ = Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

t = Espesor (cm)

L = Longitud de los electrodos (cm)

w = Distancia entre los electrodos (cm)

APENDICE III

PROPIEDADES ÓPTICAS

En un material cristalino, se tiene la existencia de bandas de energía permitidas (bandas de valencia y de conducción) separadas por una banda de energía prohibida. Las funciones de onda asociadas con los electrones de conducción están extendidas a través del material. Los electrones dentro de esta banda tienen alta movilidad, éstos pueden moverse a través del material y experimentar dispersiones (lo cual da lugar a la resistencia eléctrica) si hay desviaciones en la periodicidad de la red. En los semiconductores, la presencia de ciertas impurezas introduce estados donadores y aceptores dentro de la brecha prohibida, los electrones en estos estados tienen funciones de onda localizadas³. En los materiales amorfos no existe un potencial periódico por lo cual, sólo existe orden de corto alcance, aunque se siguen teniendo bandas de energía prohibidas y permitidas. Sin embargo; la ausencia de orden a largo alcance tiene el efecto de extender los límites de las bandas formando colas que se introducen dentro de la banda prohibida.

Los estados electrónicos dentro de la banda de conducción tienen asociadas funciones de onda extendidas. Las funciones de onda correspondientes a estos estados se traslapan, permitiendo que un electrón se traslade de un sitio a otro y así tome parte en el transporte de carga. Mientras que los estados electrónicos de las colas de las bandas tienen asociadas funciones de onda localizadas y el traslape entre las funciones de onda correspondientes a dos estados contiguos es despreciable, anulándose su contribución a la conductividad.

ESPECTROSCOPIA UV-Vis

El modelo de Tauc⁷⁰ es una guía para la interpretación de la dependencia de la energía del espectro de absorción para semiconductores amorfos, esto permite asociar el límite de absorción con características fundamentales en los semiconductores amorfos. La importancia del modelo; está en los parámetros introducidos, particularmente, la brecha óptica E_g que exhibe similitudes con las brechas ópticas de semiconductores cristalinos. La magnitud de la brecha óptica (también llamada banda de energías prohibidas) en semiconductores, se puede determinar espectroscópicamente. Un semiconductor típico tiene una brecha óptica del orden de 1 a 3 eV. La brecha óptica es un parámetro ampliamente utilizado en la caracterización de películas semiconductoras. Si la película

absorbe un fotón, los electrones de la banda de valencia, adquieren una energía suplementaria que supera o es igual a la brecha óptica, entonces pueden transitar a la banda de conducción. Si durante la interacción del electrón con el campo de radiación sólo son posibles las transiciones electrónicas verticales o directas (para las cuales el vector de onda del electrón se conserva), la dependencia del coeficiente de absorción α (cm^{-1}), respecto a la energía del fotón se expresa como:

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

donde:

$B = [2\tilde{n}(2m_r)^{3/2}/c\pi\hbar^2]P(\nu)$ es una constante

n = índice de refracción de la película

$m_r = (m_e m_h) / (m_e + m_h)$ es la masa efectiva reducida del par electrón-hueco

$P(\nu)$ = probabilidad de transición del electrón y es constante en transiciones directas

$h\nu$ = energía del fotón

Por otro lado; si la reflectancia R (%), evaluada como:

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2 \quad \text{donde } n \text{ es el índice de refracción evaluado por elipsometría}$$

Es menor o cercana a 15%, se considera que la transmisión óptica está dada por:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad \text{y entonces:} \quad \alpha = -\ln T / d$$

Donde: T = transmisión óptica evaluada del espectro UV-Vis (%)

d = espesor de película (cm)

Y E_g (eV) estaría dada por el modelo de Tauc en base a:

$$E_{\text{fotón}} = hc/\lambda$$

Donde: h = Constante de Planck (erg s)

c = Velocidad de la luz (cm/s)

λ = Longitud de onda (cm)

$E_{\text{fotón}}$ = Energía del fotón (eV)