



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DE METALOMACROCICLOS
POLIMÉRICOS DE METALES DE TRANSICIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ISRAEL FELIPE ISLAS BERNAL

MÉXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof.	VILLARREAL DOMÍNGUEZ ENRIQUE
Vocal	Prof.	BELLO GARCÉS SILVIA
Secretario	Prof.	RIVERA HERNÁNDEZ MARGARITA
1er Suplente	Prof.	FERNÁNDEZ ALVA FELICIANO
2o Suplente	Prof.	RAMOS MEJÍA AURORA DE LOS ANGELES

Esta tesis fue desarrollada dentro de las instalaciones del Instituto de Química de la UNAM y en el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores Monterrey (ITESM) Campus Ciudad de México.

Asesor del Tema

Supervisor Técnico

Dra. Margarita Rivera Hernández

Dra. Ma. Elena Sánchez Vergara

Sustentante

Israel Felipe Islas Bernal

Este proyecto fue realizado bajo el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), otorgado al proyecto J36715-U con título: Síntesis caracterización y evaluación de propiedades en materiales moleculares. La electrosíntesis y su aplicación en el diseño de materiales moleculares, con el ID Beca 6343.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesoras, la Dra. Ma. Elena Sánchez Vergara y la Dra. Margarita Rivera Hernández, por ser la perfecta dirección y guía para el desarrollo y culminación de este proyecto, conjugando en él sus talentosas visiones y excelentes criterios, característicos y propios de cada una.

Al Dr. Jose Sepúlveda Sánchez de la UAM-Iztapalapa, por su invaluable apoyo para la caracterización MEB y EDS de los materiales sintetizados.

Al Dr. Jose, al Dr. Cecilio y demás integrantes del laboratorio de química inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, por concederme un espacio de trabajo, darme un consejo, o a veces simplemente darme un saludo cordial y una sonrisa durante mi estancia en ese laboratorio.

A la Ing. Laura Aquino, Érika, Victor y Gabriel de la planta de tratamiento de aguas del ITESM-CCM, por haberme permitido durante algún tiempo, invadir un poco de su espacio, material y herramientas de trabajo.

A los amigos y compañeros del TEC: Mario, Diego, Alex, Olga, Gabriel, Consuelo y Adrianita, ya que con su ayuda, un consejo, o incluso un reproche, compartieron conmigo la experiencia del desarrollo de este proyecto, haciendo que este fuera más ameno. (Como olvidar los famosos días de juntas)

A todos mis amigos de la Facultad: Ricardo, Saúl, Cecilia, Martha, Gisela, Janeth, Paty, Monse y muchísimos más, con los cuales he llenado una parte de mi vida con experiencias inolvidables, gracias por su amistad.

A toda mi familia por su apoyo incondicional.

A mis profesores, gracias por sus enseñanzas.

A mí querida Facultad de Química.

A la UNAM.

Agradezco especialmente a las dos mujeres más importantes de mi vida, las cuales han marcado mi existencia y fueron, son y serán, parte fundamental de mí existir:

 Mi madre, gracias por
impulsarme a seguir siempre
adelante y haberme ayudado
a llegar hasta aquí.

 Mi esposa Ana, gracias por tu
amor, apoyo y compañía
durante la realización de este
proyecto.

Dedicatoria

A mi hijo David Alejandro, porque tu me diste una nueva perspectiva de la vida y eres mi principal razón para nunca desfallecer y continuar siempre superándome. Esperare con ansia, el día en que tú me superes a mí.

"El hombre encuentra a Dios detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir"

Albert Einstein



ÍNDICE

	Página
OBJETIVOS	1
CAPITULO 1 MATERIALES MOLECULARES Y FTALOCIANINAS	2
1.1 Materiales Moleculares	3
1.2 Ftalocianinas	11
CAPITULO 2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES	23
2.1 Electroquímica	24
2.2 Técnicas de caracterización	28
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiales y Equipo	38
3.2 Síntesis de Materia Prima	38
3.3 Electrosíntesis de Materiales Moleculares	40
CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS	51
4.1 Generalidades	52
4.2 Voltametría Cíclica en los Compuestos de Partida	53
4.3 Combinación de $[FtFeCN]_n$ con 1,8-dihidroxiantraquinona	55
4.4 Combinación de $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona	58
4.5 Combinación de $[FtFeCN]_n$ con 2,6-dihidroxiantraquinona	60
4.6 Combinación de $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona	62
4.7 Combinación de $[FtFeCN]_n$ con 2,6-diaminoantraquinona	65
4.8 Combinación de $[FtCoCN]_n$ con 1,8-dihidroxiantraquinona	66
4.9 Combinación de $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona	68
4.10 Combinación de $[FtCoCN]_n$ con 2,6-dihidroxiantraquinona	71
4.11 Combinación de $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona	72
4.12 Combinación de $[FtCoCN]_n$ con 2,6-diaminoantraquinona	75
4.13 Análisis General	76
CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	81
TRABAJOS A FUTURO	82



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar materiales moleculares utilizando el módulo electroquímico del microscopio de fuerza atómica (MFA), a partir de ftalocianinas de hierro y de cobalto, combinándolas con especies orgánicas de base quinona. Esto como una técnica innovadora en el campo de la síntesis de nuevos materiales conductores de tipo orgánico, conocidos como materiales moleculares.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Sintetizar electroquímicamente materiales moleculares a partir de las especies orgánicas: 1,8-dihidroxiantraquinona, 2,6-dihidroxiantraquinona y sus sales de potasio, además de la 2,6-diaminoantraquinona, al combinarlas individualmente con $(\mu\text{-ciano})(\text{ftalocianinato})\text{M}(\text{III})$, $([\text{FtMCN}]_n)$, $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$.
- ✓ Caracterizar los materiales formados utilizando técnicas como son: espectroscopía IR, voltametría cíclica, microscopía de fuerza atómica (MFA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).
- ✓ Analizar las diferencias presentes entre los materiales sintetizados, con base en el ión metálico presente en la molécula de ftalocianina.

CAPÍTULO 1

MATERIALES MOLECULARES

Y

FTALOCIANINAS



1.1 MATERIALES MOLECULARES

1.1.1 INTRODUCCIÓN

Durante mucho tiempo los compuestos orgánicos fueron considerados como prototipo para elaborar materiales con características de aislante. Desde 1911, se tenía el presentimiento de que se podían sintetizar compuestos orgánicos con características eléctricas similares a los metales¹, pero tuvieron que pasar muchos años para confirmar esta teoría.

Históricamente, el primer material orgánico del cual se observaron indicios de conductividad fue el bromuro de perileno cuya conductividad eléctrica (σ) reportada en 1954 fue de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Hoy en día, existen diversos materiales orgánicos que son capaces de conducir la electricidad. Un conjunto de este tipo de materiales orgánicos conductores es conocido como **materiales moleculares**. En general, **un material molecular es un sólido formado por apilamientos paralelos de moléculas superpuestas**², en los cuales la forma en la que se va estructurando dicho material puede llevar a obtener materiales con características que van desde aislantes hasta superconductores, pasando por metales y semiconductores. En 1970, fue preparado por varios grupos de investigación el compuesto denominado tetratiofulvaleno (TTF), pero no adquirió gran importancia hasta que en 1973 se publicó la síntesis del complejo de transferencia de carga (CTC) formado por el TTF y un aceptor electrónico, el tetracianoquinodimetano (TCNQ),³ (Figura 1.1).

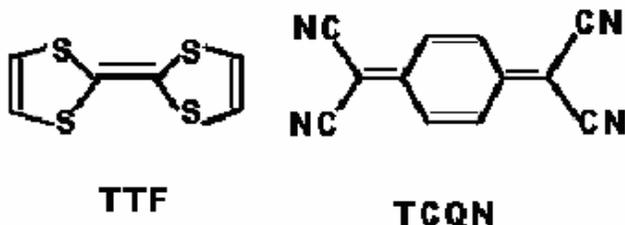


Figura 1.1 Estructuras del tetratiofulvaleno (TTF) y el tetracianoquinodimetano (TCNQ).

El complejo tetratiofulvaleno-tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ), mostró un comportamiento metálico ($\sigma_{RT}=500 \text{ S cm}^{-1}$, $\sigma_{max}=10^4 \text{ S cm}^{-1}$ a $59 \text{ }^\circ\text{K}$, σ_{RT} : conductividad a temperatura ambiente, σ_{max} : conductividad máxima)⁴ y se convirtió en el primer “metal



orgánico” conocido. A partir de lo anterior, se dedicó un gran esfuerzo en la preparación de derivados análogos del TTF y del TCNQ para dar lugar a nuevos materiales mejorados. Uno de los principales objetivos que se buscan con la elaboración de materiales moleculares, es el poder llegar a diseñar, sintetizar y caracterizar materiales que posean propiedades eléctricas como la conductividad eléctrica y la superconductividad. En 1980, se descubren las llamadas sales de Bechgaard,^{5a} las cuales muestran propiedades de superconductor. Por otro lado, en el año de 1981, se descubre el primer superconductor orgánico a presión atmosférica,^{5b} el $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. A partir de entonces, el interés en esta área se incrementó rápidamente llevando a varios grupos de investigadores a desarrollar y descubrir numerosos materiales con las características antes mencionadas.

El porqué, de la búsqueda de este tipo de materiales, se debe en gran medida a las interesantes propiedades y ventajas que presentan entre las que destacan su ligereza, con densidades entre $1.5\text{-}2\text{ g/cm}^3$ frente a los 9 g/cm^3 del cobre o los 7 g/cm^3 de los superconductores cerámicos, además de su alto control de impurezas y su baja generación de calor.⁶

Uno de los principales retos que se han presentado en la elaboración de este tipo de materiales supramoleculares, es el poder llegar a modular y controlar sus propiedades físicas. Desafortunadamente, esto aún está muy lejos de conseguirse⁶ pues aunque si bien se pueden diseñar y sintetizar las moléculas casi a voluntad, todavía no se logra tener control en lo que respecta a la arquitectura o disposición específica de estas moléculas* en un sólido tridimensional, para obtener una propiedad específica en el material. A pesar de lo anterior, se cuenta con herramientas tales como son los conocimientos sobre síntesis química, la química del estado sólido y los principios que controlan el transporte electrónico, para poder preparar nuevos sólidos moleculares y posteriormente caracterizarlos.

1.1.2 TIPOS DE MATERIALES MOLECULARES

La formación de un material molecular, se lleva a cabo por la combinación de dos tipos de especies que pueden ser moléculas o iones. Las moléculas pueden ser en general de

* Se debe señalar que la clasificación exacta de estos materiales como moléculas o iones es muy difícil, debido a que se encuentran precisamente en la frontera entre lo iónico y lo molecular.



dos tipos, una que acepte electrones o **aceptora**, y una que pueda ceder electrones o **dadora**. Estos electrones provienen principalmente de orbitales π . El tener la combinación de dos iones es simplemente la formación de una sal común.

Los materiales moleculares que pueden conducir la electricidad, también llamados “metales orgánicos” o metales sintéticos, se pueden clasificar de acuerdo a su composición en dos grupos²:

- ◆ Complejos de transferencia de carga (**CTC**) y
- ◆ Sales ionico-radicalarias (**SIR**) y estas a su vez en (SCR) y (SAR)

Lo anterior se puede visualizar mejor en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de las sales radicales y de los complejos de transferencia de carga.

Tipo de especie:	Dadores	Cationes
Aceptores	CTC	SAR**
Aniones	SCR*	Sales iónicas comunes

*SCR: sal de catión radical.

**SAR: sal de anión radical.

COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA (CTC)

Los CTC están formados por un dador (D) y un aceptor (A) de electrones cuyo potencial de ionización y afinidad electrónica respectivamente, son próximas. Lo anterior permite que se dé una transferencia de carga parcial pero no total entre el dador y el aceptor, (una transferencia total correspondería a una reacción clásica redox)⁶. Algunos ejemplos de este tipo de compuestos se muestran en las figuras 1.2 y 1.3.



Figura 1.2 Dadores π -electrónicos, donde R pueden ser simples hidrógenos, hasta grupos como CH_3^- , y X pueden ser átomos de azufre o selenio.



Figura 1.3 Aceptores π -electrónicos, donde R pueden ser hidrógenos o grupos CH_3 , CN son grupos cianuro y N es nitrógeno.

SALES IONICO RADICALARIAS (SIR)

Las sales iónico radicalarias, están formadas por un solo tipo de molécula orgánica, un dador (D) o aceptor (A) electrónico capaz de originar iones radicales estables, que junto con su correspondiente contraión inorgánico confiere neutralidad al sólido². Éstas, se pueden dividir en dos grupos:

1. Sales de aniones radicales $(A)_m(Y)_n$

Aceptores (**A**):

- Tetracianoquinodimetano (TCNQ) y análogos.
- Dicianoquinodiiminas.
- Ditiolatos.
- Quinonas

Contraiones (**Y**):

- Metales.
- Amonios cuaternarios.
- Sulfonios o fosfonios.

2. Sales de cationes radicales $(D)_m(X)_n$

Dadores (**D**):

- Arenos.
- Tetratietraceno.
- Porfirinas y ftalocianinas.
- Tetratiofulvaleno y derivados.



Contraiones (X):

- Monovalentes de distintas geometrías: tetraédricos (ClO_4^-), octaédricos (XF_6^-), lineales (I_3^-), o tipo Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^- .
- Divalentes: (XF_6^{2-}).
- Poliméricos: $\text{M}_x(\text{CN})_y$, $\text{Cu}_x(\text{NCS})_y$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})]\text{Br}$, etc.
- Grandes polianiones con cargas de hasta 6-: $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{8+n}$ ($\text{X}^{+n}=\text{P}^{\text{V}}$, Si^{IV} , Fe^{III} , Co^{II} , Cu^{II} , ...), $[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$), etc.

1.1.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS CONDUCTORES MOLECULARES

Un modelo que explica la conducción eléctrica en este tipo de materiales se describe a continuación. Para que en un material molecular ocurra el transporte electrónico se deben de cumplir ciertas condiciones básicas² como son:

- I. Formación de bandas de energía.
- II. Ocupación parcial de las bandas cerca del nivel de Fermi (último nivel energético ocupado).

Para lograr lo anterior y formar los bloques, se escogen moléculas que tengan orbitales π situados de tal forma que interaccionen en el sólido para formar bandas de energía. Por otro lado, estas moléculas deben ser capaces de aceptar o ceder electrones con un bajo costo energético. Finalmente, deben poder formar radicales estables para obtener igualmente sólidos estables.

Los grupos de compuestos orgánicos que pueden lograr los puntos anteriores son sólidos moleculares formados por moléculas planas dadoras (D) oceptoras (A) de electrones π , en las que sus electrones de valencia se encuentran situados por encima y por debajo del plano medio de la molécula en orbitales π deslocalizados, como los de las moléculas mostradas en las Figuras 1.2 y 1.3. Es muy importante la forma en que se superponen las moléculas en el cristal, esto determina el grado de transferencia electrónica, ya que se pueden formar distintas estructuras de bandas y por lo tanto compuestos que pueden ser aislantes, semiconductores, conductores metálicos y superconductores.



Una característica importante en este tipo de materiales es que dada la geometría plana de las moléculas, éstas se apilan en una dirección privilegiada que da lugar a compuestos de conductividad anisotrópica, siendo ésta mucho mayor en la dirección del apilamiento que en las otras direcciones del sólido. Esta última característica es la que diferencia a los “metales orgánicos” de los metales clásicos que son conductores isotrópicos o tridimensionales. Por otra parte, esta anisotropía provoca que a bajas temperaturas, ocurran cambios de fase de metal a semiconductor o aislante, debido a distorsiones como la de Pierls² que produce que la banda semiocupada se desdoble en dos, una ocupada y una vacía, lo que también se asocia con la formación de dímeros o trímeros. Una forma de evitar dichas distorsiones es partir de moléculas capaces de interactuar en el sólido mediante el solapamiento de orbitales en más de una dirección como por ejemplo el dador BEDT-TTF que es un miembro de la familia del TTF (Figura 1.4). En este sistema, los apilamientos vecinos interactúan a través de los átomos de azufre externos, permitiendo que en muchas de sus sales se suprima la inestabilidad metal-aislante, obteniéndose inclusive la transición hacia la superconductividad a bajas temperaturas, en magnitudes cercanas a los 12 °K.

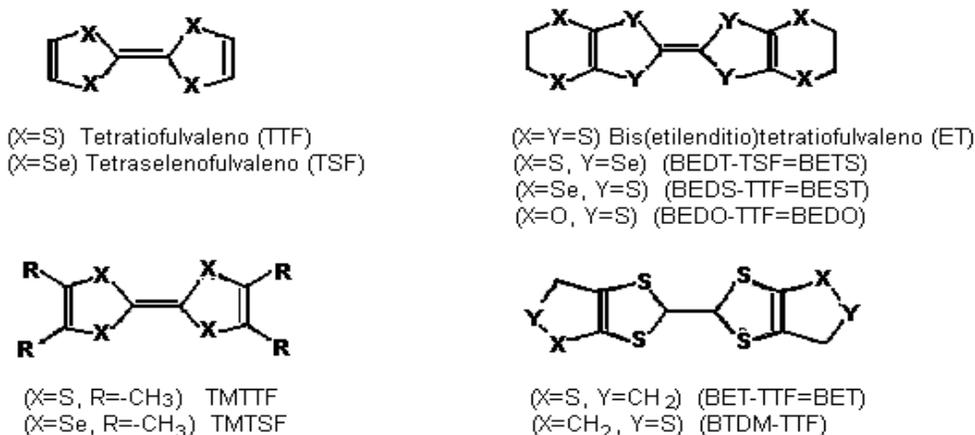


Figura 1.4 TTF, derivados y análogos

1.1.4 SÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES

La síntesis de un nuevo conductor orgánico molecular tendrá en general dos fases:

1. Síntesis de dadores o aceptores π adecuados.
2. Formación del sólido molecular.



Una vez obtenido un nuevo dador o aceptor electrónico es necesario un estudio de su comportamiento redox para saber si será capaz de formar los iones radicales correspondientes en el sólido que de él derive. Se debe conocer, si la afinidad electrónica es lo suficientemente alta en los aceptores y la energía de ionización lo suficientemente baja en los dadores para que puedan originar fácilmente los iones radicales y si éstos una vez generados, serán lo suficientemente estables para cristalizar. Además la diferencia entre el primer y el segundo potencial nos dará una idea de la repulsión coulombiana intramolecular cuando las moléculas estén doblemente cargadas.

La síntesis de un complejo de transferencia de carga (**CTC**) entre un dador y un aceptor electrónico, además de sus características, se describe a continuación:



Reacción 1. Reacción entre un aceptor (A) y un dador (D) electrónico, para dar un CTC.

Para que el CTC formado tenga carácter metálico, se deben cumplir dos requisitos⁴:

- 1) Estructural: se necesita que se formen columnas segregadas de dadores y aceptores para que se formen bandas de conducción.
- 2) Electrónico: La transferencia de carga (ρ) debe ser parcial para conseguir compuestos de valencia mixta y evitar que las moléculas del dador cedan completamente un electrón obteniéndose entonces un aislante. Esta capacidad de cesión de electrones puede estudiarse mediante datos de voltametría cíclica.

Según un estudio realizado por G. Saito y J. Ferraris⁷, los CTC que tienen gran probabilidad de ser metálicos son aquellos formados por dadores y aceptores en los que se cumple que $-0.2V \leq \Delta E_{\text{redox}} \leq 0.34V$.

Un método para obtener CTC's es mezclar una solución saturada del dador y otra del aceptor a temperatura elevada y dejar enfriar lentamente, para lo cual se deben seleccionar adecuadamente los disolventes. También se pueden obtener cristales por recristalización de los CTC sólidos obtenidos por evaporación de la solución en que se han formado. Sin embargo, el método que nos lleva a mejores resultados es el de difusión lenta en un tubo recto o un tubo en forma de H en donde el dador y el aceptor se disuelven por separado. La difusión lenta de la solución del dador neutro en la del aceptor neutro, forma el CTC lentamente en la interfase.



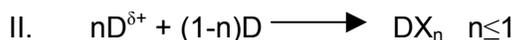
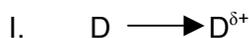
Recientemente, se están consiguiendo buenos resultados en la obtención de CTC por métodos electroquímicos. La electro-oxidación de los dadores en presencia de aceptores dentro de celdas electroquímicas convencionales, produce la formación por electrocristalización de los CTC. Este será el método base utilizado en la parte experimental de la presente tesis, con las variantes propias de la experimentación electroquímica dentro de un microscopio de fuerza atómica (MFA), como se describirá posteriormente.

Por otro lado, la síntesis de una sal iónico-radicalaria (**SIR**), involucra la intervención de un tipo de molécula orgánica, que debe cumplir al igual que los CTC con los siguientes aspectos:

- 1) Las sales deben tener valencia mixta* para que se presente la conductividad eléctrica.
- 2) La estructura cristalina debe ser adecuada para que se obtenga un solapamiento continuo de orbitales π .

Algunas características del contraión como geometría, volumen, carga y naturaleza magnética, juegan un papel muy importante en la estructura y propiedades del sólido molecular. Desafortunadamente, no existe un criterio que permita establecer el efecto de los distintos iones sobre las propiedades de las sales obtenidas y escoger nuevos iones con más probabilidades de éxito, sólo se logra basándose en los resultados obtenidos.

Las sales de un dador electrónico se pueden obtener por oxidación directa, por metátesis, por oxidación fotoquímica o por oxidación electroquímica. El proceso de síntesis requiere de dos fases diferenciadas: la formación del ion radical a partir de la molécula orgánica y la cristalización de la sal entre el ion orgánico y el contraión seleccionado. En el segundo paso es importante que intervengan moléculas neutras para dar sales de valencia mixta, (Reacción 2).



Reacción 2. Pasos de la reacción entre un dador (D) y su contraion inorgánico (X), para dar una SIR.

* Valencia mixta: estado de valencia en que las moléculas pueden tener más de una sola valencia lo que puede llevar a obtener formulas químicas con subíndices no enteros.



La técnica que da los mejores resultados es la electrocristalización, en donde se forma el ion radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada del contraión inorgánico del electrolito soporte. Por lo general, se aplica una corriente muy pequeña del orden entre 0.5-5 μA con lo que se lleva a cabo el proceso lentamente, permitiendo la coexistencia de moléculas e iones durante la cristalización. La modificación de cualquiera de las variables experimentales de la electrocristalización como son el disolvente, la concentración, intensidad de corriente, área y tipo de electrodo, temperatura y tiempo, pueden llevar a la variación de la sal obtenida ya sea en su estequiometría, estructura cristalina o en la calidad de los cristales.

La síntesis de materiales moleculares utiliza una amplia gama de compuestos como materia prima base en la elaboración de nuevos materiales, algunos de los compuestos que están siendo extensamente investigados y que han dado muy buenos resultados, son los macrociclos⁸, que son compuestos cíclicos con nueve o más átomos dentro del anillo. Un tipo de compuesto que entra dentro de este grupo, es el llamado metalomacrociclo, que contiene algún tipo de átomo metálico dentro de su estructura. Algunos compuestos que forman parte de este último grupo y que están siendo ampliamente estudiados por sus interesantes características electrónicas y ópticas, son las **ftalocianinas**^{11,12,13} (Ft). Este tipo de compuestos han demostrado tener buenas propiedades útiles en la elaboración de un tipo de CTC conocido como polímero conductor⁹.

1.2 FTALOCIANINAS

1.2.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE FTALOCIANINAS

Como punto de inicio y para propósitos didácticos, se dará un panorama general de lo que las ftalocianinas representan en el ámbito común y las propiedades generales que este tipo de compuestos suelen presentar. Posteriormente, se hablará ampliamente de los tipos de ftalocianinas que son de mayor importancia para el desarrollo del presente trabajo, así como de sus características y propiedades en un ámbito más específico enfocado a las ftalocianinas poliméricas y sus propiedades conductoras.



PROPIEDADES FÍSICAS GENERALES

Las ftalocianinas (Figura 1.5), suelen tener densidades que pueden ir desde 1.43 g/cm^3 de la ftalocianina no metálica (H_2Ft), hasta densidades más altas como la ftalocianina de policloro-cobre con densidad de 2.14 g/cm^3 , pasando por densidades como la ftalocianina metálica de cobre con densidad de $1,61 \text{ g/cm}^3$. El color de la mayoría de las ftalocianinas va desde el azul oscuro al bronce metálico, dependiendo del proceso de manufactura y de la forma cristalina del material. Los colores de las ftalocianinas finamente divididas en forma de pigmentos pueden ir del azul oscuro al verde. La mayoría de estos compuestos sublima por arriba de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque algunos tipos como la ftalocianinacobre CuFt pueden sublimar sin descomposición entre $500\text{-}580 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo presión normal y atmósfera de gas inerte y a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo vacío, aunque suele descomponerse a $405 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire. La solubilidad de la mayoría de las ftalocianinas en disolventes orgánicos es muy baja e incluso puede llegar a ser nula en agua. Las ftalocianinas suelen ser disueltas en ácido sulfúrico concentrado y algunos otros ácidos como el etilsulfúrico, clorosulfónico y en grado menor en ácido tricloroacético. Esta solubilidad se suele deber a la formación de las sales.

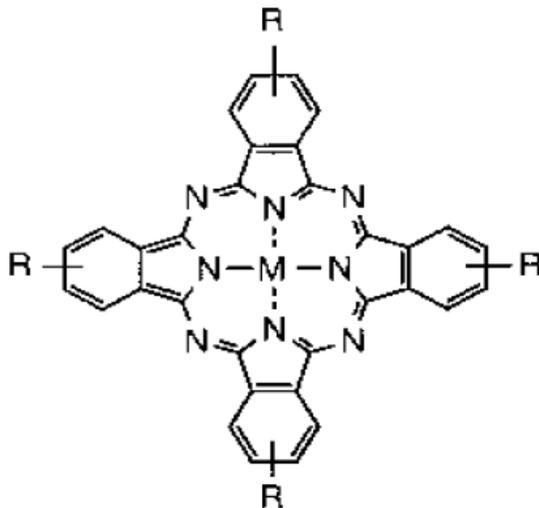


Figura 1.5 Estructura básica de una ftalocianina, donde R pueden ser diversos tipos de grupos como $-\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ y M es algún tipo de ión metálico como Co(II) , Co(III) , Fe(II) , Zn(II) , etc., o inclusive $M=2\text{H}$.

PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES

Las propiedades químicas de las ftalocianinas suelen depender fuertemente del ion metálico central de ésta. Este tipo de compuestos suelen ser estables a oxidación



atmosférica a 100 °C o más. Una oxidación ligera suele llevar a intermediarios que se reducen a los productos iniciales. En solución acuosa con la presencia de oxidantes fuertes, la ftalocianina se descompone a ftalimidias. La oxidación puede también ocurrir en el ion metálico central. Por otro lado, los átomos de carbono y el ion metálico pueden también ser reducidos.

Los derivados metálicos de las ftalocianinas se pueden dividir en electrovalentes y covalentes. Los primeros son aquellos que se forman con metales alcalinos y alcalinoterreos, suelen ser casi completamente insolubles y cuando se tratan con ácidos minerales acuosos y en algunos casos con alcohol o agua, los átomos metálicos son removidos generando la ftalocianina libre de metal. Algunos tipos como la ftalocianinalitio puede llegar a intercambiar el ion metálico con sales de otros metales. Por otro lado, las ftalocianinas covalentes son más estables y no son desmetalizadas por la acción de ácidos minerales. Dentro de este último grupo se encuentran los complejos de Cu, Ni, Zn, Co, Al, Fe, Pt, Be, Pb, Mn, Mg, Sn, aunque los últimos cinco suelen ser menos estables y en algunos casos si pueden llegar a ser desmetalizados bajo ciertas condiciones especiales.

En el caso de metales trivalentes, dos valencias suelen unirse a los átomos de nitrógeno y la tercera permanece iónica y reactiva. Además, los compuestos de ftalocianina presentan propiedades catalíticas favorables para aplicaciones como deshidrogenación, oxidación, electrocatálisis, reacciones fase gas, etc.

USOS

El principal uso que se le da a los compuestos de ftalocianina es como colorantes y pigmentos debido a su absorción entre 660-730 nm, siendo la ftalocianinacobre una de las más utilizadas. La principal diferencia entre un pigmento y un colorante, es que los primeros suelen permanecer casi completamente insolubles suspendidos en el vehículo de aplicación mientras que los colorantes suelen ser solubles en agua dándose entonces una reacción química sobre la fibra en la que se aplican a diferencia de los pigmentos en donde la unión suele ser de tipo físico. Los pigmentos de ftalocianina se han utilizado en pinturas y como esmaltes y recubrimientos acrílicos. Otras dispersiones de pigmentos azules y verdes se han usado en plásticos como polietileno, poliamidas, poliimidias,



resinas, PVC, poliestireno y otros polímeros. El verde de ftalocianina se ha empleado para colorear laminados utilizados en tapicería automotriz resistentes a la lluvia y al sol.

La forma pigmentaria de la ftalocianinacobre, ha sido uno de los productos comerciales más importantes de su clase, ya que provén excelentes propiedades de color, excelente resistencia al calentamiento y la luz, a la acidez y alcalinidad, además de ser extremadamente insoluble en varios solventes. Este compuesto suele ser utilizado en tintas para sistemas de impresión por presión, fijado por calor, fijado por vapor y tipo resina-esmalte. Los azules y verdes de ftalocianinas son utilizados también como colorantes para cemento, detergentes, jabón, pinturas para arte fino, lacas hule, papel y cuero.

Dentro de la industria del teñido los compuestos de ftalocianina son utilizados como colorantes más que como pigmentos, para colorear diversos tipos de textiles tanto naturales como sintéticos.

Otro tipo de usos que se suelen dar a los compuestos de ftalocianina es como catalizadores en diversos tipos de reacciones, incluso se han llegado a utilizar en filtros de cigarrillos como catalizadores en la remoción de óxidos de nitrógeno del humo del cigarro. Se han llegado a utilizar estos compuestos como indicadores para determinar elementos como Fe(II) o como indicadores redox. También se han empleado como componentes fotográficos, semiconductores, lubricantes en la extrusión de acero y otros metales a altas temperaturas, como grasa lubricante en generadores y magnetos automotrices y hasta se les ha llegado a encontrar uso como generadores de ondas de alta frecuencia con gran coherencia para uso en láser.

TOXICIDAD

Hasta ahora, no se han encontrado propiedades toxicológicas que puedan producir un riesgo significativo en la salud humana. Se han realizado estudios sobre irritación de ojos y piel y sobre mutagenicidad ocasionada por ftalocianinas como la de cobre, los cuales han resultado negativos. Tampoco ha sido revelado algún tipo de riesgo carcinogénico en estos compuestos. Incluso, se ha llegado a aprobar la utilización de ftalocianinas como pigmentos para la coloración de ciertos plásticos, resinas de poliuretano y hule que en



algún momento puedan estar en contacto con determinados alimentos. Lo anterior, se debe en gran medida a la insolubilidad que suelen presentar este tipo de compuestos.

1.2.2 FTALOCIANINAS CONDUCTORAS Y POLIMÉRICAS

Recientemente, los conductores orgánicos basados en compuestos organometálicos, metalorgánicos y de coordinación, han ganado mucha importancia. Nuevos tipos de compuestos poliméricos de baja dimensionalidad, la mayoría conteniendo matalomacrociclos, han sido sintetizados y extensamente investigados.^{9,10} La ftalocianina es uno de los complejos metálicos que por sus características ha sido uno de los más usados.

1.2.3 PROPIEDADES ESPECÍFICAS

La combinación de una ftalocianina con una macromolécula o la incorporación de una ftalocianina en una matriz molecular, es otra poderosa herramienta para el diseño de nuevos materiales con propiedades especiales. Se sabe que las ftalocianinas metálicas así como las no metálicas, tienden a formar materiales conductores de baja dimensionalidad por oxidación¹⁴. En muchos casos, la oxidación se lleva a cabo en el sitio del ligante debido a la energía de ionización relativamente pequeña de las ftalocianinas con ligantes π . La propiedad anterior, permite utilizar este tipo de ftalocianinas como componente de conductores moleculares y poliméricos¹⁵. Una ventaja de este tipo de sistemas es la facilidad de sustitución en los sitios axiales, ya que utiliza esta propiedad para la construcción de sistemas multidimensionales¹⁶, por ejemplo: se han obtenido cristales eléctricamente conductores con compuestos a base de ftalocianina como $\text{KCo}(\text{Ft})(\text{CN})_2$. Este tipo de compuestos al ser oxidados electroquímicamente en distintos tipos de disolventes, forman cristales con apilamientos multidimensionales. Esta multidimensionalidad, debida a interacciones estéricas de sustituyentes axiales, lleva a obtener cristales con comportamiento semiconductor y conductividades del orden de $1 - 10 \text{ S cm}^{-1}$.¹⁶

Las ftalocianinas tienen la propiedad de formar sales conductoras parcialmente oxidadas por electrocristalización. Estos compuestos suelen ser conductores unidimensionales. Un



ejemplo es el compuesto $TTP[Co(Ft)(CN)_2]_2$, (TTP=tetrafenilfosfonio; $[Co(Ft)(CN)_2]$ =diciano-ftalocianinatocobalto(III)), el cual fue obtenido por electrocristalización de $TTP[Co(Ft)(CN)_2]$.¹⁷ Este compuesto mostró un comportamiento semiconductor con una alta conductividad a temperatura ambiente de 120 S cm^{-1} .

Otra ventaja de utilizar macrociclos tipo ftalocianinas como componente de conductores moleculares, es la facilidad de reemplazo del ion metálico central con la retención de la estructura cristalina. Se investigó entre otros, la sustitución de un ion metálico paramagnético como Fe(III), en lugar del ion metálico no magnético Co(III)* en la sal conductora parcialmente oxidada $TTP[Co(Ft)(CN)_2]_2$.¹⁸ El resultado fue la obtención de una sal isomórfica a la de cobalto, con una conductividad a temperatura ambiente de 10 S cm^{-1} , un orden de magnitud menor que su análogo de cobalto.

1.2.4 ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN

Como se mencionó anteriormente, la ftalocianina es un macrociclo que ha tomado mucha importancia en el ámbito de los materiales moleculares como materia prima en la elaboración de CTC y más específicamente, como base en la elaboración de **metalomacrociclos poliméricos** con propiedades conductoras. Esta búsqueda de polímeros conductores con nuevas propiedades y posibles aplicaciones, ha impulsado la investigación de este tipo de materiales.

De acuerdo a las combinaciones de la ftalocianina con diferentes tipos de macromoléculas se pueden agrupar principalmente cinco tipos de arreglos o combinaciones¹⁹, que se describen a continuación.

Combinación Tipo I.

La ftalocianina ligante es parte de una red polimérica o cadena (Figura 1.6).²⁰ En general esos polímeros son insolubles en disolventes orgánicos, aunque se pueden preparar películas o capas sobre convenientes sustratos, para posteriormente ser estudiadas.¹⁹ Estos polímeros exhiben gran estabilidad térmica, alta conductividad eléctrica y buena actividad catalítica o electroquímica.

* El Co(III) tiene seis electrones en 3d, pero la presencia de los ligantes explica que todos ellos se encuentren apareados en los orbitales t_{2g} .

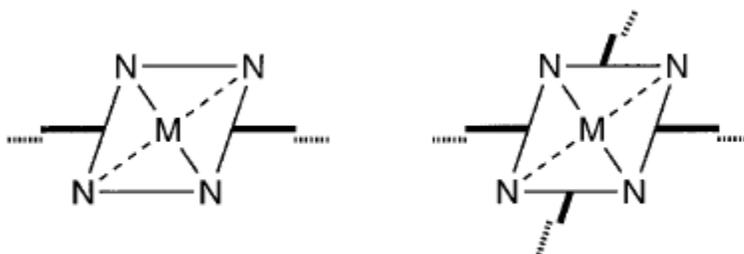


Figura 1.6 Ftalocianina como parte de una cadena polimérica.

Combinación Tipo II.

Este es un tipo de compuestos conductores muy importantes, en los cuales se basa la realización de esta tesis. En este caso, el ion metálico en el corazón de la ftalocianina ligante es parte de una cadena polimérica (Figura 1.7).^{21,22,23} El apilamiento de las ftalocianinas resulta en una alta conductividad eléctrica de los polímeros.

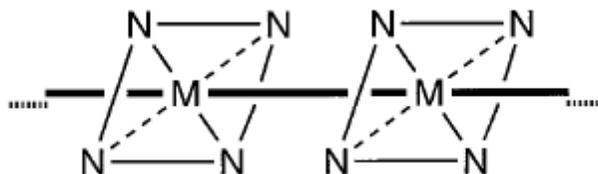


Figura 1.7 Ftalocianina polimérica con el ion metálico como ligante.

Combinación tipo III.

Las ftalocianinas son covalentemente enlazadas a una macromolécula orgánica o inorgánica (Figura 1.8).^{19,23} Las propiedades características de esos materiales son transferencia electrónica o fotoelectronica y actividad catalítica o fotocatalítica.

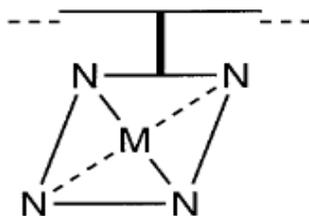


Figura 1.8 Ftalocianina enlazada covalentemente.

Combinación tipo IV.

La interacción de la ftalocianina ocurre coordinadamente entre el metal de la ftalocianina²³ y el donador polimérico ligante (Figura 1.9). También puede existir una interacción electrostática entre una ftalocianina cargada y una cadena polimerica cargada¹⁹. Estos materiales son principalmente investigados por su actividad en catálisis o fotocatalisis.

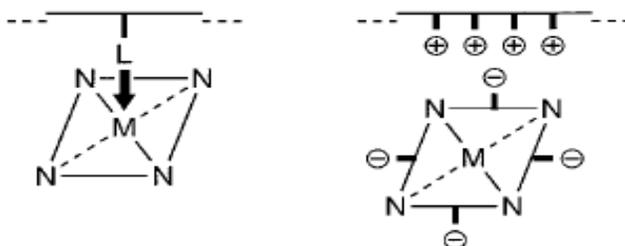


Figura 1.9 Ftalocianina enlazada por coordinación o electrostáticamente.

Combinación tipo V.

Es un arreglo de combinación simple con incorporación física dentro de la matriz de una molécula orgánica o inorgánica¹⁹. Esos materiales son de interés por sus aplicaciones como colorantes, fotoconductores, como revestimientos en electrodos activos en fotoelectroquímica y en catálisis.



Figura1.10 Ftalocianina como parte de una matriz.

1.2.5 SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS

Las ftalocianinas contienen cuatro anillos de benceno en posiciones equivalentes y con la misma reactividad. La conexión entre los anillos de ftalocianina por medio de los anillos de benceno, nos lleva a obtener polímeros del tipo I con estructura bidimensional en el caso ideal.

La síntesis de ftalocianinas de bajo peso molecular (Figura 1.11, [1]) se puede llevar a cabo en cuatro formas distintas. La primera, comienza con 1,2-bencenodicarbonitrilos (Ej: ftalonitrilo. Figura 1.11, [2]) o derivados de ácidos 1,2-bencenodicarboxílicos.

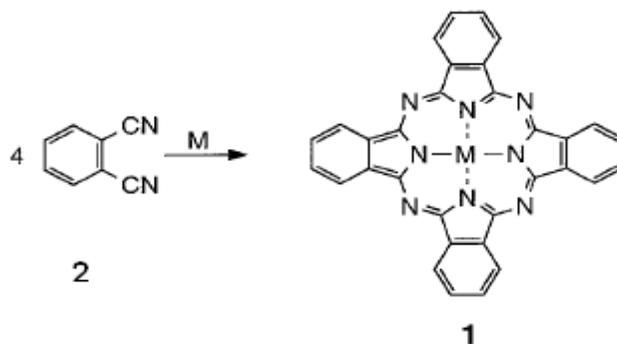


Figura 1.11 Síntesis de una ftalocianina a partir de ftalonitrilo..

Otro método es a partir de anhídrido ftálico (Figura 1.12), en donde la síntesis se lleva a cabo en un disolvente a 200 °C o sin disolvente a 300 °C.

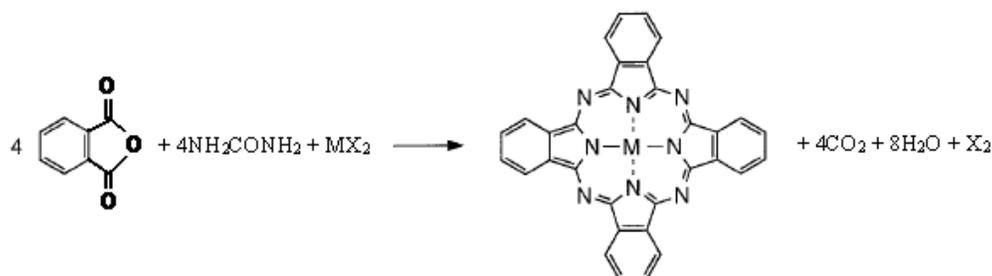


Figura 1.12 Síntesis de una ftalocianina a partir de anhídrido ftálico.

También se pueden sintetizar ftalocianinas a partir de derivados de ftalimida como se muestra en la figura 1.13.

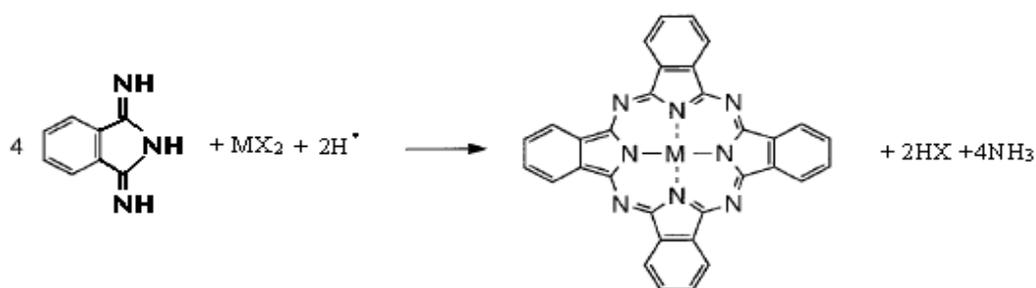
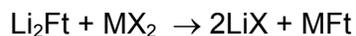


Figura 1.13 Síntesis de una ftalocianina a partir de diimidofthalimida.

Finalmente, otra forma de sintetizar ftalocianinas es a partir de sus sales de metales alcalinos como se muestra en la siguiente reacción:



Reacción de síntesis de ftalocianinas a partir de sus sales de metal alcalino.



Las síntesis anteriores son importantes ya que es este tipo de ftalocianina la utilizada como materia prima en la formación de ftalocianinas poliméricas y polímeros conductores con base en ftalocianinas.

En general, para el desarrollo de este proyecto, es de suma importancia la síntesis de ftalocianinas del tipo II (Figura 1.7), por lo que se revisará únicamente la síntesis de este tipo de compuestos.

Síntesis de ftalocianinas poliméricas con apilamiento cofacial.

El arreglo de apilamientos en orientación *de frente o cara a cara*, de complejos de macrociclos metálicos (porfirinas, ftalocianinas, naftalocianinas y otros), se realiza al conectar los átomos metálicos en el corazón, con átomos o grupos bivalentes.^{21,23,24} El interés en estos materiales es debido a sus propiedades de conducción eléctrica, fotoconducción y comportamiento electroluminiscente. La solubilidad de esos polímeros, es importante para la preparación de películas delgadas que es mejorada por la introducción de grupos voluminosos dentro del ligante. Por otro lado, este tipo de polímeros puede ser subdividido en cuatro grupos principales:

- Grupo a. Enlaces covalente/covalente en polímeros μ -oxo-puente^{19,23} (Figura 1.14) son sintetizados con Si, Ge y Sn tetravalente. Las reacciones se llevan a cabo por policondensación de dihidroxi-metal macrociclos, tales como el de la Figura 1.11, [1] ($M=Si(OH)_2$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$), en un disolvente con alto punto de ebullición. La deposición de vapores de $Si(OH)_2Ft$ o polímero $(Si(O)Ft)_n$ pueden resultar en oligómeros con apilamiento perpendicular y polímeros con empaquetamiento paralelo a la superficie.

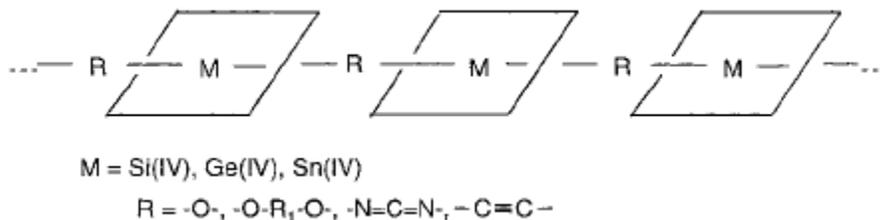


Figura 1.14 Ftalocianina polimérica con enlaces covalente/covalente.



- Grupo b. Enlaces covalente/coordinado entre macrociclos en polímeros como el que se muestra (Figura 1.15), son posibles con Al, Ga, Cr trivalentes y flúor como el grupo ligante por deposición de vapor de la ftalocianina, o con Co, Fe, trivalente y -CN, -SCN, -N₃, como grupos ligantes, por ejemplo por extracción de Na-ligante de los compuestos tipo Na(metal(III)-macrociclo)(Ligante)₂.^{21,22,23}

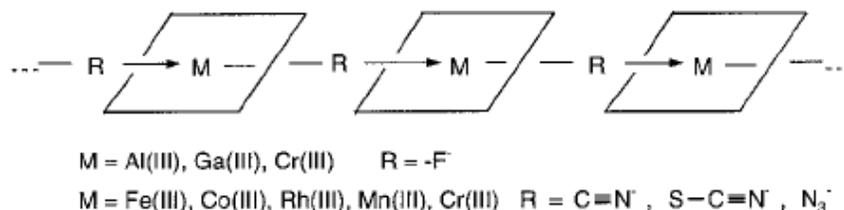


Figura 1.15 Ftalocianina polimérica con enlaces covalente/coordinado.

- Grupo c. Enlaces coordinado/coordinado se obtienen a partir de iones metálicos en los macrociclos con estados de oxidación 2+ los cuales pueden reaccionar en solución con cantidades estequiométricas de donadores bifuncionales para dar polímeros del siguiente tipo (Figura 1.16).



Figura 1.16 Ftalocianina polimérica con enlaces coordinado/coordinado.

- Grupo d. Ftalocianinas sustituidas con largas cadenas sustituyentes en posiciones periféricas pueden formar fases líquidas cristalinas. La polimerización de ftalocianinas líquidas cristalinas con sustituyentes polimerizables lleva a estructuras supramoleculares con orientaciones de columna fijas. Un ejemplo de este tipo de ftalocianinas se muestra en la Figura 1.17

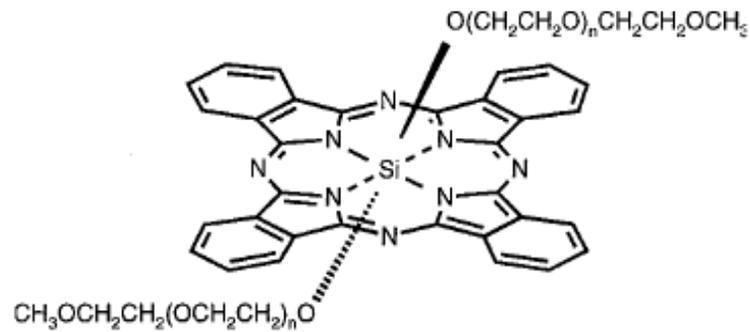


Figura 1.17 Ftalocianina sustituida con cadenas largas.

Todos estos tipos de ftalocianinas son de gran interés, debido a que la mayoría de los polímeros que se forman teniendo como base la molécula de ftalocianina, suelen tener propiedades eléctricas y ópticas muy interesantes, entre las que más destacan la conductividad. Además, estos materiales son capaces de formar películas sobre superficies, manteniendo sus propiedades estructurales y eléctricas, que es de gran ayuda para su estudio a un nivel microscópico.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES



2.1 ELECTROQUÍMICA

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los principales métodos para la formación de materiales moleculares es la electrosíntesis. Por otro lado, existen diversas técnicas de caracterización de materiales moleculares, algunas de las cuales tienen como base principios electroquímicos, tal como en el caso de la voltametría cíclica. Es por esto, que se deben tener en consideración ciertos conocimientos básicos de electroquímica, los cuales se abordan a continuación.

2.1.1 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS²⁵

La transferencia de electrones juega un papel fundamental en los senderos gobernantes de las reacciones químicas. Los métodos electroquímicos ofrecen el potencial de investigar los procesos en los que se lleva a cabo una transferencia de energía que suele ser difícil estudiar por otros métodos tradicionales.

Una típica reacción electroquímica, involucra la transferencia de carga entre un electrodo y una especie en solución. Las reacciones electroquímicas, comúnmente referidas como electrólisis, se llevan a cabo en una serie de pasos (Figura 2.1).

- 1) El reactante (O) se mueve a la interfase entre el electrodo y la solución, esta es la transferencia de masa.
- 2) La transferencia de electrones puede entonces ocurrir vía tunelamiento mecánico cuántico entre el electrodo y el reactante cerca del electrodo (las distancias típicas de tunelamiento son menores a 2 nm)
- 3) El producto (R) se mueve fuera del electrodo, permitiendo que reactante puro llegue a la superficie.

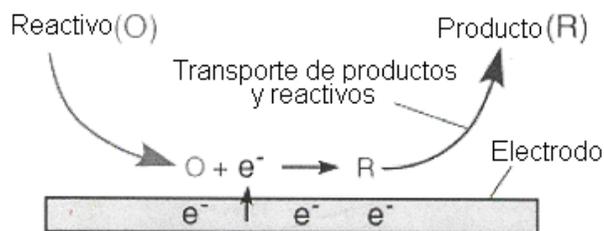




Figura 2.1 Reacción electroquímica típica en un electrodo.

Los pasos anteriores pueden volverse complicados debido a:

- El voltaje aplicado en los electrodos.
- La reactividad de las especies.
- La naturaleza de la superficie del electrodo.
- La estructura de la región interfacial sobre la cual ocurre la transferencia.

Algunas de las reacciones que pueden ocurrir en un electrodo son las siguientes:

A) Reducción electroquímica simple.

Esta ocurre cuando se da una simple transferencia de carga, como por ejemplo la de la Figura 2.2.

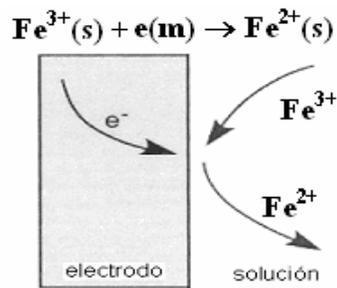


Figura 2.2 Reducción electroquímica simple.

Aquí, el reactivo Fe^{3+} se mueve hacia la interfase en donde sufre una electro-reducción para formar Fe^{2+} . El electrón fue proporcionado por el electrodo, el cual es parte de un elaborado circuito eléctrico. Por cada Fe^{3+} reducido, debe fluir un electrón. A través de la corriente, es posible saber el número de electrones que fluyen y en consecuencia cuanto Fe^{3+} ha sido reducido.

B) Deposición metálica.

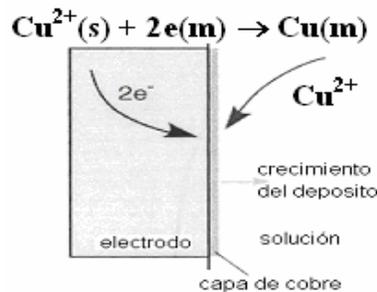




Figura 2.3 *Deposición de un metal vía electroquímica.*

En este caso, la reacción electroquímica ayuda a la formación de una delgada capa sobre la superficie de un electrodo como se muestra en la Figura 2.3. Es posible construir múltiples capas de películas delgadas, pasando una corriente adecuada por las soluciones reactantes.

2.1.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA²⁸

La voltametría es una de las técnicas más comunes que se emplean para investigar los mecanismos de electrólisis. Existen varias formas de voltametría:

- Escalón de potencial
- Barrido lineal
- Voltametría cíclica

Para cada uno de esos casos, un voltaje o series de voltajes son aplicados al electrodo y el correspondiente flujo de corriente es monitoreado. En este trabajo sólo se profundizará en la voltametría cíclica (VC), ya que fue ésta la técnica empleada para la deposición de películas.

Una forma de aplicación de potencial frecuentemente usada en experimentos electroquímicos es la lineal. Aquí, un potencial es cambiado continuamente como una función lineal del tiempo y el voltaje es barrido de un límite inferior V_1 a un límite superior V_2 (Figura 2.4).

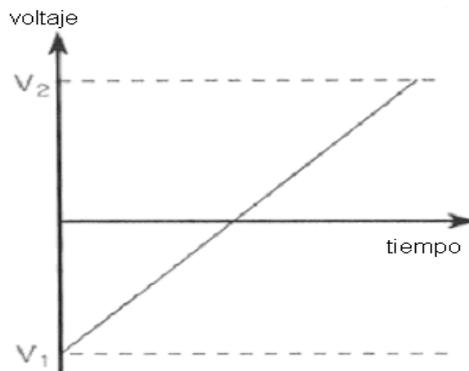


Figura 2.4 *Barrido lineal de potencial.*



Una variación de esta técnica, es la **voltametría cíclica**,^{26,27} en donde el voltaje es barrido entre dos valores de un rango fijo. Cuando el voltaje alcanza V_2 el barrido es invertido y el voltaje regresa a V_1 como se aprecia en la Figura 2.5.

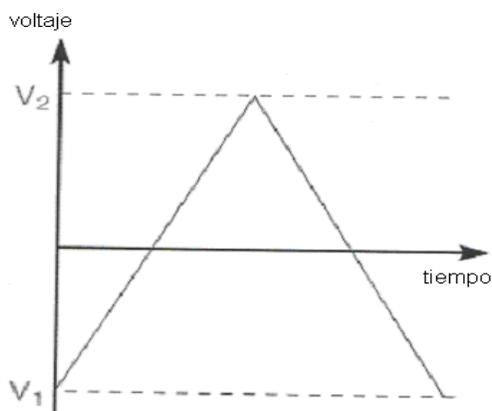


Figura 2.5 Barrido de potencial en voltametría cíclica.

Los potenciales a los que tiene lugar el cambio de dirección se llaman *potenciales de inversión*²⁸ y para un experimento dado, los potenciales de inversión elegidos son aquellos en donde tiene lugar la oxidación o reducción controlada de uno o más analitos o especies en estudio. La duración de un ciclo oscila desde 1 ms hasta 100 s o más. Un típico voltamperograma (corriente vs voltaje) cíclico realizado para una reacción reversible en un electrodo simple de transferencia se muestra en la Figura 2.6. Aquí, la solución contiene sólo un reactivo electroquímico.

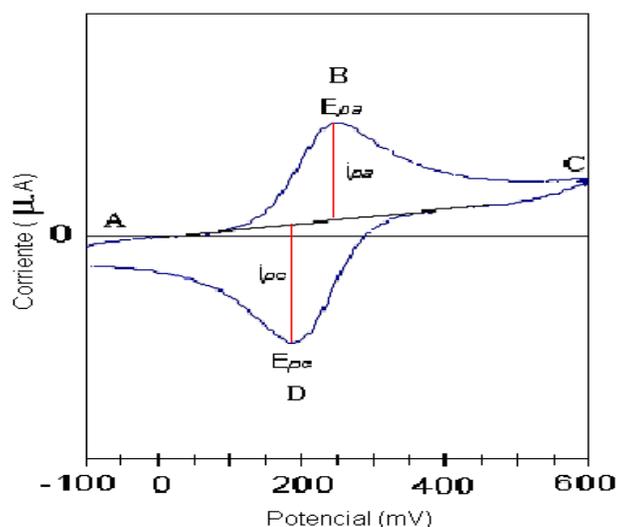


Figura 2.6 Voltamperograma de una reacción reversible.



Considérese la reacción $R \leftrightarrow Ox + e^-$

Al principio (punto A), se tiene sólo la especie reactiva inicial (R), de tal manera que a potenciales más negativos que el potencial redox, no hay conversión neta de R en Ox, o forma oxidada. Cuando el potencial se acerca al potencial redox, hay una corriente anódica que se incrementa exponencialmente con el potencial. Cuando R se convierte en Ox, un gradiente de concentración pone en difusión a ambas especies. En el pico anódico E_{pa} (punto B), el potencial es lo suficientemente positivo para hacer que cualquier R que llegue a la superficie del electrodo sea instantáneamente oxidada a Ox. De aquí, la corriente depende de la relación de transferencia de masa en la superficie del electrodo lo cual resulta en un pico asimétrico. Al llegar al punto de inversión del barrido (punto C), la corriente sigue decayendo hasta que el potencial se acerca al potencial redox en donde ocurre una reducción neta de Ox a R que causa una corriente catódica que produce una respuesta en forma de pico (punto D).

Los parámetros importantes en una voltametría cíclica son²⁸, el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} y la corriente de pico anódica i_{pa} . Estos parámetros se definen como se muestra en la Figura 2.6. Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico catódica y anódica son aproximadamente iguales pero de signo opuesto, esto es $[i_{pc}/i_{pa}]=1$. Además, la diferencia entre los potenciales de pico es de $0.0592/n$ volt, donde n es el número de electrones implicados en la semirreacción.

La voltametría cíclica es una poderosa herramienta para la predicción de potenciales redox, la detección de reacciones químicas que preceden o siguen a la reacción electroquímica y la evaluación de la cinética de transferencia de electrones.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

El microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, **AFM**) inventado en 1986²⁹, es parte de una serie de microscopios conocidos como Scanning Probe Microscopes



(SPMs). Los SPMs son instrumentos desarrollados para medir diferentes propiedades de la superficie de ciertos materiales y producen imágenes de la topografía de dichas superficies.

Comparado con otro tipo de microscopios, el MFA presenta varias ventajas³⁰. Por ejemplo, comparado con un microscopio óptico, el MFA obtiene mucho mayor amplificación y resolución, además de mediciones de altura sin las interferencias como pueden ser la diferencia en la reflectividad entre los materiales. Si se compara con su antecesor, el microscopio de barrido por efecto túnel (STM) el cual es también parte de los SPMs, el MFA tiene la ventaja de poder analizar muestras tanto conductoras como no conductoras, lo cual le da gran versatilidad. Finalmente, si se compara con un microscopio electrónico de barrido, el MFA tiene la ventaja de proporcionar un buen contraste topográfico con mediciones directas de altura y con imágenes de las características de la superficie de igual o mayor resolución lateral. Además, la resolución de este tipo de microscopio puede llegar a ser del orden de ángstroms (10^{-10} m), a diferencia de los microscopios electrónicos cuya resolución llega a ser del orden de nanómetros (10^{-9} m).

El MFA trabaja barriendo una punta de alta resolución sobre una superficie, muy parecido a lo que hacían las agujas de los fonógrafos antiguos. La punta consiste de una pirámide que es puesta al final de un fleje de unos cientos de micras (Figura 2.7). Este conjunto punta-fleje (cantilever) es fabricado en la actualidad a partir de silicio, óxido de silicio o nitruro de silicio²⁸.

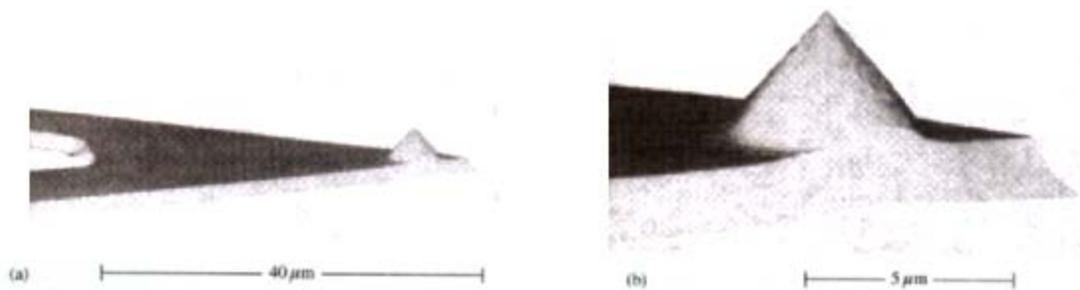


Figura 2.7 Microfotografía a) Un fleje de SiO_2 y una punta y b) una punta de SiO_2 .

Como la punta es atraída o repelida por la superficie debido a fuerzas de atracción o repulsión, esto produce que el fleje se desvíe y la magnitud de la desviación es detectada por un sistema óptico. Durante el barrido, el campo de fuerzas que actúa entre el fleje y la



superficie se mantiene constante y el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la punta, es lo que proporciona la información topográfica (Figura 2.8). En este sistema, un láser es reflejado por el fleje al final de la punta a un fotodiodo, el cual detecta el movimiento de la sonda y convierte las señales del láser en señales eléctricas. Estas señales son transmitidas a una computadora que transforma las señales en imágenes de la superficie que está siendo barrida por la punta. Además, la señal de salida del fotodiodo controla también el campo de fuerzas aplicado en la punta para que éste permanezca constante.

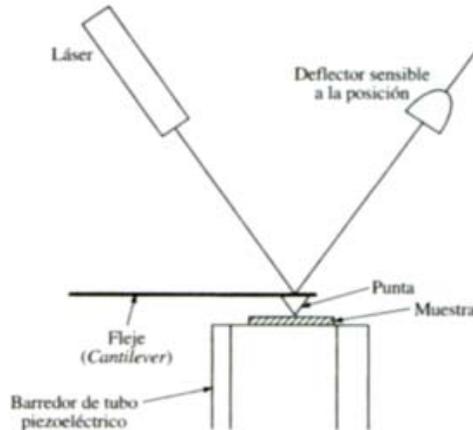


Figura 2.8 Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje.

El diseño general de un MFA es el mostrado en la Figura 2.9. Aquí, un dispositivo piezoeléctrico, que es un material que tiene la propiedad de cambiar su longitud al aplicarle un potencial de corriente continua, desplaza la muestra en las direcciones x , y y z . La señal proveniente del láser es realimentada en el transductor del piezoeléctrico, lo cual provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener el campo de fuerzas constante.²⁸

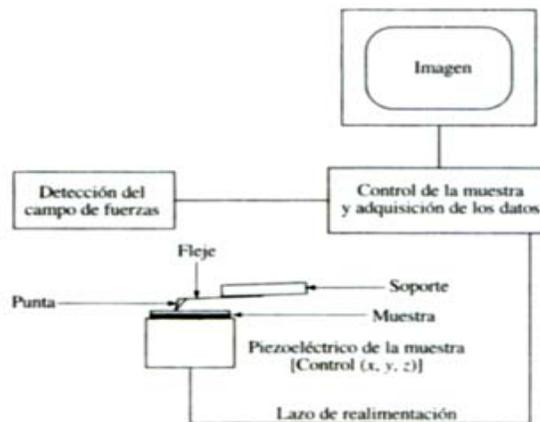


Figura 2.9 Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica.



Existen tres formas en que la punta interacciona con la superficie³⁰.

- Modo de contacto
- Modo de no-contacto
- Modo “Tapping”

La selección del modo de barrido depende fuertemente de las propiedades de la superficie bajo estudio. Por ejemplo, el modo contacto se emplea en superficies sólidas estables, mientras que los otros dos se emplean con superficies suaves que pueden ser fácilmente deformables o dañadas.

El microscopio de fuerza atómica, permite realizar el estudio de procesos electroquímicos gracias a que es posible acoplar una celda de fluidos y un módulo potenciostato/galvanostato al sistema. Con esto, se puede estudiar la modificación electroquímica a escalas nanométricas.

El microscopio de fuerza atómica cuenta además con una celda electroquímica que a diferencia de algunas celdas electroquímicas convencionales, consta de tres electrodos. Los electrodos de referencia y el contraelectrodo consisten de alambres delgados, mientras que el electrodo de trabajo (en donde se realiza el depósito del material formado), consiste de una superficie plana de mayor área que los otros dos.

Las aplicaciones electroquímicas que pueden llevarse a cabo en el MFA incluyen, la electrodeposición de metales sobre superficies, el estudio de adsorción de capas, estudios sobre corrosión, etc.

2.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)³¹

La espectroscopía infrarroja, es una técnica en la que se utiliza un espectrómetro el cual hace incidir una radiación en el infrarrojo sobre una muestra y por medio de un detector, se registra la radiación que fue absorbida por la muestra. Este registro suele mostrarse en un espectro de absorción que proporciona información sobre la intensidad de la radiación absorbida ya sea como absorbancia o transmitancia en función de la longitud de onda, tal como se muestra en la Figura 2.10.

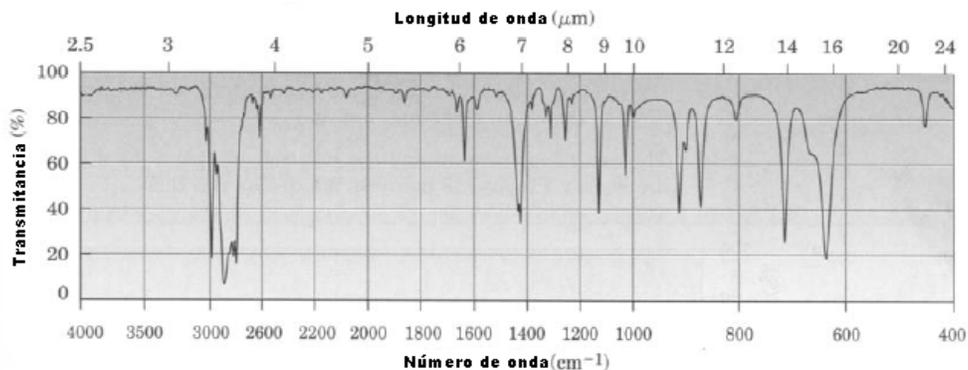


Figura 2.10 Presentación de un espectro IR.

En la práctica, es más utilizado el número de onda (ν) (en unidades de cm^{-1}), que la longitud de onda (λ). La región que constituye el espectro infrarrojo va de 0.78 a 1000 μm (12,800 a 10 cm^{-1}), sin embargo, la región más utilizada es la que abarca de 4,000 a 400 cm^{-1} . La absorción de radiación en esta región por una molécula orgánica típica, resulta en la excitación de los modos vibracionales, rotacionales y torsionales, mientras la molécula permanece en su estado electrónico basal. Las vibraciones de alargamiento para enlaces orgánicos típicos, tienden a caer dentro de distintas regiones del espectro infrarrojo, como en los ejemplos que se muestran a continuación.

- 3700-2500 cm^{-1} : X-H (X=C, N, O, S)
- 2300-2000 cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{X}$ (X=C ó N)
- 1900-1500 cm^{-1} : $\text{C}=\text{X}$ (X=C, N, O)
- 1500-800 cm^{-1} : $\text{C}-\text{X}$ (X= C, N, O)

Debido a lo anterior, la espectroscopía infrarroja es un método cualitativo utilizado muy ampliamente para la identificación de moléculas orgánicas. Esto se realiza a través de la identificación de los grupos funcionales presentes, examinando la región de las frecuencias de grupo. La mayoría de las moléculas orgánicas contienen enlaces sencillos, por lo cual, la región abajo de 1500 cm^{-1} puede ser bastante compleja y es frecuentemente referida como la región de la "huella dactilar". Esto es, si se tiene un compuesto de una molécula desconocida con la misma huella dactilar que otra en esa región, puede ser evidencia de que las dos moléculas son idénticas.

La preparación de muestras depende del tipo de compuesto a analizar. Por ejemplo, una muestra líquida suele ser preparada en una solución con un disolvente apropiado como



tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono o cloroformo pero nunca agua. Se forma una película del líquido entre placas de sal o por medio de una celda líquida de IR en donde se suele utilizar una celda muestra del disolvente puro como referencia. El espectro es entonces obtenido al colocar las placas en la trayectoria del haz. Para muestras sólidas se suele utilizar dos métodos. En el primer método llamado Nujol mull, la muestra es molida y mezclada con un líquido no volátil, (generalmente un aceite mineral) para formar una pasta, la cual es colocada entre dos placas de cloruro de sodio para ser analizada. El otro método para preparar muestras sólidas es el de pastillas de KBr, en donde la muestra es finamente molida y mezclada con KBr seco para después ser presionada hasta formar una pastilla transparente a la cual se le mide el espectro. Una ventaja de este último método, es que el KBr no absorbe en el espectro infrarrojo por arriba de 250 cm^{-1} , por lo cual se obtiene un espectro limpio del compuesto analizado. Una desventaja de este método, es que el bromo puede llegar a reemplazar ligandos en compuestos de coordinación dando entonces un espectro malinterpretado. Aun así, este último método es bastante eficaz y por consiguiente de los más utilizados.

2.2.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)^{28,32}

El microscopio electrónico de barrido **MEB** (SEM, por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy”), es un microscopio que usa electrones en lugar de luz, para formar una imagen. El MEB tiene un amplio campo de utilización, ya que puede enfocar una gran área de la muestra a una alta resolución. La preparación de las muestras puede llegar a ser complicada si las muestras no son conductoras. La combinación de una alta amplificación, amplia profundidad de enfoque, gran resolución y una fácil observación de las muestras, hace que el MEB sea uno de los instrumentos de investigación más utilizados en nuestros días.

El microscopio electrónico de barrido, sirve para crear imágenes que pueden mostrar varios detalles mucho más amplificados que un microscopio de luz. Las imágenes se presentan normalmente en escala de grises. Además, este microscopio puede tener acoplado un dispositivo detector de rayos X, que proporciona información sobre la composición de la muestra analizada. Desafortunadamente, las imágenes que crea este microscopio sólo muestran planos bidimensionales de la superficie por lo que no es posible determinar la magnitud tridimensional de la muestra en cuestión.



Las muestras deben ser preparadas cuidadosamente para resistir el vacío formado dentro del microscopio. Algunas muestras deben ser revestidas con una delgada capa de oro para hacerlas conductoras. Las muestras son colocadas dentro de una cámara de vacío que se cierra de manera hermética contra aire. Después de que el aire es sacado de la columna, un cañón de electrones en la cima del equipo, emite un haz de electrones de alta energía. Este haz viaja hacia abajo a través de una serie de lentes magnéticas diseñados para enfocar el haz de electrones en un punto muy fino. Cerca del fondo, una serie de anillos mueven el haz enfocado, atrás y adelante del espécimen, línea por línea. Como el haz de electrones incide sobre la muestra, electrones secundarios son emitidos de la superficie. Un detector cuenta esos electrones y manda la señal a un amplificador. La imagen final es elaborada por el número de electrones emitidos de cada lugar en la muestra. Una estructura del sistema se muestra en la Figura 2.11.

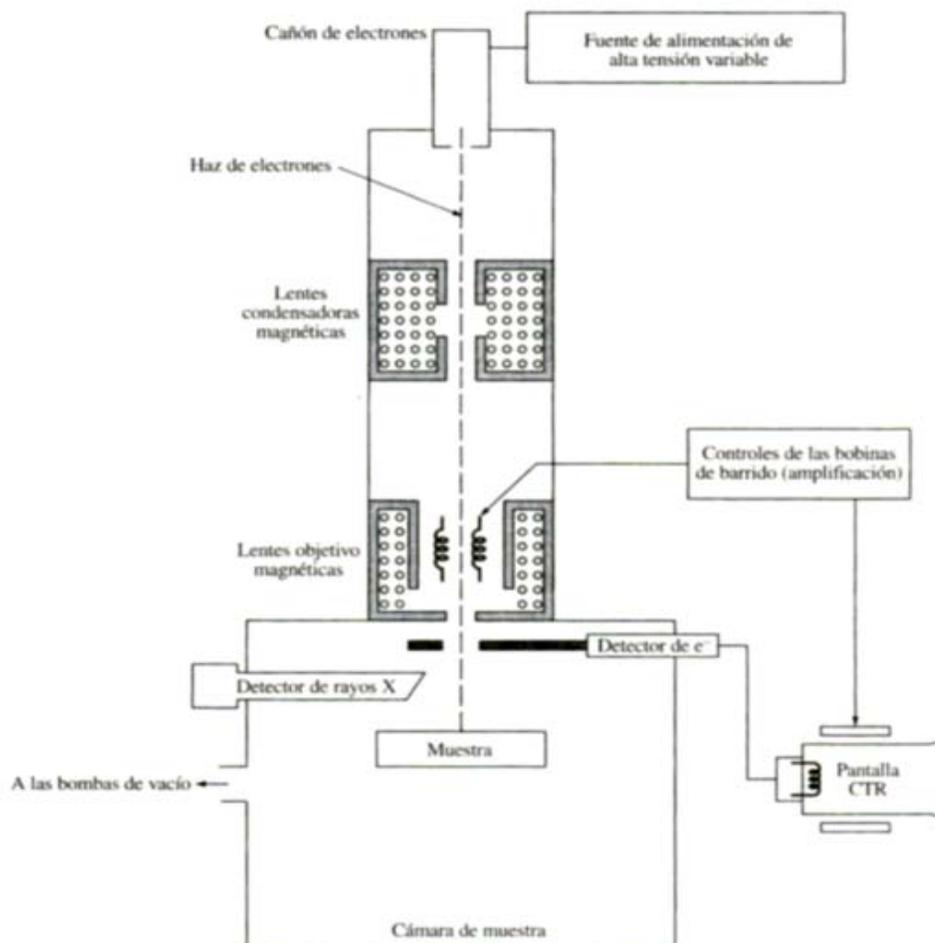


Figura 2.11 Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (MEB).



2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)³³

La espectroscopia de energía dispersiva, (EDS, por Energy Dispersive Spectroscopy), identifica la composición elemental de materiales analizados en el microscopio electrónico de barrido (MEB). La mayoría de los elementos pueden ser detectados en concentraciones del orden de hasta 0.1 %. El principio de operación para caracterizar la composición elemental de una muestra es el siguiente: la técnica utiliza rayos X que son emitidos de la muestra durante el bombardeo con el haz de electrones (Figura 2.12). Cuando la muestra es bombardeada con electrones del haz del MEB, se liberan electrones de los átomos comprendidos en la superficie de la muestra. El espacio vacante que resulta, es llenado por un electrón de una capa más alta y un rayo X es emitido para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones (Figura 2.13). El detector EDS, mide el número de rayos X emitidos contra su energía. La energía del rayo X es característica del elemento del cual fue emitido y se obtiene un espectro de energía contra una cuenta relativa de rayos X detectados, para determinaciones cualitativas y cuantitativas de los elementos presentes en la muestra. Las energías típicas de bombardeo son del orden de kiloelectronvolts (keV), lo que normalmente destruye las muestras en estudio.

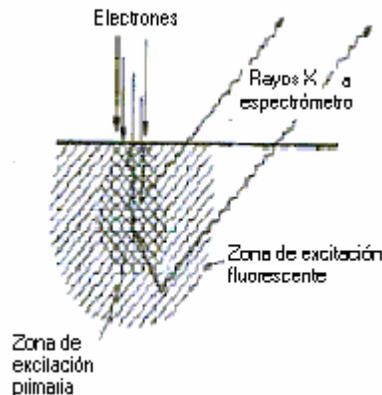


Figura 2.12 Emisión de rayos X por bombardeo de electrones.

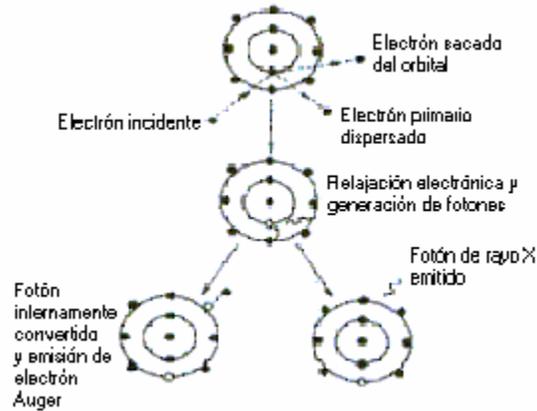


Figura 2.13 Esquema de generación de rayos X por impacto de electrones.

El espectro de energía detectado, puede proporcionar información sobre la composición química de la muestra analizada, como se muestra en la Figura 2.14.

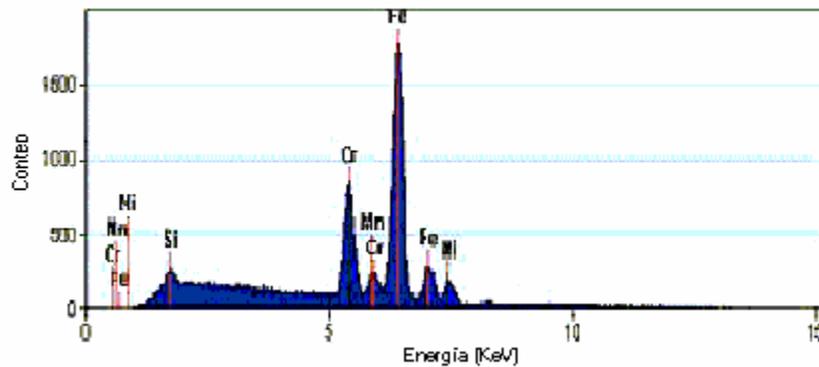


Figura 2.14 Espectro de energía en EDS, de la composición química de la muestra analizada.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL



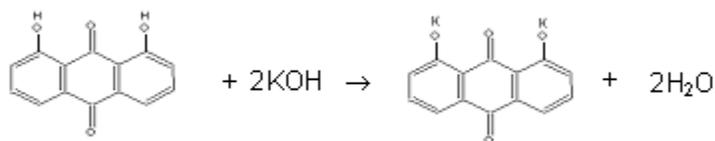
3.1 MATERIALES Y EQUIPO

Los compuestos: 1,8-dihidroxiantraquinona, 2,6-dihidroxiantraquinona, 2,6-diaminoantraquinona, cloruro de ftalocianinafierro(III), ftalocianinacobalto(II), cianuro de potasio, hidróxido de potasio y perclorato de litio, utilizados para la síntesis de materiales moleculares y sus compuestos de partida, fueron adquiridos de fuentes comerciales sin purificación previa a su empleo.

Para la caracterización de materiales por infrarrojo, se utilizó un espectrofotómetro marca Bruker modelo Tensor 27, con un software Opus versión 4.0, empleando pastillas de KBr para el análisis de las muestras. La deposición electroquímica fue estudiada *in situ* con un microscopio de fuerza atómica (MFA) modelo NanoScope IIIa Microscope de la marca Digital Instruments, utilizando un electrodo de grafito (HOPG) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y un alambre de plata como un pseudoelectrodo de referencia. Adicionalmente, se realizó la caracterización de las películas formadas sobre el electrodo de grafito usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM5900 acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-X (EDS) Oxford, trabajando a 20 keV.

3.2 SÍNTESIS DE MATERIA PRIMA

Síntesis de la sal doble de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona (1,8-C₁₄H₆O₄K₂)

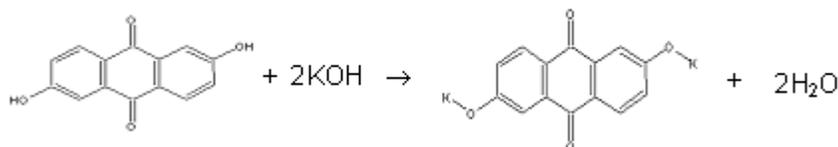


Se pesan 0.23 g de hidróxido de potasio y se disuelven en 4 mL de etanol absoluto. Se pesan 0.52g de 1,8-dihidroxiantraquinona y se disuelven en otro matraz en 8 mL de etanol. Se agitan las dos soluciones 1 hora. Se adiciona poco a poco el hidróxido de potasio [1M] a la 1.8-dihidroxiantraquinona, se observa un cambio de coloración que va



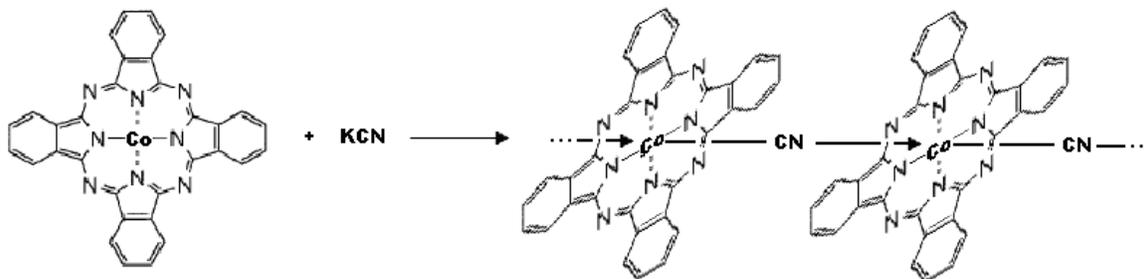
de color ocre a rojizo y finalmente a café. Se agita una hora más. Se filtra y se lava con etanol. Finalmente se deja secar el producto. Para $1,8\text{-C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{K}_2$ se obtuvieron 0.561 g dando un rendimiento de 82%. IR(KBr): $\nu(\text{C=O})=1620\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-O})=1309\text{ cm}^{-1}$, 1084 cm^{-1} .

Síntesis de la sal doble de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona ($2,6\text{-C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{K}_2$)



Se pesan 0.175 g de hidróxido de potasio y 0.265 g de 2,6-dihidroxiantraquinona. Se disuelve la 2,6-dihidroxiantraquinona en 20 mL de etanol y se agita durante una hora y media. Se adiciona gota a gota el hidróxido de potasio [1M] a la solución de 2,6-dihidroxiantraquinona. Se observa un cambio de coloración que va de color rojo a vino. Se deja a temperatura ambiente por 24 horas observándose la formación de un precipitado de color oscuro correspondiente a la sal doble de potasio de la 2,6-dihidroxiantraquinona. Finalmente se filtra la solución, el precipitado se lava con etanol. Para $2,6\text{-C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{K}_2$ se obtuvieron 0.289 g, con un rendimiento de la reacción del 82.9%. IR(KBr): $\nu(\text{C=O})=1639\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-O})=1313\text{ cm}^{-1}$, 1084 cm^{-1} .

Síntesis del (μ -Ciano)(Ftalocianinato)Cobalto(III): $[\text{FtCoCN}]_n$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Co}$)



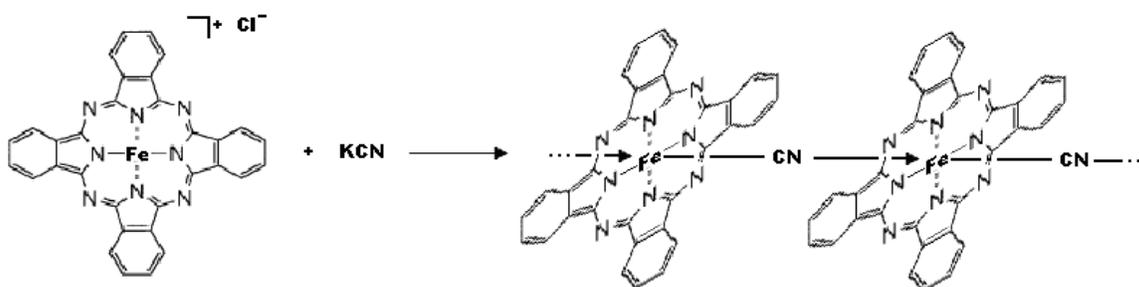
Se colocan 2,85g de ftalocianinacobalto(II) junto con 4.9 g de cianuro de potasio* en un matraz bola y se adicionan 150 mL de etanol. Se colocan en reflujo por 72 horas con

* Se deben tomar precauciones al manejar KCN, como utilizar guantes, bata, lentes y mascarilla en caso de que este se encuentre en medio ácido, ya que puede llegar a liberar ácido cianhídrico el cual es severamente tóxico.



burbujeo de oxígeno. Después de transcurrido este tiempo, el sólido es filtrado al vacío y lavado con agua destilada obteniéndose como producto el diciano ftalocianinatocobalto(III) de potasio: KFtCo(CN)_2 . Este producto es secado perfectamente para después colocarlo en un extractor Soxhlet en donde se realiza una extracción con agua por un periodo de 72 horas. Posteriormente se realiza una subsecuente extracción con acetona para separar el KFtCo(CN)_2 que no reaccionó. El producto obtenido es un compuesto de color azul $[\text{FtCoCN}]_n$. Para el producto $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Co}$ se obtuvieron 1.803 g dando con esto un rendimiento de 60.5%. IR(KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})=2070$, $\nu(\text{C-H})=1616\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-C})=1508\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N})=1118\text{ cm}^{-1}$.

Síntesis del (μ -Ciano)(Ftalocianinato)Fierro(III): $[\text{FtFeCN}]_n$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Fe}$)



Se pesan 1.28 g de cloruro de ftalocianinafierro(III) y 1.47 g de cianuro de potasio con 70 mL de etanol. Se colocan en un reflujo durante 72 horas. Se filtra al vacío y se seca perfectamente. Se recristaliza con etanol para obtener el compuesto KFtFe(CN)_2 . El sólido se somete a extracción Soxhlet con agua por 72 horas, para después realizar una subsecuente extracción con acetona y posteriormente se deja secar en desecador. Para $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{N}_9\text{Fe}$ se obtuvieron 0.728 g del producto esperado $[\text{FTFeCN}]_n$ con un rendimiento del 56%. IR(KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})=2155$, $\nu(\text{C-H})=1611\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-C})=1513\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N})=1120\text{ cm}^{-1}$.

3.3 ELECTROSÍNTESIS DE MATERIALES MOLECULARES

La electrosíntesis de los materiales moleculares se llevó a cabo empleando el módulo y la celda de electrosíntesis del microscopio de fuerza atómica (MFA). Esta electrosíntesis



de materiales moleculares se centra en tres aspectos fundamentales de experimentación, los cuales son:

- Preparación del equipo de MFA.
- Realización de voltametrías cíclicas.
- Caracterización de las películas formadas.

3.3.1 PREPARACIÓN DEL EQUIPO DE MFA

La preparación del equipo para realizar la electrosíntesis en el microscopio de fuerza atómica, se realiza como se describe a continuación.

Preparación de los substratos o electrodos de trabajo.

Uno de los substratos comúnmente usados en MFA es el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), debido a sus características conductoras y a que es atómicamente muy plano lo que permite observar los cambios en la superficie de éste durante la experimentación en el MFA. Así entonces, se monta una muestra de (HOPG) de dimensiones 1 cm x 1 cm x 1 mm, sobre un disco metálico que es fijado mediante pegamentos conductores para asegurar conductividad entre ambos. Se verifica que haya conducción entre el disco y el HOPG, lo que se puede realizar por medio de un multímetro al colocar una punta del aparato en contacto con el grafito y la otra en contacto con el disco metálico. Posteriormente, se coloca una rondana de teflón al centro del grafito para contener la solución electrolítica a trabajar (50 μ l aprox.), tal como muestra la Figura 3.1.

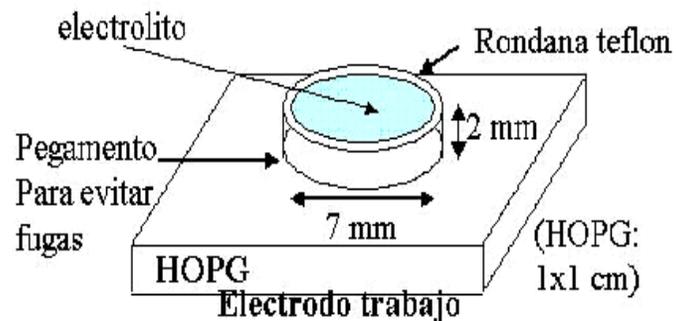


Figura 3.1 Esquema de la preparación del electrodo de trabajo.



Preparación de la celda electroquímica del MFA.

Se lava la celda electroquímica de vidrio con etanol y acetona para remover cualquier tipo de contaminación existente. Posteriormente, se coloca la celda dentro de un sonicador con agua y jabón por un periodo de 5 a 10 minutos. Al concluir el proceso de lavado, se enjuaga la celda con agua destilada para posteriormente secarla con un poco de papel absorbente, esto con el fin de evitar que alguna marca de agua pueda interferir con el haz infrarrojo del microscopio.

Preparación de las soluciones.

Las soluciones a utilizar para cada experimento fueron preparadas de la siguiente manera: Se disuelve una pequeña cantidad de el o los compuestos a analizar en 10 mL de etanol. Se agita durante un periodo mínimo de 2 horas para lograr que la mayor parte del soluto se disuelva. Se filtra inicialmente con un filtro de un tamaño de poro de una micra y posteriormente con un filtro de 0.2 micras, esto con el fin de evitar que las soluciones analizadas contengan partículas no disueltas que pudieran precipitar sobre el grafito y pudieran ser confundidas con material electrodepositado.

Montaje de la celda en el microscopio de fuerza atómica.

Una vez que la celda está limpia y seca, se procede a la colocación de los electrodos auxiliares, los cuales fueron previamente lavados para eliminar residuos que pudieran contaminar la solución. Se coloca entonces, el electrodo de referencia de plata (Ag) y el contraelectrodo de platino (Pt), además de las puntas de barrido del MFA en el centro de la celda, tal como se ve en la Figura 3.2. El disco que contiene el electrodo de trabajo de grafito, se fija magnéticamente al módulo de trabajo dentro del MFA. La celda es entonces colocada sobre el electrodo de trabajo e inmovilizada por medio de un soporte que la presiona ligeramente. La solución previamente preparada y filtrada, es inyectada a través de un orificio de la celda. Finalmente, los electrodos de plata y platino son conectados al sistema y se ajustan los parámetros del microscopio.

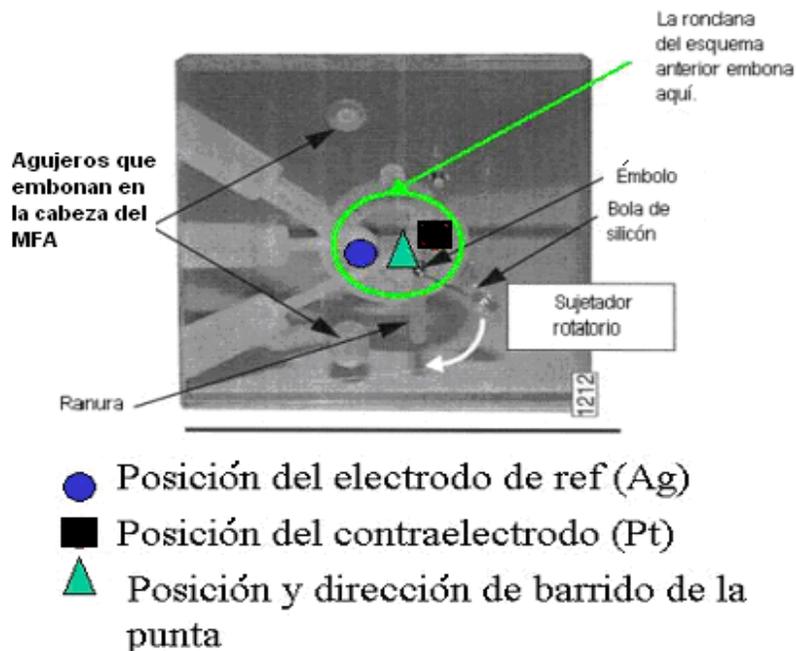


Figura 3.2 Esquema del montaje de la celda.

3.3.2 VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS

La electrosíntesis fue realizada en la celda electroquímica del microscopio de fuerza atómica aplicando voltametría cíclica a los compuestos a estudiar. Inicialmente, se hace un barrido a la superficie antes de aplicarle cualquier ciclo de voltaje y posteriormente, se aplica un cierto número de ciclos para evaluar la respuesta electroquímica en diferentes etapas del proceso.

La forma de realizar las voltametrías es por medio de un potenciostato, el cual aplica un voltaje a la solución y espera la respuesta del sistema; dependiendo de este comportamiento, se ajustan diversos parámetros para lograr una voltametría adecuada. Los parámetros a controlar son: voltajes máximo y mínimo, velocidad de aplicación del voltaje y límite de corrientes.

Las voltametrías se hicieron con las soluciones de los compuestos de partida {1,8-dihidroxiantraquinona, 2,6-dihidroxiantraquinona, sal doble de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona, sal doble de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona, (μ -



Ciano)(Ftalocianinato)Cobalto(III)*, (μ -Ciano)(Ftalocianinato)Fierro(III) y 2-6-diaminoantraquinona}. Posteriormente se realizaron las voltametrías de las mismas soluciones, utilizando perclorato de litio como electrolito de soporte. Finalmente, se realizaron las voltametrías de la combinación entre las ftalocianinas y las especies orgánicas, con el fin de verificar la capacidad de cada par de compuestos de reaccionar electroquímicamente, formando entonces películas del material molecular sobre la superficie de grafito.

La metodología general para la realización de las voltametrías se describe a continuación.

Metodología experimental de las voltametrías.

Para llevar a cabo un estudio sistemático de todos los compuestos, se llevaron a cabo varios pasos que fueron comunes a cada experimento (a menos que se especifique lo contrario). Con la finalidad de no ser repetitivo, se da a continuación una descripción general de esta metodología.

Para cada experimento, inicialmente se hizo el barrido de la superficie del electrodo de trabajo previo a la voltametría, con la finalidad de tener una imagen de referencia para poder comparar posteriormente, con la superficie después de la modificación. Imágenes posteriores del electrodo de trabajo (HOPG) se tomaron después de 1, 5, 10, 20 y 40 ciclos de barrido de potencial (CBP), durante los cuales se tomó el registro de dichas voltametrías o voltamperogramas para estudiar de manera secuencial, tanto por medio de éstas como de las imágenes, el proceso de electrodeposición (de existir) para cada compuesto.

Los potenciales de voltaje empleados fueron seleccionados individualmente para cada compuesto de acuerdo a la óptima respuesta electroquímica de cada sistema.

* En lo consecuente y para mayor simplicidad, a la especie (μ -Ciano)(Ftalocianinato)Cobalto(III), algunas veces se le denominara simplemente ftalocianinatocobalto(III) y de manera similar la especie (μ -Ciano)(Ftalocianinato)Fierro(III) se le denominara simplemente ftalocianinatofierro(III).



A continuación se describen las voltametrías realizadas para cada compuesto, ejemplificando la del primero y resumiendo las demás en la Tabla 3.1, con los respectivos parámetros empleados para cada caso.

Voltametrías en perclorato de litio (0.1M)

El experimento se realizó con una solución de perclorato de litio 0.1M en etanol.

Se hace un barrido de la superficie del grafito (HOPG) como referencia.

El primer ciclo de voltaje se realizó de +1.00V a -1.00V.

Se hace un barrido de la superficie del grafito para verificar posibles depósitos.

Cuatro ciclos(5 totales) realizados de +1.00V a-1.00V.

Se hace un barrido de la superficie del grafito para verificar posibles depósitos.

Cinco ciclos(10 totales) realizados de +1.00V a-1.00V.

Se hace un barrido de la superficie del grafito para verificar posibles depósitos.

Diez ciclos(20 totales) realizados de +1.00V a-1.00V.

Se hace un barrido de la superficie del grafito para verificar posibles depósitos.

Especie:	Rango de voltaje de los ciclos	# total de ciclos realizados
Perclorato de Litio	+1.00 V a -1.00 V	20
1,8-dihidroxi-antraquinona	+750 mV a -300 mV	20
Sal doble de potasio del 1,8-dihidroxi-antraquinona	+800 mV a -400 mV	20
2,6-dihidroxi-antraquinona	+850 mV a -950 mV	20
Sal doble de potasio del 2,6-dihidroxi-antraquinona	+800 mV a -600 mV	20
2,6-diamino-antraquinona	+600 mV a - 600 mV	20



Especie:	Rango de voltaje de los ciclos	# total de ciclos realizados
Ftalocianinatofierro(III), ([FtFeCN] _n)	+700 mV a -300 mV	20
Ftalocianinatocobalto(III), ([FtCoCN] _n)	+800 mV a -500 mV	20
Perclorato de litio + 1,8-dihidroxiانtraquinona	+1.00 V a -1.00 V	20
Perclorato de litio + sal doble de potasio del 1,8-dihidroxiانtraquinona	+1.00 V a -1.00 V	20
Perclorato de litio + 2,6-dihidroxiانtraquinona	+800 mV a - 900 mV	20
Perclorato de litio + sal doble de potasio del 2,6-dihidroxiانtraquinona	+800 mV a - 500 mV	20
Perclorato de litio + 2,6-diaminoانtraquinona	+1.5 V a -1.5 V	20
Perclorato de litio + Ftalocianinatofierro(III)	+500 mV a -1.0 V	20
Perclorato de litio + Ftalocianinatocobalto(III)	+800 mV a -600 mV	20
Ftalocianinatofierro(III) + 1,8-dihidroxiانtraquinona	+600 mV a -200 mV	40
Ftalocianinatofierro(III) + sal doble de potasio del 1,8-dihidroxiانtraquinona	+1.0 V a -500 mV	40
Ftalocianinatofierro(III) + 2,6-dihidroxiانtraquinona	+770 mV a -180 mV	55



Especie:	Rango de voltaje de los ciclos	# total de ciclos realizados
Ftalocianinatofierro(III) + sal doble de potasio del 2,6-dihidroxi-antraquinona	+1.9 V a -2.0 V	40
Ftalocianinatofierro(III) + 2,6-diaminoantraquinona	+800 mV a -200 mV	40
Ftalocianinatocobalto(III) + 1,8-dihidroxi-antraquinona	+700 mV a -600 mV	40
Ftalocianinatocobalto(III) + sal doble de potasio del 1,8-dihidroxi-antraquinona	+1.0 V a -500 mV	40
Ftalocianinatocobalto(III) + 2,6-dihidroxi-antraquinona	+300 mV a -400 mV	40
Ftalocianinatocobalto(III) + sal doble de potasio del 2,6-dihidroxi-antraquinona	+600 mV a -500 mV	20
Ftalocianinatocobalto(III) + 2,6-diaminoantraquinona	+600 mV a -600 mV	20

Tabla 3.1 Resumen de las voltametrías cíclicas realizadas.

3.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS FORMADAS

Se debe destacar que la preparación de las películas se realiza de manera conjunta con su caracterización por MFA y una vez formada, es posible caracterizarla por otros métodos. La caracterización de las películas formadas se realizó particularmente por dos métodos:

- Caracterización por microscopio de fuerza atómica (MFA)



- Caracterización por microscopio electrónico de barrido (MEB) acoplada a un espectroscopio de energía dispersiva (EDS)

Caracterización del electrodo de trabajo por microscopio de fuerza atómica

La caracterización de las películas en el microscopio de fuerza atómica, se realiza por medio de barridos topográficos a la superficie de grafito del electrodo de trabajo, sobre el cual es posible depositar películas de materiales moleculares. El barrido de la superficie se hace in situ, es decir, dentro de la celda electroquímica que contiene la solución. Los barridos se realizan antes y después de cierto número de ciclos de voltametría tal como ya se describió en la sección anterior y fueron realizados:

- 1) Antes de realizar cualquier voltametría, con la finalidad de tener la imagen de la superficie de grafito limpia como referencia para los demás barridos.
- 2) Después de:
 - El primer ciclo de voltametría.
 - 5 ciclos totales.
 - 10 ciclos totales.
 - 20 ciclos totales.
 - Algunas veces, después de 40 ó más ciclos totales.

La información que estos barridos proporcionan, es el cambio en la topografía de la superficie, lo cual normalmente es indicio de la formación de algún depósito de material sobre dicha superficie. Por otro lado, puede proporcionar información sobre el tamaño real de la película formada, ya que este instrumento tiene la capacidad de mostrar imágenes tridimensionales de la superficie analizada, con la medición de alturas perpendiculares a la superficie a nivel de nanómetros.

Una herramienta extra para la caracterización de películas formadas que nos proporciona el microscopio de fuerza atómica es la *rugosidad*, la cual es un valor numérico que nos da información sobre la planaridad de la superficie analizada. Estos cambios, se deben



principalmente a modificaciones en la altura de las estructuras sobre la superficie estudiada respecto a un plano fijo. El valor de rugosidad de las imágenes de MFA, se genera por el software del equipo utilizando la siguiente expresión;

Rugosidad (Rq): Desviación estándar de los valores Z (alturas) respecto al plano medio.

$$Rq = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}}$$

Entre menor es el valor de la rugosidad, más homogénea y plana es la superficie.

Caracterización por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva.

La caracterización con este tipo de instrumentos, se realiza al bombardear la muestra que contiene una película de material formado con un haz de electrones que incide sobre la muestra y barre la superficie. Esto provoca que de la superficie se emitan electrones secundarios y rayos X que son detectados y dan información acerca de la composición elemental de la película formada sobre la superficie del grafito.

Por otro lado, el microscopio electrónico de barrido puede dar imágenes amplificadas y de alta resolución de los materiales formados en la superficie del grafito. Una pequeña desventaja del EDS obtenido, es que no puede mostrar información sobre la localización o no, de elementos de bajo peso molecular que puede contener la película, como son hidrogeno y nitrógeno. Además, el carbono de los compuestos utilizados puede confundirse con el carbono de la superficie del grafito. Sin embargo, esto no es impedimento, ya que los elementos metálicos que contienen las ftalocianinas y el oxígeno característico de los compuestos orgánicos utilizados para la síntesis de los materiales moleculares, pueden ser fácilmente detectados.

Para la caracterización de las películas, por estos métodos, se coloca el substrato de grafito (previamente separado del disco metálico), sobre un portamuestras que a su vez es introducido dentro de la cámara de vacío del MEB. Entonces, la superficie del HOPG es bombardeada con el haz de electrones generándose la imagen de la superficie total. Después, se selecciona un área más pequeña de la superficie en donde se observe



material depositado. Una vez realizado esto, se lleva a cabo un nuevo bombardeo sobre el área seleccionada que genera una nueva imagen ampliada de dicha área. Esto se realiza cuantas veces sea necesario dependiendo de la selección de la mejor área y la amplificación que se desee.

Ya que se tiene la imagen de una pequeña parte del material depositado, se procede a realizar el estudio de EDS por medio de un nuevo bombardeo sobre un punto de la muestra vista en la imagen, utilizando un haz de electrones que esta vez es utilizado junto con un detector especial de rayos X, con lo cual se genera el espectro de la muestra analizada, mostrando los elementos presentes en la pequeña muestra de material seleccionado.

Cabe señalar que la información que proporciona el EDS es porcentual, esto es, genera una separación en porcentajes de los elementos que encuentra en la superficie. En ocasiones esto provoca que cantidades muy pequeñas de los elementos depositados, si son mínimas comparadas con el carbono de la superficie del grafito, no puedan ser detectadas por esta técnica.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Y

ANÁLISIS



4.1 GENERALIDADES

Como se ha descrito anteriormente, las ftalocianinas son algunos de los compuestos utilizados para la síntesis de materiales moleculares, que son de gran importancia en el área de ciencia de materiales, dadas sus importantes características y propiedades fisicoquímicas.

A este respecto, el objetivo primordial de la realización de este proyecto, fue el realizar la síntesis de materiales moleculares por medio de una técnica poco convencional y novedosa, esto es, la formación de materiales por medio de la electrodeposición sobre electrodos de grafito dentro de la celda electroquímica de un microscopio de fuerza atómica (MFA). La principal ventaja que esta técnica proporciona, es la formación de material de una manera mucho más rápida, ya que comúnmente este proceso se realiza dentro de celdas convencionales y la obtención de resultados puede llevar de días a semanas, mientras que la experimentación en el MFA se realiza en cuestión de horas. Además, es más fácil detectar el crecimiento y evolución del material depositado a escalas nanométricas, esto es, desde el inicio de formación del mismo. Otra ventaja que da esta técnica es la utilización y consumo mínimo de materia prima, pues para cada experimentación sólo se requiere de algunos mililitros o incluso mucho menos (50 μ l), que contengan disueltos los compuestos de partida, aunque por consiguiente, también se obtiene muy poca cantidad de producto.

Asimismo se debe señalar, que la utilización de esta técnica trae consigo ciertas desventajas como la ya mencionada obtención de muy poco material, insuficiente por ejemplo, para la realización de un análisis por espectroscopia infrarroja, motivo por el cual este análisis solo se llevo a cabo a los productos de las reacciones de síntesis de los compuestos de partida, pero no fue realizado en los materiales electrodepositados. Además, la caracterización total de un material molecular incluye técnicas como son la difracción de Rayos X y la espectroscopia ultravioleta (UV), las cuales proporcionan información sobre el arreglo estructural a nivel atómico del material formado y el grado de transferencia electrónica. Sin embargo, debido a la limitada cantidad de material que se forma, estas técnicas quedaron fuera del alcance de este trabajo.



Por otro lado, la realización de las voltametrías cíclicas en una celda electroquímica con las características propias del modulo del MFA y de la experimentación, impidieron obtener voltamperogramas con un rango de potencial suficiente para formar los picos comunes de oxidación y/o reducción para un consecuente análisis del material por ΔE . Sin embargo, las gráficas obtenidas con los potenciales límite que alcanzaba el sistema, fueron suficientes para observar el comportamiento de la reacción y del sistema, lo cual era el objetivo principal de la realización de este trabajo.

A continuación se describirán a detalle los resultados obtenidos, los cuales se organizaron de acuerdo al tipo de ftalocianinato para posteriormente analizar su respuesta en términos de la sal empleada. Los resultados se mostrarán a nivel de respuesta química (voltametría cíclica), formación de películas o material (MFA), y análisis del compuesto formado (MEB y EDS) para cada caso.

4.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN LOS COMPUESTOS DE PARTIDA.

Como punto de partida se llevaron a cabo las voltametrías cíclicas en los compuestos que posteriormente se utilizarían para generar los materiales moleculares. Esto se realizó con la finalidad de verificar si los compuestos de partida eran capaces de electrodepositar por sí solos sobre la superficie del electrodo de grafito. En tales casos, se observaron voltametrías o voltamperogramas similares al mostrado en la Figura 4.1, en los que se puede observar que la gráfica permanece constante durante el transcurso de las voltametrías. Esto en general nos indica, que lo que se pueda estar oxidando en cierta región de la voltametría, se reduce totalmente al regresar y cerrar el ciclo, dando como resultado un sistema reversible en el que por tanto, nada es depositado sobre la superficie de grafito. Esto quiere decir, que el compuesto no es capaz de depositar por sí solo. Además, esto fue confirmado por medio de las imágenes de MFA en donde no se observó cambio significativo alguno de la superficie.

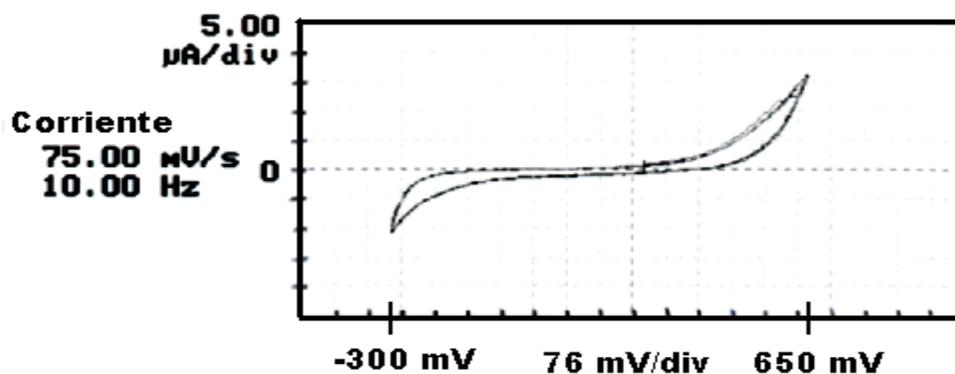


Figura 4.1 Voltamperograma del compuesto 1,8-dihidroxiantraquinona.

Para este estudio realizado en los compuestos de partida, sólo se observó que la sal de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona fue la única especie que dio respuesta electroquímica y depositó sobre la superficie del electrodo de grafito.

Posteriormente, se adicionó perclorato de litio (LiClO_4) como electrolito de soporte, con la finalidad de observar si era posible incrementar la respuesta electroquímica de los compuestos de partida, realizándose el estudio de cada especie individual en el nuevo electrolito de soporte, lo anterior con la finalidad de verificar si las especies podían electrodepositarse o no.

Como en el caso anterior, casi todos los compuestos base generaron voltamperogramas similares al mostrado en la Figura 4.1. Una vez más, sólo se observó respuesta positiva con formación de depósito, en el caso de la sal de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona, además de un poco de respuesta con la especie 2,6-diaminoantraquinona.

Cabe señalar, que por cuestiones de espacio no se introducen todas las imágenes obtenidas durante la realización de estos estudios, ya que además, éstos se realizaron sólo con la finalidad de tener parámetros comparativos para poder realizar el análisis de resultados después de combinar los ftalocianinatos con cada uno de los demás compuestos orgánicos.



4.3 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtFeCN]_n$ CON 1,8-DIHIIDROXIANTRAQUINONA.

Para este experimento, se observa que se tiene un proceso no reversible. Esto se puede ver en el voltamperograma (Figura 4.2) debido a que los valores de la corriente en los potenciales límite, disminuyen y se desplazan hacia el eje de corriente igual a cero. Los picos de la zona derecha de la gráfica, que se encuentran a corrientes mayores que cero o positivas, indican que se está llevando a cabo la oxidación de un compuesto mientras que la zona izquierda de la gráfica con valores de corriente negativos, indican la reducción de un compuesto.

También se observa que los cambios en el proceso de reducción son más pequeños que los debidos al proceso de oxidación. Además, el desplazamiento de los picos, es un indicio de que posiblemente está disminuyendo la concentración de los compuestos de partida en la solución o que algo se está electrodepositando sobre la superficie con lo cual dicha superficie se vuelve más pasiva, y por tanto menos conductora. De cualquier forma, esto nos indica la posible formación de material sobre la superficie de grafito.

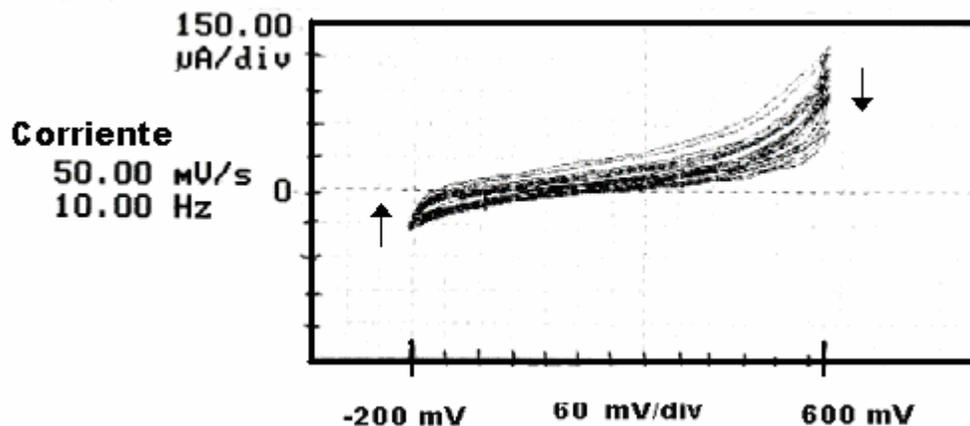


Figura 4.2 Voltamperograma para $[FtFeCN]_n$ con 1,8-dihidroxiantraquinona

Por otro lado, las imágenes obtenidas mediante el microscopio de fuerza atómica (Figura 4.3), muestran la superficie antes de cualquier voltametría (HOPG) y después de 5 y 20 ciclos, respectivamente. Se puede ver la formación de material depositado conforme aumentaba el número de ciclos, ya que se observa claramente un cambio en la topografía de la superficie con un acumulamiento de material por zonas. Esto se puede corroborar con los valores de rugosidad obtenidos, los cuales fueron 1.90 nm para (a), 2.59 nm para



(b), y 3.31 nm para (c). Estos valores de rugosidad, aunque parecieran ser muy pequeños, son un indicio del cambio en la topografía de la superficie estudiada. Sin embargo, la poca variación de tan solo un poco más de un nanómetro, indica que el material depositado fue poco. Las imágenes mostradas se eligieron debido a que son las que en conjunto muestran de mejor manera la formación de material sobre la superficie del grafito. En general, durante el presente estudio, se tratará de seleccionar imágenes de MFA con el mismo número de ciclos con el fin de poder comparar los procesos de depósito para los distintos materiales. En algunas ocasiones, lo anterior no fue factible, ya que los procesos de depósito fueron muy lentos y se tuvo que emplear un mayor número de ciclos de barrido para que las imágenes de depósito fueran más claras.

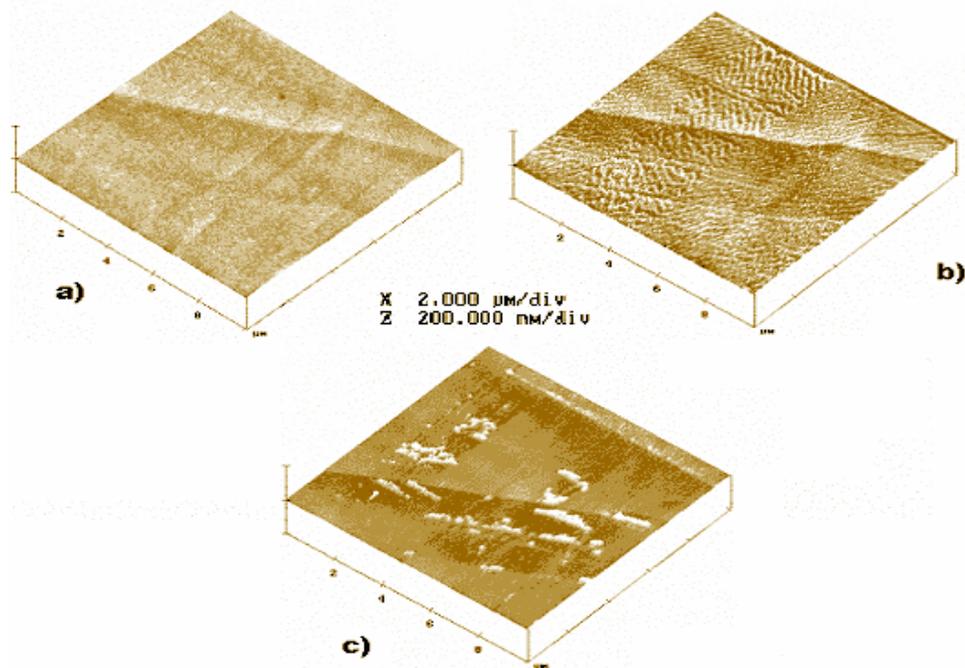


Figura 4.3 Imágenes MFA de $[FtFeCN]_n$ con 1,8-dihidroxiantraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 20 ciclos.

Dado que hubo indicios de formación de material en la superficie del electrodo de trabajo, esta muestra fue llevada a analizar vía MEB y EDS. Por medio del MEB se obtuvo la siguiente imagen de una pequeña parte del material formado (Figura 4.4). Esta imagen presenta un material de fisiología amorfa pero al parecer de constitución homogénea. Estas características se aprecian en toda la muestra aunque en la presente imagen sólo se observa uno de los pequeños granos obtenidos.

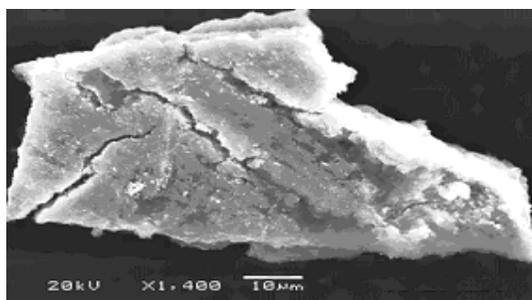


Figura 4.4 Imagen vía MEB del material formado con $[FtFeCN]_n$ y 1,8-dihidroxiantraquinona.

Por otro lado, se realizó el análisis cualitativo de la muestra por EDS con el cual se esperaba encontrar el hierro característico de la parte central de la molécula de ftalocianinato y el oxígeno de la molécula de 1,8-dihidroxiantraquinona contenido en el grupo hidroxilo y el grupo carbonilo de la quinona. Por lo tanto, de haberse formado material molecular, éste deberá contener la combinación de ambas especies. El estudio EDS arrojó el siguiente espectro (Figura 4.5).

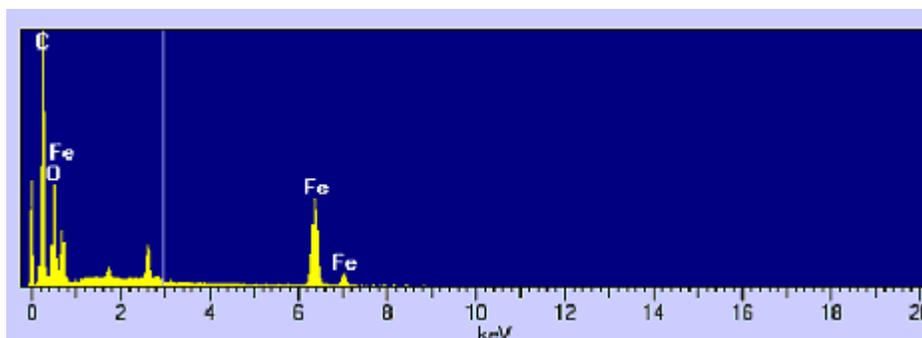


Figura 4.5 Espectro EDS de $[FtFeCN]_n$ con 1,8-dihidroxiantraquinona

Como se puede observar, el análisis EDS detectó los elementos esperados característicos de cada molécula, el hierro (Fe) del ftalocianinato y el oxígeno (O) de la 1,8-dihidroxiantraquinona. Como se mencionó anteriormente, este modelo detector EDS, no es capaz de detectar el nitrógeno (que es parte de la molécula de ftalocianinato) y aunque si puede detectar el carbono (C), que es un elemento presente en las dos moléculas, éste es en gran parte proveniente de la superficie del sustrato (HOPG) que es 100% carbono y en menor grado, carbono proveniente de las dos moléculas. Esto se debe, a que el haz de electrones penetra el material y llega hasta el sustrato por lo que también de éste se liberan rayos X, por lo tanto, la detección de carbono no sería una prueba evidente de que se encuentran presentes los materiales. Por lo anterior, sólo se toma en cuenta el elemento metálico proveniente del ftalocianinato (ya que este método si



es capaz de detectar metales) y el oxígeno de la quinona como prueba de la presencia de las dos moléculas en el material formado, que en este caso fue positivo para las dos especies.

En conjunto, todos los resultados anteriores nos indican que al parecer en este caso si ocurrió la formación de material molecular.

4.4 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtFeCN]_n$ CON SAL DOBLE DE POTASIO DEL 1,8-DIHIIDROXIANTRAQUINONA

En este caso se observa en el voltamperograma (Figura 4.6), una oxidación seguida de una reducción dentro del sistema aunque de manera un tanto lenta. Esto se ve debido a que el desplazamiento de los picos de corriente en los potenciales límite se realiza de manera bastante gradual, por lo cual además se cuenta con un sistema no reversible, ya que algo de los compuestos debe estar agotándose en la solución y quizá depositándose en la superficie. Además, en este caso los picos aumentan de valor y se alejan del eje de corriente igual cero, lo que indica que se deposita un material que al parecer hace más conductora la superficie del electrodo.

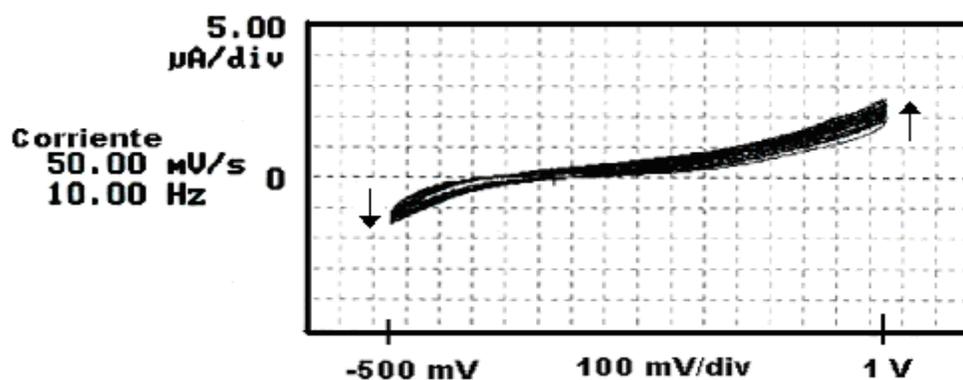


Figura 4.6 Voltamperograma para $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio de 1,8-dihidroxiantraquinona.

Con ayuda del MFA, se observó un depósito gradual sobre la superficie conforme se incrementaba el número de ciclos. Las imágenes mostradas a continuación (Figura 4.7), son de la superficie limpia (HOPG) y después de 5 y 40 ciclos. En este caso se eligió una imagen final en la que se pudiera observar con mayor detalle el depósito de material. La rugosidad de dichas superficies fue de 3.85 nm, 3.97 nm y 6.88 nm respectivamente, lo



que también es indicativo de la formación de un depósito, pues se observa con estos valores un cambio en la topografía de la superficie después de un gran número de ciclos.

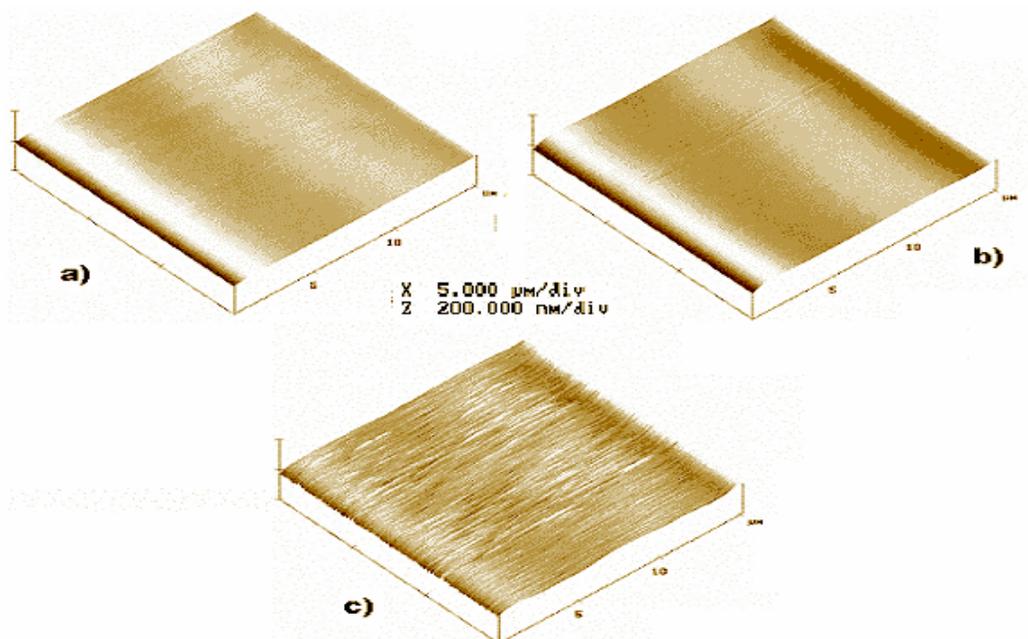


Figura 4.7 Imágenes MFA de $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio de 1,8-dihidroxi-antraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 40 ciclos.

Dada la aparición de material en la superficie, se analizó la muestra por MEB y EDS. La imagen generada por MEB (Figura 4.8), muestra un material amorfo de apariencia homogénea semicristalina y opaca. Por otro lado, el espectro EDS (Figura 4.9), muestra la presencia de los elementos esperados, el hierro del ftalocianinato (Fe) y el oxígeno (O) y el potasio (K) de la sal de la 1,8-dihidroxi-antraquinona.



Figura 4.8 Imagen por MEB del material formado a partir de $[FtFeCN]_n$ y sal de potasio del 1,8-dihidroxi-antraquinona.

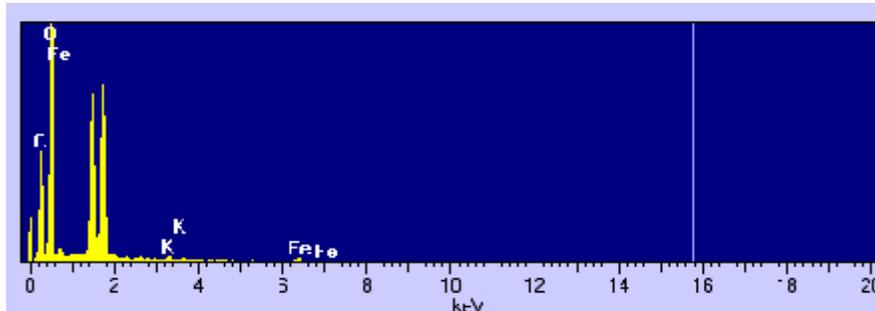


Figura 4.9 Espectro EDS de $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio de 1,8-dihidroxiانtraquinona

Los resultados anteriores nos indican que en este caso se logró la formación de material por combinación de los compuestos de partida, el cual se forma gradualmente al aumentar el número de ciclos. Además, este material parece tener características conductoras, ya que conforme se depositaba mostraba un incremento en su respuesta en corriente.

4.5 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtFeCN]_n$ CON 2,6-DIHIROXIانTRAQUINONA.

En este caso, no parece haber cambios significativos en la zona de oxidación mientras que la curva en la zona de reducción tiende a aumentar ligeramente su valor al aumentar el número de ciclos de potencial (Figura 4.10). Estos pequeños cambios parece que son suficientes para electrodepositar material como se corrobora en las imágenes de MFA.

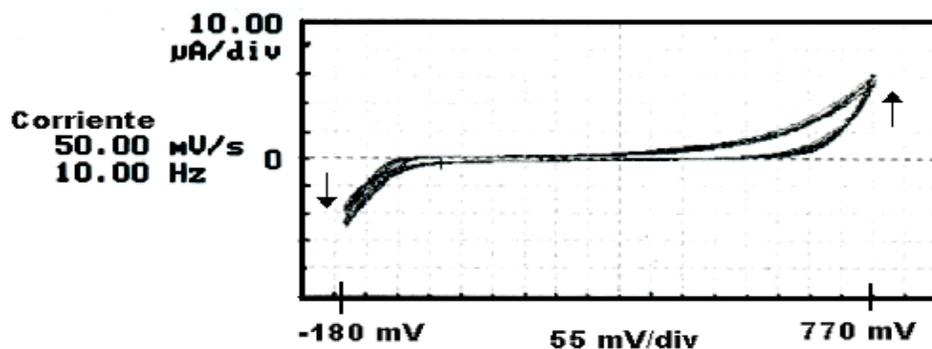


Figura 4.10 Voltamperograma para $[FtFeCN]_n$ con 2,6-dihidroxiانtraquinona

Las imágenes de MFA (Figura 4.11), parecen no mostrar cambios significativos, pero se puede observar la aparición de pequeños puntos que podría ser material formado. Las imágenes mostradas se eligieron intentando mantener un mismo número de ciclos, (0, 5 y 20). La rugosidad tampoco mostró grandes cambios en estas figuras y fue de 5.26, 5.56 y



5.29 nm, respectivamente. Esto indica que la superficie no se modifica de gran manera al inicio de crecimiento del material. La disminución en el último valor de la rugosidad puede indicar que quizá la punta de barrido está levantando algo del material formado, ya que este último, no se adhiere fuertemente a la superficie y por tanto puede ser en ocasiones fácilmente removido. Otra posible interpretación, es que el defecto que se observa en la región izquierda superior de las imágenes de MFA, se va cubriendo de material y esto hace que su altura máxima se vea disminuida, con lo que se reduce la rugosidad media de toda la superficie.

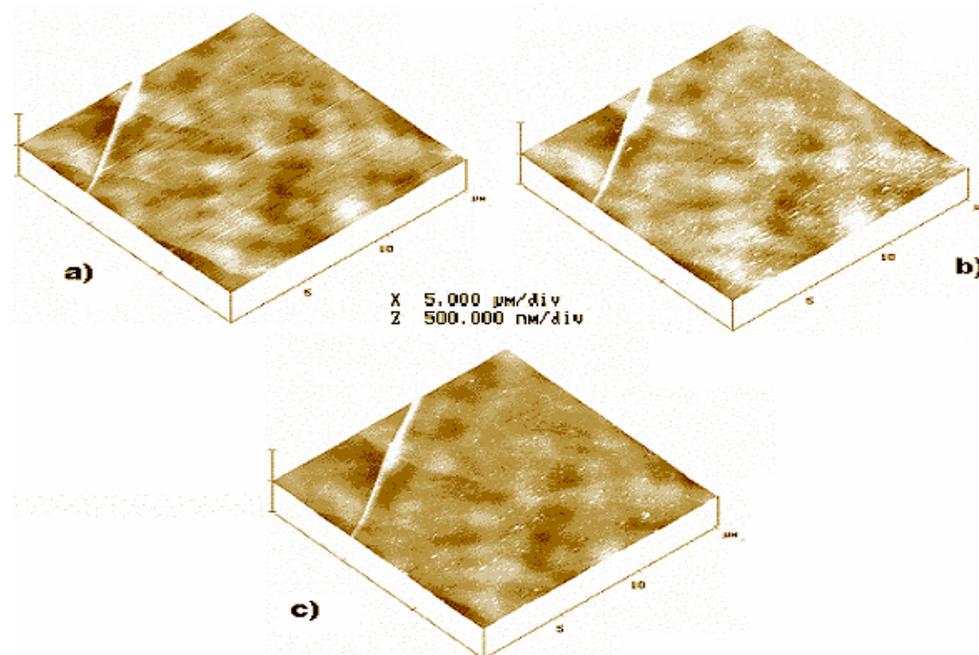


Figura 4.11 Imágenes MFA de $[PtFeCN]_n$ con 2,6-dihidroxi-antraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 20 ciclos.

La imagen obtenida por MEB (Figura 4.12), muestra un material de dimensiones pequeñas tal y como se esperaba. Es un material amorfo con una textura homogénea. Por otro lado, el análisis EDS (Figura 4.13), nos indica la presencia de los elementos esperados hierro (Fe) y oxígeno (O), aunque también presenta un poco de cloro (Cl) como contaminación, el cual posiblemente proviene de la materia prima: el cloruro de ftalocianinahierro(II).

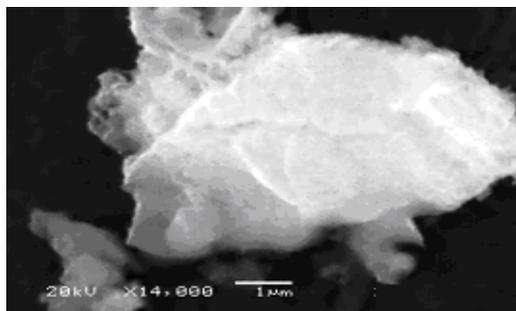


Figura 4.12 Imagen por MEB del material formado con $[FtFeCN]_n$ y 2,6-dihidroxiantraquinona.

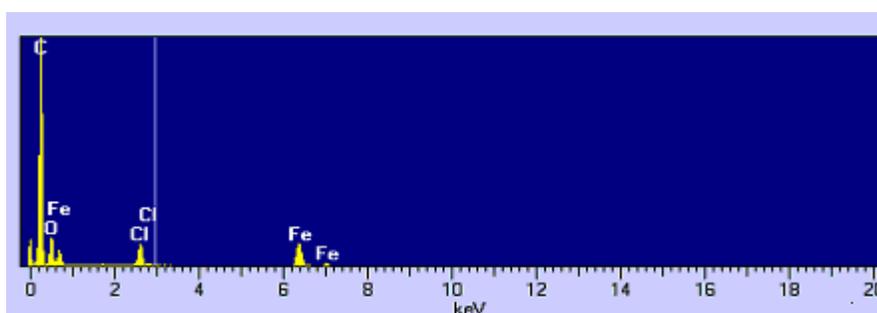


Figura 4.13 Espectro EDS de $[FtFeCN]_n$ con 2,6-dihidroxiantraquinona

Estos resultados nos indican que se depositó un material que se forma lentamente y contiene los elementos principales de sus compuestos base y que además puede tener características conductoras, pues como se mencionó anteriormente, este material al depositarse también mostró un ligero incremento de su respuesta en corriente.

4.6 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtFeCN]_n$ CON SAL DOBLE DE POTASIO DE 2,6-DIHIDROXIANTRAQUINONA.

El voltamperograma de este experimento (Figura 4.14), muestra que se tiene una reacción no reversible en donde una especie se está reduciendo y otra se está oxidando por lo cual los picos se desplazan hacia el eje de corriente igual a cero con una disminución en los valores de corriente, lo que implica que la superficie se hace menos conductora por el depósito de algún material.

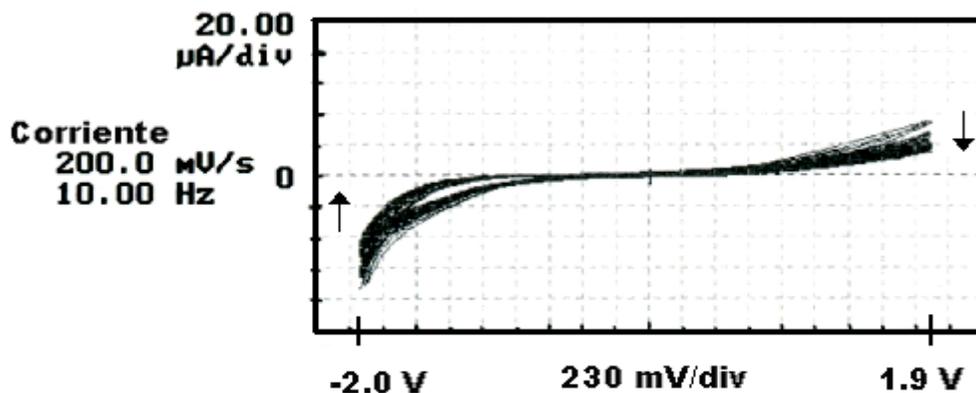


Figura 4.14 Voltamperograma para $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio de 2,6-dihidroxiantraquinona

En el estudio de las imágenes obtenidas por MFA (Figura 4.15), se muestra claramente el depósito de un material con la respectiva modificación de la superficie. Estas imágenes son del HOPG limpio, después de 5 ciclos y la última que corresponde a un barrido *ex-situ* en aire después de 40 ciclos de potencial. En este caso se tomó la imagen de 40 ciclos en aire, debido a que durante la experimentación, la señal del láser disminuyó considerablemente por lo que no fue posible tomar una imagen nítida a los 20 ciclos de potencial aplicado dentro de la solución.

Las rugosidades también muestran que se formó material sobre la superficie ya que la variación de los valores es notable y nos indica una gran variación en la topografía de la superficie. Los valores de rugosidad media fueron 2.17, 3.39 y 38.48 nm, respectivamente. En este caso, el último valor de rugosidad es un poco subjetivo con respecto a los otros, ya que el barrido de la superficie en aire hace más sensible la valoración de las propiedades de la superficie y por tanto el valor de rugosidad se incrementa un poco. A pesar de lo anterior, el cambio en la superficie es notable y es un claro indicio de que se depositó material sobre el electrodo de grafito.

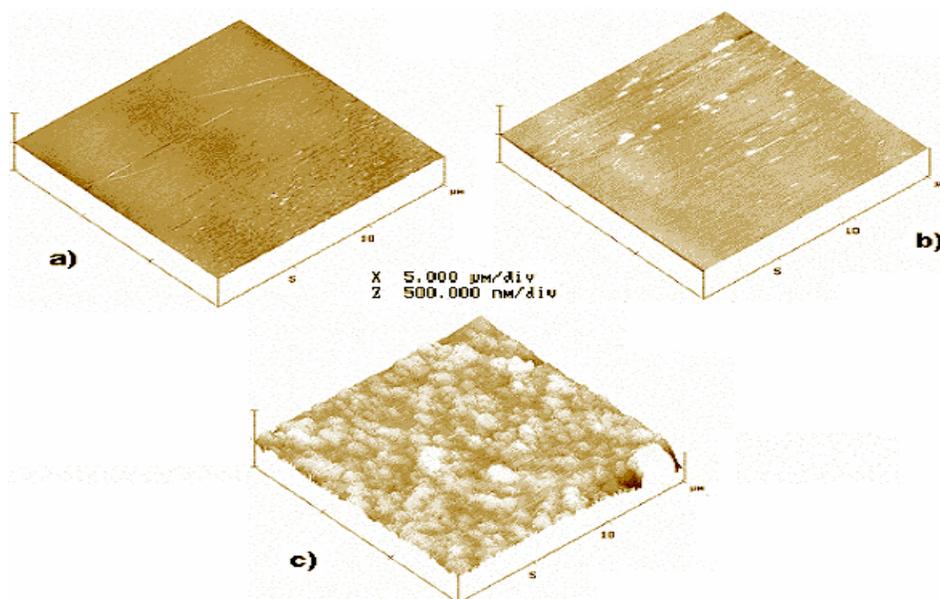


Figura 4.15 Imágenes MFA de $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio de 2,6-dihidroxiantraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 40 ciclos (barrido en aire).

La muestra con el material electrodepositado fue llevada a analizar por MEB obteniéndose la imagen mostrada en la Figura 4.16. Esta imagen muestra una gran cantidad de material formado. Este material tiene una apariencia policristalina con cristales depositados unos sobre otros. Por otro lado, el espectro EDS (Figura 4.17), indica la presencia del hierro del ftalocianinato (Fe) y el oxígeno (O) y el potasio (K) de la sal en los cristales obtenidos.

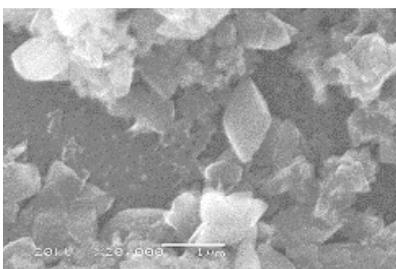


Figura 4.16 Imagen por MEB del material formado a partir de $[FtFeCN]_n$ y sal de potasio de 2,6-dihidroxiantraquinona.

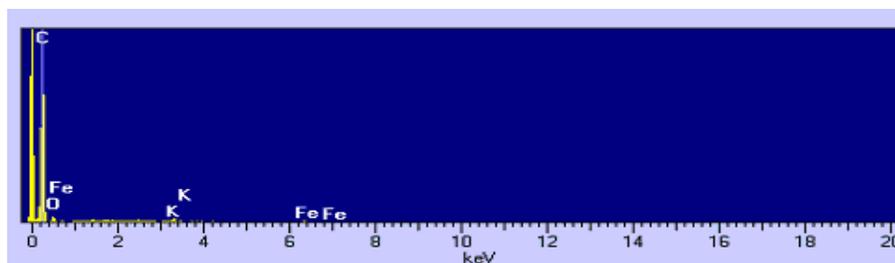


Figura 4.17 Espectro EDS de $[FtFeCN]_n$ con sal de potasio de 2,6-dihidroxiantraquinona



Aparentemente, los resultados obtenidos indican que estas especies se combinan fácilmente para dar un material de estructura cristalina.

4.7 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtFeCN]_n$ CON 2,6-DIAMINOANTRAQUINONA.

El voltamperograma del experimento (Figura 4.18), muestra que se tiene una reacción reversible ya que no se observan cambios importantes en los picos, pues estos permanecen constantes sin ningún desplazamiento con incremento o decremento en la corriente, lo que indica que todo lo que se reduce en una parte del ciclo se oxida al regresar el potencial y cerrar el ciclo, obteniéndose con esto un sistema reversible. Esto puede significar que si algo se deposita en la superficie del electrodo durante la oxidación va a reducirse y vuelve a la solución al cerrar el ciclo. Por tanto, no hay depósito sobre la superficie.

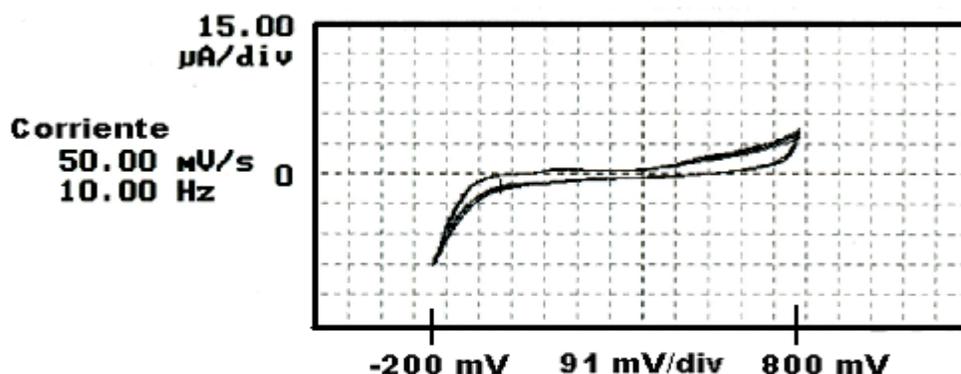


Figura 4.18 Voltamperograma para $[FtFeCN]_n$ con 2,6-diaminoantraquinona

Las imágenes obtenidas por MFA en este caso (Figura 4.19), indican que no se tuvo un cambio significativo en la superficie del HOPG. Las imágenes en la Figura 4.19 son el HOPG limpio y su superficie después de 5 y 20 ciclos de barrido de potencial. La rugosidad tampoco tuvo gran variación lo que nos indica que la topografía de la superficie permaneció casi constante. Los valores para cada imagen fueron 2.36, 2.52 y 2.59 nm, respectivamente. Como se puede ver, el valor de la rugosidad casi no varió y las pequeñísimas variaciones se pudieron deber a ligeros daños de la superficie ocasionados por el barrido de la punta.

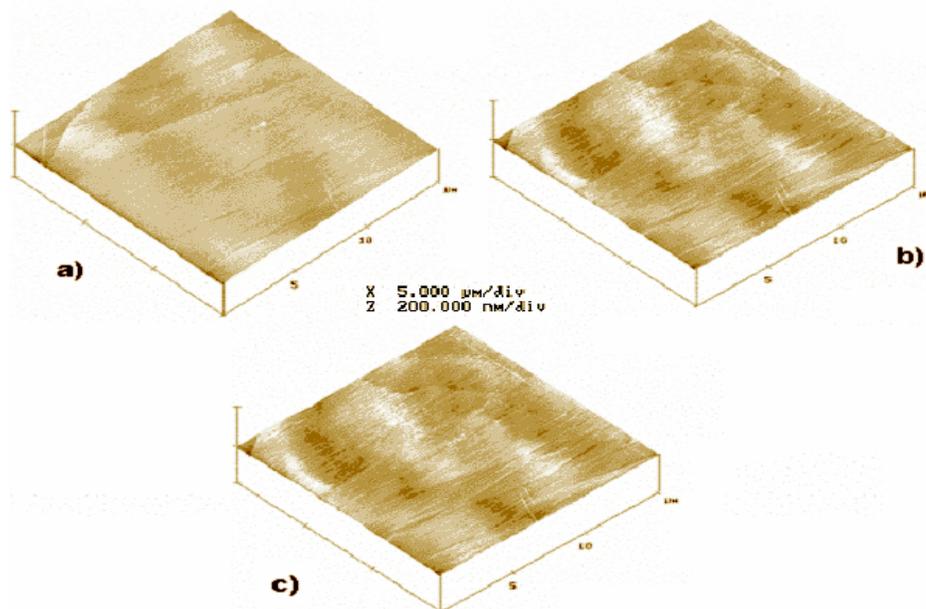


Figura 4.19 Imágenes MFA de $[FtFeCN]_n$ con 2,6-diaminoantraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 20 ciclos.

Para este caso no se tienen imágenes MEB ni espectros EDS ya que este estudio aunque sí se realizó por motivos de comprobación, no mostró al igual que en MFA, la presencia de algún tipo de material sobre la superficie.

Los resultados anteriores parecen indicar que estos compuestos no reaccionan electroquímicamente para formar un material molecular.

4.8 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtCoCN]_n$ CON 1,8-DIHIIDROXIANTRAQUINONA.

El voltamperograma de este experimento (Figura 4.20), muestra que como en casos anteriores, una especie se está oxidando y por otro lado también ocurre una reducción, ambas están provocando una reacción de tipo no reversible con decremento en la corriente y desplazamientos de los picos hacia el eje de corriente igual a cero, lo que indica que se está depositando material sobre el electrodo y esto hace menos conductora la superficie del mismo.

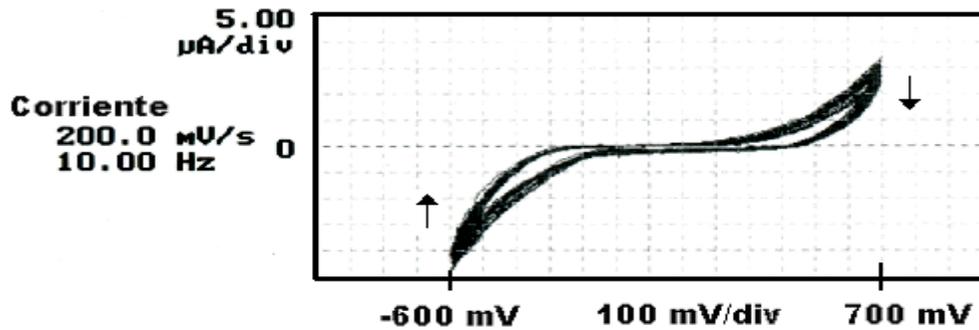


Figura 4.20 Voltamperograma para $[FtCoCN]_n$ con 1,8-dihydroxiantraquinona

Las imágenes MFA (Figura 4.21) indican un electrodepósito que fue grande al principio y con el incremento de los ciclos de potencial aplicados ya casi no varió. Las imágenes mostradas son del HOPG limpio y la superficie después de 10 y 20 ciclos. En este caso se eligió la imagen de 10 ciclos debido a que la imagen de la superficie después de 5 ciclos no era lo bastante clara. Las rugosidades calculadas de dichas superficies fueron de 4.38, 10.40 y 9.28 nm, respectivamente. Esto indica variaciones en las alturas de la topografía de la superficie. El comportamiento del valor de rugosidad, es el mismo que indican las imágenes MFA, con una gran variación inicial con respecto a la imagen de referencia (HOPG) y permaneciendo casi constante posteriormente. La pequeña disminución final de la rugosidad, se debe posiblemente al desgaste de la superficie por el barrido de la punta o quizá a un poco más de material depositado que hizo más homogénea la superficie como se aprecia en la parte superior derecha de la imagen (c).

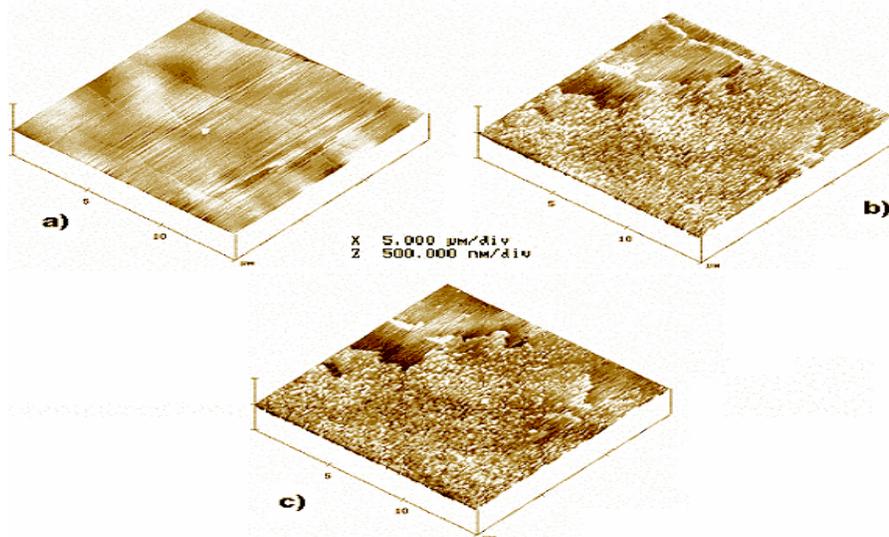


Figura 4.21 Imágenes MFA de $[FtCoCN]_n$ con 1,8-dihydroxiantraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 10 ciclos y c) de 20 ciclos.



En este caso, se pudo obtener una imagen por MEB (Figura 4.22) la cual nos muestra algunos de los pequeños granos formados en la superficie que presentan una fisiología amorfa de pequeños agregados que parecen ir creciendo. El análisis de EDS confirma la presencia de los elementos esperados por la posible combinación de los compuestos base (Figura 4.23), el cobalto del ftalocianinatocobalto(III) (Co) y el oxígeno (O) de la 1,8-dihidroxi-antraquinona.

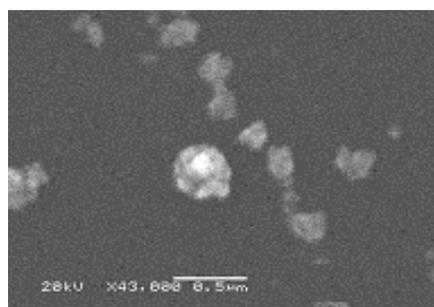


Figura 4.22 Imagen MEB del material formado con $[FtCoCN]_n$ y 1,8-dihidroxi-antraquinona.

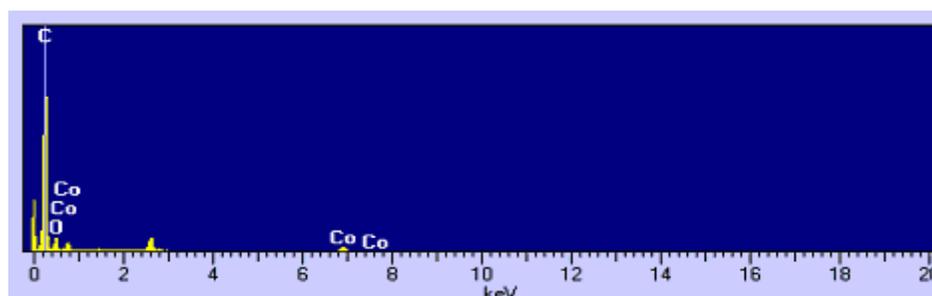


Figura 4.23 Espectro EDS de $[FtCoCN]_n$ con 1,8-dihidroxi-antraquinona

Esto nos indica que las especies se combinaron para dar lugar a un material que se forma rápidamente pero que no pareciera tener características de buen conductor, pues conforme depositó, los valores máximos de corriente disminuyeron.

4.9 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtCoCN]_n$ CON SAL DOBLE DE POTASIO DE 1,8-DIHIROXI-ANTRAQUINONA.

En el voltamperograma de este experimento (Figura 4.24), se observa que están ocurriendo la oxidación y reducción de manera no reversible, dado el desplazamiento de los picos de corriente en el potencial límite, lo cual implica formación de material sobre la



superficie del grafito. En este caso, los picos también tienden a ir hacia el eje de corriente cero, por lo cual, la superficie debe estar haciéndose menos conductora. Según parece indicar el voltamperograma, este depósito se realiza rápidamente, pues los picos se desplazan en gran medida uno con respecto a el otro.

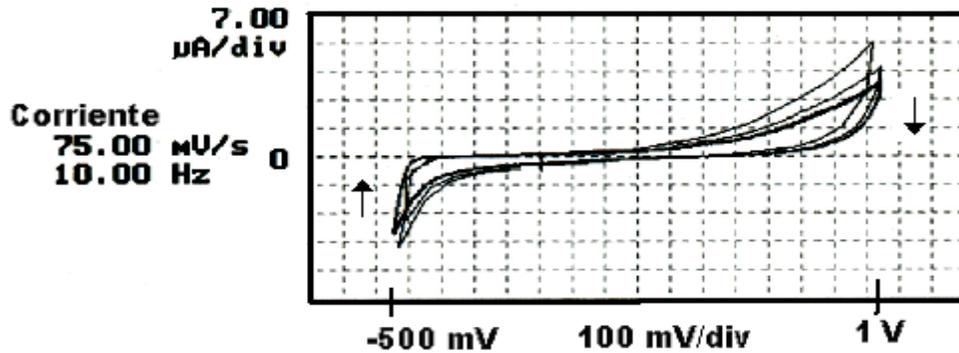


Figura 4.24 Voltamperograma para $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio de 1,8-dihidroxiantraquinona

Las imágenes de MFA obtenidas (Figura 4.25), muestran claramente la formación de un depósito. Las imágenes corresponden a la superficie de grafito limpia y después de 5 y 20 ciclos. Estas imágenes se eligieron por representar bastante bien la formación del depósito y corresponder al número de ciclos generalmente seleccionados como muestra. Las rugosidades fueron 1.59, 4.53 y 9.90 nm, respectivamente. Como se esperaba, se observa un crecimiento en el depósito de material sobre la superficie conforme se incrementa el número de ciclos.

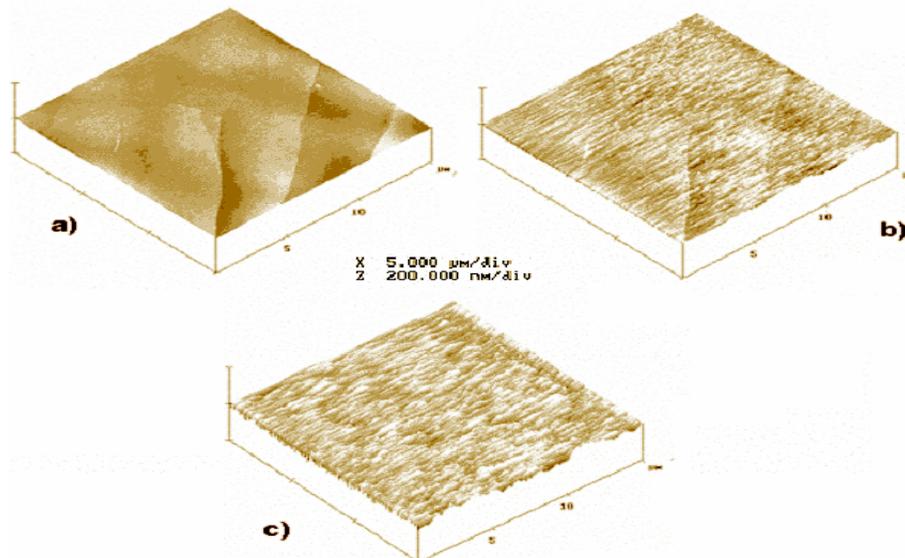


Figura 4.25 Imágenes MFA de $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio de 1,8-dihidroxiantraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 20 ciclos.



Para este caso, la imagen obtenida vía MEB (Figura 4.26) muestra material depositado sobre la superficie tal y como se esperaba. Sin embargo, al realizar el estudio EDS del material depositado (Figura 4.27), se encontró el cobalto del ftalocianinatocobalto(III) (Co) pero de la sal de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona no se localizó el oxígeno (O) característico de este compuesto. De este último compuesto, sólo se encontró el elemento potasio, que aunque originalmente también forma parte de la especie orgánica, esto no es suficiente evidencia para asegurar la formación de material por combinación de ésta con el ftalocianinato. Por otro lado, se encontró la presencia de cloro (Cl), que sólo puede deberse a contaminación.

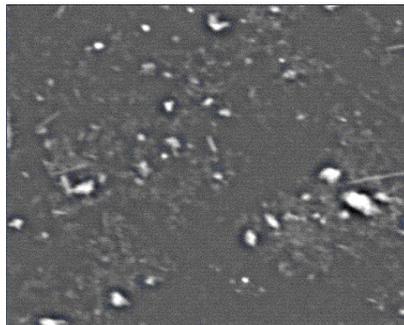


Figura 4.26 Imagen MEB del material formado con $[FtCoCN]_n$ y sal de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona.

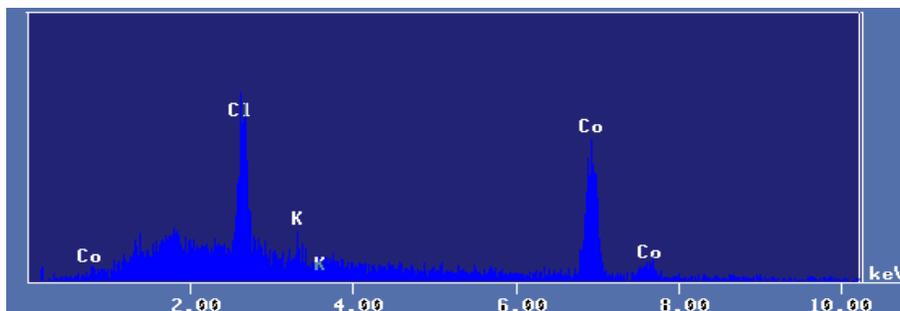


Figura 4.27 Espectro EDS de $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio de 1,8-dihidroxiantraquinona

Los resultados anteriores, parecen mostrar que los compuestos iniciales no se combinan para formar material sobre la superficie del grafito, sino pareciera ser, que el ftalocianinato se deposita sobre la superficie del electrodo junto con alguna sal de potasio (posiblemente KCl) que probablemente proviene de los remanentes del cianuro de potasio utilizado en síntesis previas y no de la especie orgánica, pues además también se encontró cloro como contaminante.



4.10 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtCoCN]_n$ CON 2,6-DIHIIDROXIANTRAQUINONA.

En este voltamperograma (Figura 4.28), se observa que se desarrolla de manera gradual una reacción no reversible con un ligero corrimiento de los picos hacia el eje de corriente cero, lo cual indica que se está conduciendo menos corriente posiblemente debido a una disminución de la conductividad en la superficie. Esta gráfica entonces, parece indicar la formación de material sobre la superficie del electrodo.

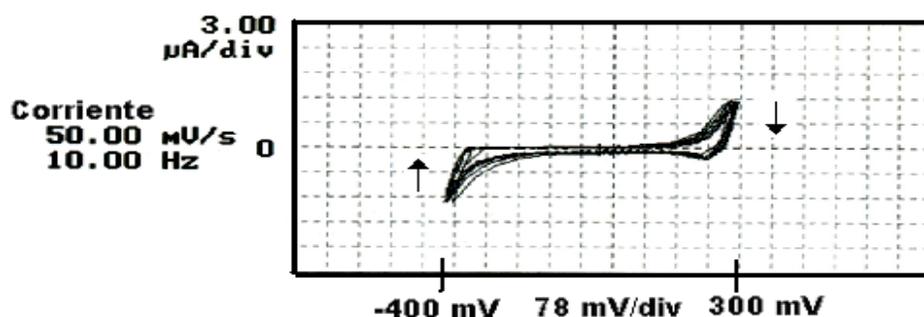


Figura 4.28 Voltamperograma para $[FtCoCN]_n$ con 2,6-dihidroxi-antraquinona

Para este experimento, las imágenes de MFA (Figura 4.29), muestran un depósito gradual y lento sobre la superficie, que puede apreciarse fácilmente al observar las imágenes. Las imágenes mostradas son del HOPG limpio y después de 5 y 40 ciclos. La elección en este caso de la imagen del depósito a los 40 ciclos, se debe a que la imagen de la superficie después de 20 ciclos no permitía apreciar favorablemente el depósito de material. Las rugosidades fueron de 3.35, 3.65 y 4.20 nm, respectivamente. Esto indica que el cambio en la topografía de la superficie se realizó lentamente y de manera gradual.

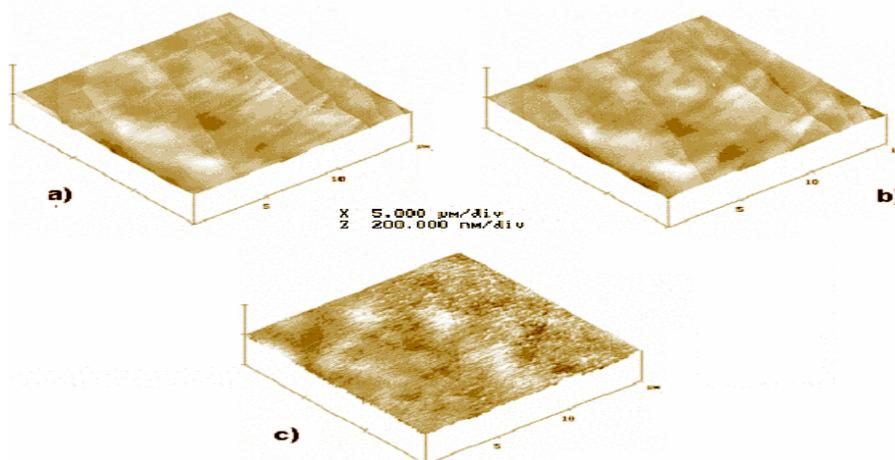


Figura 4.29 Imágenes MFA de $[FtCoCN]_n$ con 2,6-dihidroxi-antraquinona, a) \emptyset (HOPG), b) 5 y c) 40 ciclos.



La imagen obtenida en el MEB (Figura 4.30), señala la formación de cristales de tipo aguja que se van acumulando para formar agregados. El análisis de EDS (Figura 4.31) nos muestra que este material contiene los elementos esperados de cobalto (Co) proveniente del ftalocianinato y el oxígeno (O) proveniente del 2,6-dihidroxi-antraquinona.

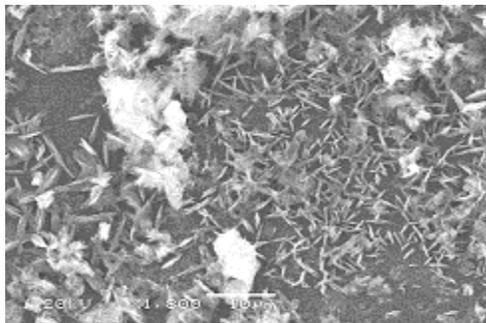


Figura 4.30 Imagen MEB del material formado con $[FtCoCN]_n$ y 2,6-dihidroxi-antraquinona.

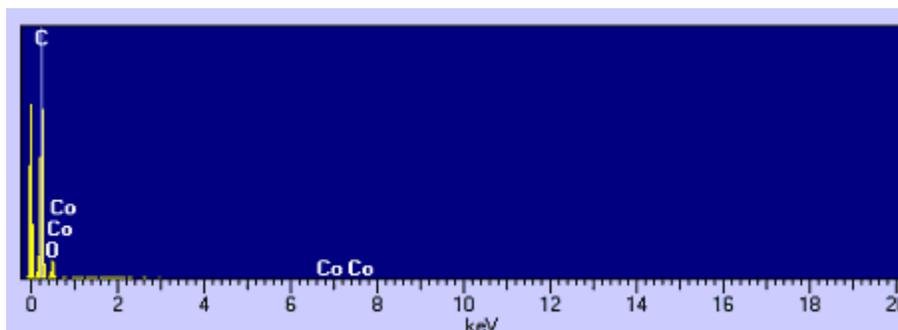


Figura 4.31 Espectro EDS de $[FtCoCN]_n$ con 2,6-dihidroxi-antraquinona

Los resultados anteriores parecen indicar que el ftalocianinato y la 2,6-dihidroxi-antraquinona reaccionaron electroquímicamente dando lugar a la formación de un material que forma estructuras cristalinas, las cuales se van acumulando hasta formar agregados policristalinos

4.11 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtCoCN]_n$ CON SAL DOBLE DE POTASIO DE 2,6-DIHIROXI-ANTRAQUINONA.

Para este caso, el voltamperograma de este experimento (Figura 4.32), nos indica que al igual que en casos anteriores, se está llevando una reducción y una oxidación no totalmente reversible con al parecer un ligero depósito de material. En este caso, el



desplazamiento de los picos es alejándose del eje de corriente cero, lo que parece indicar que el material que deposita hace más conductora la superficie

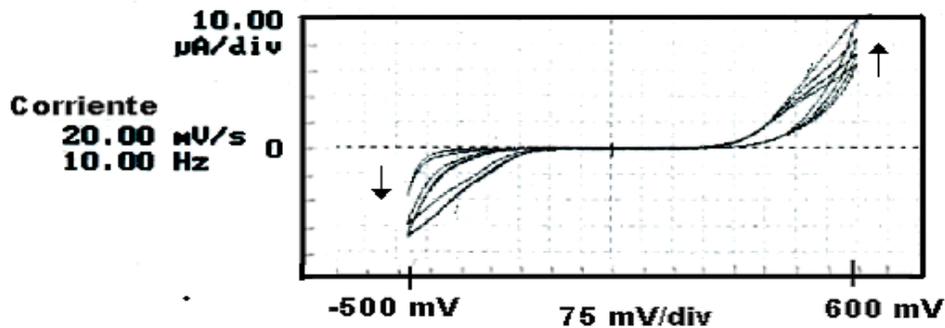


Figura 4.32 Voltamperograma para $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio de 2,6-dihidroxi-antraquinona

Contrario a lo que se podría esperar, las imágenes de MFA muestran sólo un ligero depósito de material (Figura 4.33). Las imágenes mostradas son del HOPG y después de 5 y 20 ciclos. Las rugosidades respectivas fueron 4.69, 4.51 y 5.31 nm, respectivamente, lo que parece indicar que sí se lleva a cabo un depósito pero muy ligero al inicio del proceso de crecimiento.

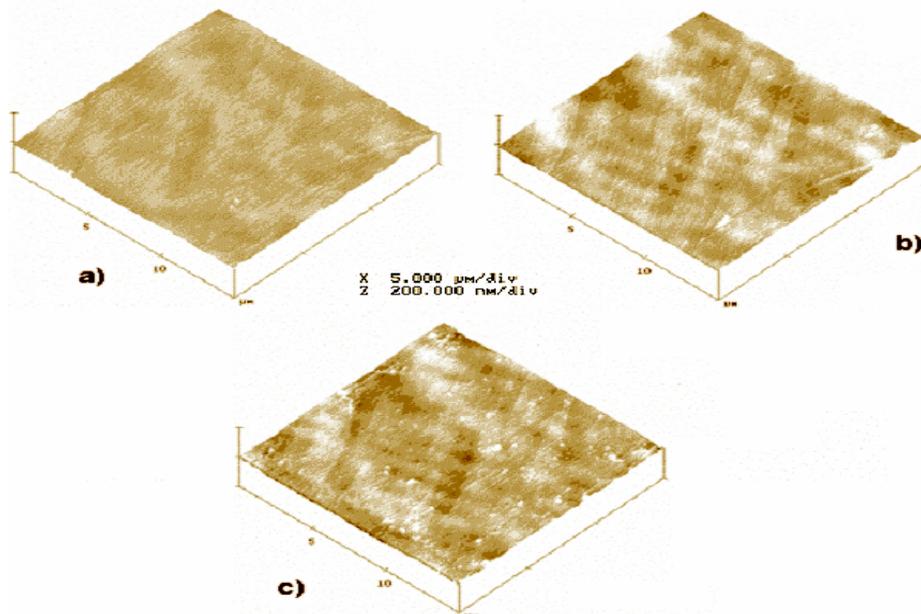


Figura 4.33 Imágenes MFA de $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio de 2,6-dihidroxi-antraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 20 ciclos.

Para este experimento la imagen vía MEB (Figura 4.34), muestra la formación de algún tipo de cristales planos y alargados de apariencia bastante homogénea y al parecer translúcida, que se van acumulando para formar pequeños agregados. Sin embargo, el



espectro EDS (Figura 4.35), indica que estos cristales no contienen el elemento metálico característico del ftalocianinato y sólo se encontró en ellos oxígeno (O) y potasio (K) elementos que son característicos de la sal de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona.

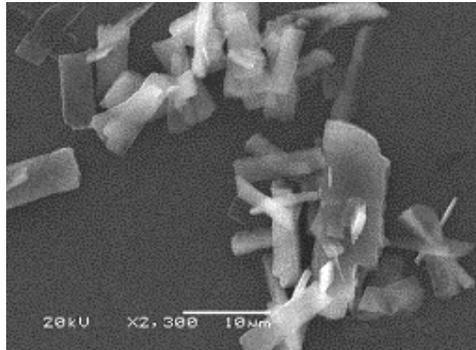


Figura 4.34 Imagen MEB del material formado con $[FtCoCN]_n$ y sal de potasio de 2,6-dihidroxiantraquinona.

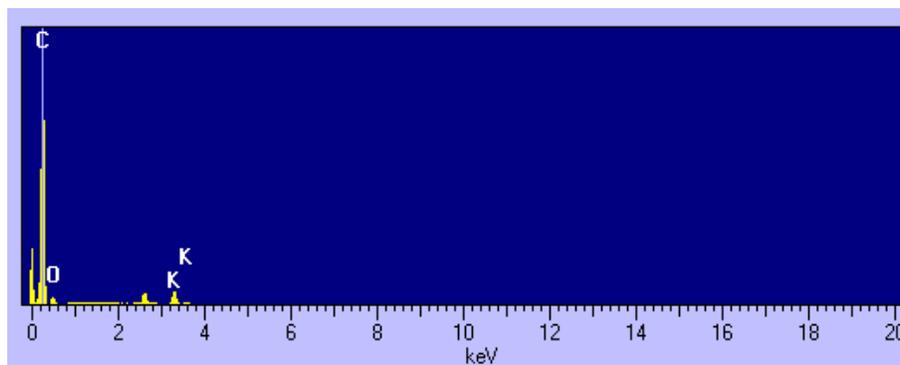


Figura 4.35 Espectro EDS de $[FtCoCN]_n$ con sal de potasio de 2,6-dihidroxiantraquinona

Los resultados anteriores parecen indicar que sólo depositó la sal de potasio de la 2,6-dihidroxiantraquinona, resultado bastante probable ya que estudios anteriores revelaron que esta sal es uno de los compuestos que formaron depósito al estudiarse individualmente y con perclorato de litio. Además, una diferencia importante entre las imágenes de MFA y de MEB es la magnitud de los agregados en ambos casos. Es importante mencionar que por MFA, los cúmulos encontrados miden sólo unas décimas de micras, mientras que los cristales vistos con MEB tienen tamaños mayores a 10 micras en su mayoría. Con estos resultados se puede inferir que la sal de potasio cristalizó en la celda del microscopio no dando oportunidad a que la voltametría indujera una reacción con el ftalocianinato, ya que no hubo depósito en muchas regiones de la superficie del electrodo.



4.12 RESULTADOS DE LA COMBINACIÓN DE $[FtCoCN]_n$ CON 2,6-DIAMINOANTRAQUINONA.

La voltametría en este experimento (Figura 4.36), parece mostrar que se está llevando a cabo una reacción reversible en la cual lo que se reduce se vuelve a oxidar y por lo tanto, nada se deposita sobre la superficie. Esto se observa debido a que los picos permanecen constantes sin desplazamientos durante el transcurso de la voltametría.

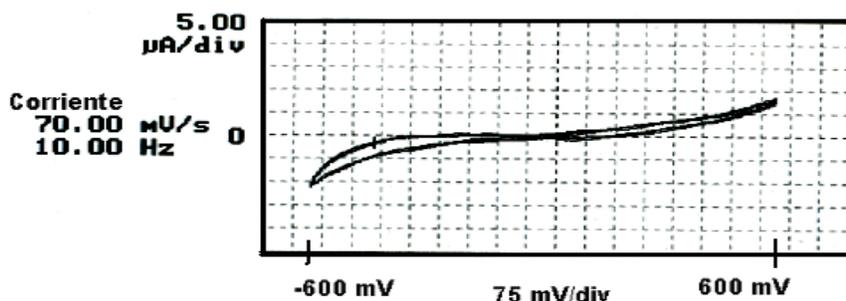


Figura 4.36 Voltamperograma para $[FtCoCN]_n$ con 2,6-diaminoantraquinona

Por medio de las imágenes obtenidas en el microscopio de fuerza atómica (Figura 4.37), es posible observar que la superficie se mantiene sin cambios significativos que indiquen la formación de un electrodepósito de material. Para seguir con la tendencia de imágenes a un mismo número de ciclos, se muestran el HOPG limpio y la superficie después de 5 y 20 ciclos. Los valores de rugosidad de estas imágenes fueron 5.63, 5.91 y 5.93 nm, respectivamente. Estos valores, confirman la ausencia de material sobre la superficie del electrodo de grafito, pues estos valores nos indican que la topografía de dicha superficie permanece invariante.

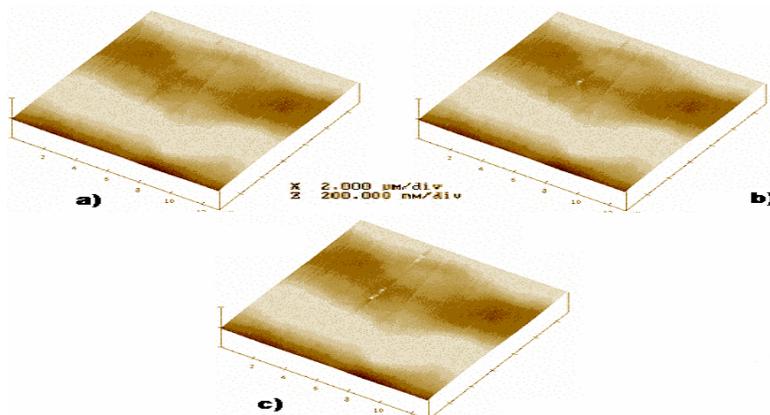


Figura 4.37 Imágenes MFA de $[FtCoCN]_n$ con 2,6-diaminoantraquinona, después de: a) \emptyset (HOPG), b) de 5 ciclos y c) de 20 ciclos.



El estudio por MEB y EDS no reveló la presencia de material sobre la superficie, por lo cual, no se tienen imágenes de MEB ni espectro EDS.

Estos resultados indican que al igual que con el ftalocianinatofierro(III), la 2,6-diaminoantraquinona no reacciona con el ftalocianinatocobalto(III) y por consiguiente no se forma material sobre la superficie del electrodo de grafito (HOPG).

4.13 ANÁLISIS GENERAL

Para el caso, de la combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III) ó ($[FtFeCN]_n$), con la 1,8-dihidroxiantraquinona, se observó a través de las imágenes de MFA la formación de material sobre la superficie del electrodo de grafito, que es corroborado con el voltamperograma obtenido el cual muestra una reacción de tipo irreversible implicando la formación de material. Este material, que también fue localizado usando el microscopio electrónico de barrido, mostró tener los elementos característicos de las moléculas de partida. Todo esto, lleva a la conclusión de que los compuestos de partida reaccionaron electroquímicamente para depositar un material sobre la superficie del electrodo. Cabe señalar, que por las características estructurales de los compuestos de partida, el material electrodepositado tiene grandes probabilidades de ser del tipo material molecular, sin embargo, se necesitaría otro tipo de estudios para verificar lo anterior.

La combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III) con la sal doble de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona, mostró la formación de un material que presenta los elementos característicos de cada especie y pareciera tener algunas características especiales, pues como se pudo observar en la imagen de las voltametrías, este material permitía un ligero incremento en la respuesta en corriente del sistema, conforme se incrementaba el número de ciclos de voltametría. Este cambio en la respuesta en corriente y posiblemente en la conductividad del material, se puede deber a la presencia de potasio dentro del material, ya que es ésta la única diferencia entre el material formado y el anterior.

Por otro lado, la combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III) con la 2,6-dihidroxiantraquinona, generó un material que contiene los elementos característicos de los compuestos de partida. Este material se formó en menor cantidad y más lentamente



que los anteriores. Esto último puede deberse a la posición de los grupos hidroxilo de la molécula orgánica (2,6), pues esta es la única diferencia apreciable con su compuesto análogo el 1,8-dihidroxiantraquinona. Aquí, la posición de estos grupos puede influir, ya que en las posiciones 1,8 los grupos hidroxilo están en posiciones paralelas permitiendo que la sustitución esperada del grupo ciano por la molécula orgánica sea más factible, a diferencia de la posición 2,6, en la cual estos grupos están en posiciones opuestas.

La combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III) con la sal doble de potasio de la 2,6-dihidroxiantraquinona también generó un material que presenta los elementos propios de los compuestos de partida. En este caso, la presencia de potasio en la especie orgánica no generó un incremento en la respuesta en corriente del sistema, tal como fue el caso de su análogo la sal de potasio del 1,8, sin embargo, al parecer la presencia de este elemento que sustituyó al hidrógeno de la 2,6-dihidroxiantraquinona, generó un mayor depósito de material que el que se tuvo con la especie antes mencionada.

En el caso de la combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III) con la 2,6-diaminoantraquinona, se pudo observar que estas moléculas no fueron capaces de combinarse y reaccionar para formar un material electrodepositado. Lo anterior, puede deberse a la presencia del grupo amino en la molécula orgánica, que es en realidad lo único que la diferencia de su análogo, la 2,6-dihidroxiantraquinona, especie que sí logró depositar material. Esto se debe posiblemente a que el grupo amino además de que contiene un protón más que el grupo hidroxilo, tiene sólo un par de electrones libre a diferencia del segundo que tiene dos pares de electrones libres en el oxígeno, con lo cual el grupo amino está más impedido estéricamente y es electrónicamente menos activo.

La combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III) ó ($[\text{FtCoCN}]_n$), con la 1,8-dihidroxiantraquinona, generó resultados que muestran la formación de un material sobre la superficie de grafito, el cual contiene los elementos característicos de cada especie, lo que indica que los compuestos de partida sí lograron reaccionar y combinarse para formar un nuevo material. En este caso, la presencia del cobalto en el centro del ftalocianinato, parece haber provocado que el material se depositara de manera más rápida en comparación con el ftalocianinato análogo que contiene hierro como átomo metálico central, al combinarse con la misma especie orgánica.



La combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III) con la sal doble de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona, generó la formación de un material, que sin embargo, al ser analizado por EDS no mostró la presencia del oxígeno característico de la molécula orgánica, aunque sí se encontró la presencia de cobalto y potasio en el material depositado, además de cloro. Esto parece indicar que el ftalocianinato depositó sin reaccionar sobre el grafito junto con cloruro de potasio proveniente de cloro y potasio contaminante, pues aunque pudiera ser posible, es muy poco probable que el ftalocianinato reaccionara con el cloro y potasio contaminante formando alguna especie de sal y aun menos probable que hubiese reaccionado solamente con el potasio de la sal orgánica tomando sólo este elemento de dicha sal.

La combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III) con la 2,6-dihidroxiantraquinona, generó un depósito sobre la superficie de grafito que contenía los elementos propios de las especies iniciales. En este caso, la diferencia en las posiciones de los grupos hidroxilo con respecto a la especie orgánica análoga 1,8, no parece haber tenido resultados o cambios realmente apreciables, excepto en la morfología de los cristales formados. Por otro lado, en comparación con el ftalocianinato análogo de hierro, la combinación con la misma especie orgánica (2,6-dihidroxiantraquinona), parece haber generado una mayor cantidad de material depositado para el caso del ftalocianinato que contiene cobalto.

Por su parte, la combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III) con la sal doble de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona, depositó un material sobre la superficie que al ser analizado resultó ser sólo la especie orgánica 2,6-dihidroxiantraquinona. Esto pudo deberse a que esta especie mostró tener la capacidad para electrodepositarse individualmente y posiblemente no tuvo afinidad con el ftalocianinatocobalto(III), pues con la especie análoga de hierro sí formó un electrodepósito.

Finalmente, la combinación del (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III) con la 2,6-diaminoantraquinona, no logró la formación de material alguno. Una vez más, esto parece indicar, que el grupo amino presente en la molécula orgánica, impide la reacción de ambas especies, pues tampoco logró electrodepositarse material al combinarse con el ftalocianinatohierro(III).



CONCLUSIONES

Con el desarrollo del presente trabajo, se cubrieron los objetivos planteados al inicio del proyecto desarrollado y con base en los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

El (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III) ó $[\text{FtFeCN}]_n$, funcionó mejor con respecto a su análogo de cobalto en la formación de materiales moleculares, ya que éste logró electrodepositar cuatro nuevos materiales moleculares mientras que con el (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III) ó $[\text{FtCoCN}]_n$, sólo se obtuvieron dos nuevos materiales moleculares.

La 1,8-dihidroxiantraquinona logró mejores resultados que la 2,6-dihidroxiantraquinona, pues aunque la segunda también formó depósitos con los dos ftalocianinatos, estos depósitos fueron en menor cantidad y se formaron más lentamente que con respecto a la primera. Esto debe ser posiblemente debido a que la 1,8-dihidroxiantraquinona tiene los grupos hidroxilo en posiciones paralelas a diferencia de la 2,6 que tiene estos grupos en posiciones opuestas, lo que permite a la 1,8 mayor probabilidad y oportunidad de coordinación con el elemento metálico de la ftalocianina.

En cuanto a la sal de potasio del 2,6-dihidroxiantraquinona, se puede concluir que funcionó mejor que su análoga, la sal de potasio del 1,8-dihidroxiantraquinona, pues la primera logró un depósito mucho mayor con el (μ -ciano)(ftalocianinato)hierro(III), aunque cabe señalar que ninguna de estas sales formó material molecular con el (μ -ciano)(ftalocianinato)cobalto(III). Esto nos indica que la presencia del ión potasio en lugar del protón del hidrógeno, tiene una mayor influencia que la posición en que se encuentran éstos, aunque también esta presencia de potasio en el compuesto orgánico parece impedir una afinidad de este compuesto con el cobalto presente en el ftalocianinato.

Tanto la 1,8-dihidroxiantraquinona como la 2,6-dihidroxiantraquinona funcionaron mejor que sus respectivas sales de potasio, ya que las dos primeras lograron en todos los casos la formación de un nuevo material molecular a diferencia de sus sales que no formaron material o formaron muy poco, con la única excepción de la sal de potasio de la 2,6-



dihidroxiانtraquinona, que formó un muy buen depósito al combinarse con el (μ -ciano) (ftalocianinato)ferro(III).

Otro aspecto importante a resaltar, fue que la especie 2,6-diaminoانtraquinona no tuvo la capacidad de reaccionar electroquímicamente con ninguna de las dos especies de ftalocianinas estudiadas y por lo tanto no formó material molecular con ninguna de ellas.

Los resultados obtenidos al utilizar el microscopio de fuerza atómica para la electrosíntesis de materiales moleculares, muestran que esta novedosa técnica permite formar y caracterizar nuevos materiales en tiempos relativamente muy cortos (comparados con los de electrosíntesis tradicional) empleando cantidades muy pequeñas de los compuestos a reaccionar, lo que permite hacer tantas combinaciones como sean necesarias para encontrar las condiciones óptimas de formación que posteriormente pudieran extrapolarse a celdas de uso convencional. Además, nos muestra desde sus inicios el proceso de crecimiento de las películas depositadas a nivel submicrométrico, así como la textura final de la película formada. Cabe señalar, que el poder controlar estas últimas características puede llegar a ser un factor determinante en las aplicaciones de los materiales formados ya que muchas de sus propiedades eléctricas y/o electrónicas dependerán además, de la homogeneidad y uniformidad de las películas en cuestión. Esta técnica, junto con otras complementarias como son MEB y el análisis EDS, permiten conocer si cierto tipo de compuestos químicos pueden llegar a combinarse o no para formar nuevos materiales moleculares.

Una desventaja de electrodepositar materiales moleculares por medio del MFA, es que se obtienen cantidades microscópicas de producto lo cual impide realizar cierto tipo de estudios que requieren una cantidad mucho mayor de material, lo cual sin embargo, no demerita la utilidad de esta técnica para los efectos de estudio que en un inicio fueron planteados y que es precisamente un estudio a nivel microscópico.



TRABAJOS A FUTURO

La síntesis y estudio de los materiales moleculares, tiene aún un amplio sendero por recorrer. El estudio de este tipo de materiales es muy vasto y aunque ya se tienen algunos años intentando encontrar la forma de sintetizar materiales moleculares con las características estructurales y propiedades eléctricas específicas, esto está todavía lejos de conseguirse.

En cuanto a la electrosíntesis de este tipo de materiales por medio del microscopio de fuerza atómica, quedan por estudiar muchos aspectos todavía, por ejemplo, encontrar la forma de obtener voltametrías con rangos de potencial suficiente que permitan realizar un estudio completo del comportamiento redox de los compuestos estudiados. Por otro lado, encontrar una forma de emplear la celda electroquímica del MFA con cierto tipo de disolventes que hasta el momento son demasiado agresivos o volátiles para poder ser utilizados en esta celda. Además, buscar la manera de poder electrodepositar materiales moleculares en mayor cantidad, esto con la finalidad de poder llegar a utilizar técnicas complementarias como UV, IR y difracción de rayos X, que proporcionen más información sobre el material que se electrodeposita sobre la superficie del electrodo de grafito.

Los resultados obtenidos al utilizar el microscopio de fuerza atómica para la electrosíntesis de materiales moleculares, indican que se tiene en esta técnica una gran herramienta para intentar facilitar y resolver las incógnitas que surgen día con día en el campo de investigación de nuevos materiales y más específicamente, materiales moleculares conductores y semiconductores, para que en un determinado momento se puedan utilizar los resultados obtenidos y llevarlos a un campo de estudio de un mayor nivel como la producción de este tipo de materiales a una escala industrial.



BIBLIOGRAFÍA

1. Mc Coy H. N., Moore W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, 33, 273.
2. Rovira C., Conductores y Superconductores moleculares, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC), **1999**.
3. Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V. J., Perlstein J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.
4. Garin J., Tetratriafulvalenos: Diseño molecular y control de propiedades, Depto. de Química Orgánica, ICMA, Universidad de Zaragoza (CSIC), **1999**.
5. a) Bechgaard K., Jacobsen C. S., Mortensen K., Pedersen M. J., Thorup N., *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1919. b) Bechgaard K., Carneiro, Rasmussen F. G., Olsen K., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440.
6. Gómez C. J., Medida de las Propiedades Electricas, Magnéticas y Ópticas en Conductores Moleculares, Depto. de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, **1999**.
7. Saito G., Ferraris J. P., *Buil. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 26, 2141.
8. Gerbeleu N. V., Arion V. B., Burgess J., en "Template Synthesis of Macrocyclic Compounds", ed. Wiley-VCH, p. 170.
9. Dirk C. W., Schoch K. F., y Marks T. J., en "Conductive Polymers" (R. B. Seymouyr, ed.), Plenum, New York, **1981**, p 209.
10. Marks T. J. y Kalina D. W., en "Extended Linear Chain Compounds", Vol. 1 (J. S. Miller, ed.), Plenum, New York, **1982**, p 197.
11. Leznoff C. C., Lever A. B. P., "Phthalocyanines, Properties and Applications", Eds., VCH Publishers, New York, vol. 1 **1989**, vol. 2 **1993**, vol. 3 **1993**, vol. 4 **1996**.
12. McKeown N. B., "Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press, Cambridge **1998**.
13. Nalwa H. S., Kadish K., Wöhrle D., Prakash G. K. S., "Journal of Porphyrins and Phthalocyanines", Eds., John Wiley & Sons.
14. Inabe T., Marks T. J., Burton R. L., Lyding J. W., McCarthy W. J., Kannewurf C. R., Reisner G. M., Herbestein R. H., *Solid State Commun.*, 54, 501, **1985**.
15. Marks T. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 857.



16. Inabe T., Maruyama Y., Multi-Dimensional Stacking Structures in Phthalocyanine-Based Electrical Conductors, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, Vol 63, No. 8, 2273-2280.
17. Naito T., Inabe T., Akutagawa T., Nakamura M., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(7), 1567-1570.
18. Matsuda M., Naito T., Inabe T., Hanasaki N., Otsuka T., Narymbetov B., A one dimensional macrocyclic π -ligand conductor carrying a magnetic center. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 631-636.
19. Wöhrle D., Phthalocyanines in Macromolecular Phases- Methods of Synthesis and Properties of the Materials, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 68-97.
20. Wöhrle D., *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 50, 45.
21. Hanack M., Lang M., *Adv. Mater.* **1994**, 6, 819. b) Hanack M., Lang M., *Chemtracts – Org. Chem.* **1995**, 8, 131.
22. Schultz H., Lehmann H., Rein M., Hanack M., “Structure and Bonding” **1991**, 74, 41.
23. Hanack M., en “Handbook of Conducting Polymers, Ed. Marcel Dekker, New York **1986**, p. 136.
24. Dirk C. W., Mintz E. A., Schoch K. F., Marks T. J., “Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science”, C. E. Carraher, J. E. Sheats, C. U. Pittman, Eds. Marcel Dekker, New York **1986**, p. 275.
25. Reiger P. H., “Electrochemistry”, Prentice-Hall International, Englewood Cliffs, **1995**.
26. Kissinger P. T., Heineman W. R., *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702.
27. O’Connell K. M., Petersen T. A., Kelly M. J., *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 290.
28. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., “Principios de Analisis Instrumental”, 5ta ed., Ed. Mc Graw Hill, **2001**, p. 708-710.
29. Binning G., Quate C. F., Gerber C., *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 930.
30. Newman A., *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 267A.
31. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, 3^a ed., San Diego, Academic Press, **1990**.
32. Goldstein y col., “Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis”, New York, Plenum Press, **1981**.
33. Newbury D. E. y col., *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 1159A, 1245A.