

Electrosíntesis y caracterización de materiales moleculares formados a partir del donador orgánico 2,6 diamino-antraquinona y el aceptor inorgánico $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$

María Elena Sánchez V.
Olga Prado de la Paz
Iván Campos S.

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey,
Campus Ciudad de México.
Calle del Puente 222, Col. Ejidos de Huipulco,
CP. 14380, México, DF.
MÉXICO

Tel. (+52-55) 5483 2199, fax: (+52-55) 5483 2163

email: mesv@itesm.mx

Recibido el 10 de septiembre de 2004; aceptado el 23 de mayo de 2005.

1. Resumen

El presente trabajo se refiere a la síntesis y caracterización de materiales moleculares derivados de la 2,6 diamino-antraquinona y generados a partir de electrosíntesis, utilizando sistemas conformados por celdas de electro-cristalización con electrodos de platino empleados como ánodo y cátodo. La electrosíntesis del material se llevó a cabo mediante una reacción de óxido-reducción generada por el paso de corriente eléctrica a través de la celda. El proceso redox efectuado, ocurrió mediante un intercambio electrónico entre una especie dadora y su correspondiente especie aceptora. La posibilidad de síntesis de los materiales a partir de los donadores y aceptores utilizados fue analizada con voltametría cíclica; mientras que los materiales fueron caracterizados mediante *espectrometría infrarroja* (IR), por *microscopía electrónica de barrido* (MEB) y *espectroscopía de energía dispersiva* (EDS).

2. Abstract

This work refers to synthesis and characterization of Molecular Materials derivated from 2,6 diaminoantraquinone and generated by electrosynthesis using systems formed by electrocrystallization cells with platinum electrodes as anode and cathode. The electrosynthesis of the material was made by an oxidation-reduction reaction generated by the electronic exchange between a donor and an acceptor species. The possibility of the syntheses using donors and acceptors was analyzed with cyclic voltametry; while the materials were characterized with IR Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Microscopy (EDS).

Palabras clave: materiales moleculares, electrosíntesis, voltametría cíclica.

3. Introducción

En los últimos 20 años la investigación de conductores orgánicos se ha convertido en uno de los campos más activos de la ciencia e ingeniería de materiales. Los compuestos orgánicos que han sido considerados tradicionalmente como materiales aislantes, actualmente se ha demostrado que presentan propiedades eléctricas y que son capaces de no sólo conducir la electricidad como los metales, sino también de ser superconductores. El primer compuesto orgánico en el que se observaron indicios de conductividad fue el bromuro de perileno con conductividad de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ reportado por Akamatu [1] en 1954. Actualmente existen numerosos materiales orgánicos tanto poliméricos como moleculares. Históricamente se marcan dos etapas de relevancia en el estudio de este tipo de materiales, una en 1973 con la síntesis del primer complejo de transferencia de carga; el tetratiofulvalenotetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ) [2,3], formado por el tetratiofulvaleno (TTF) y el aceptor electrónico tetracianoquinodimetano (TCNQ). Dicho complejo (TTF)(TCNQ) mostró un comportamiento

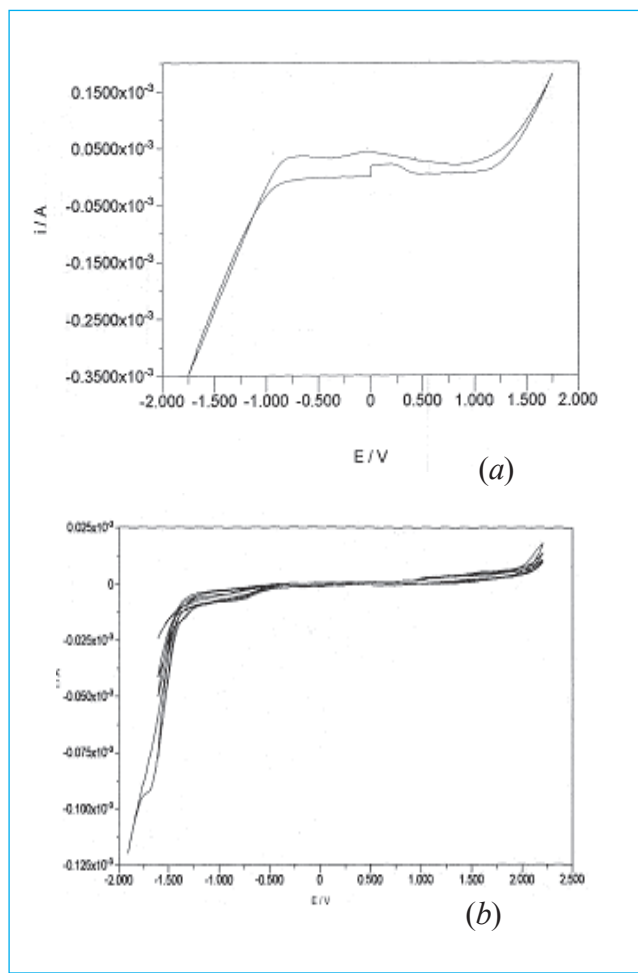


Fig.1. Voltametría cíclica del (a) 2,6 diamino-antraquinona y (b) $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

metálico convirtiéndolo en el primer conductor orgánico conocido; es en este momento que la actividad en el campo de los conductores moleculares se incrementó, lográndose en 1980 la preparación del primer superconductor orgánico a partir del tetramiltetraselenofulvaleno (TMTSF) con un anión centrosimétrico, obteniéndose el hexafluoruro de fósforo ditetramiltetraselenofulvaleno $(\text{TMTSF})_2(\text{PF}_6)$ [4]; el dimetiletilditiodiselenoditiofulvaleno (DMET) [5,6] híbrido del TMTSF y el bisetilditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF) [7]. Posteriormente, en 1981, se sintetizó el perclorato de ditetramiltetraselenofulvaleno $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)$ [8], el cual fue el primer superconductor molecular a presión ambiente [9,10]. En la actualidad se conocen más de 120 superconductores orgánicos moleculares y en la última década se han conseguido materiales con superconductividad por encima de la temperatura crítica de 12K y presión ambiental.

Los materiales moleculares (MM) denominados genéricamente como metales orgánicos o metales sintéticos, son compuestos orgánicos formados por apilamientos paralelos de moléculas superpuestas con propiedades eléctricas de conductividad y superconductividad a temperatura crítica de transición baja T_c (12 K) [10]. Estos materiales tienen la ventaja de poder modular sus propiedades físicas en las organizaciones supramoleculares mediante la modificación de su arquitectura de forma controlada; como en todo material molecular, el control de las propiedades se encuentra soportado en la posibilidad de diseño de las moléculas a voluntad, especialmente los dadores orgánicos [11].

El presente trabajo se refiere a la formación de MM sintetizados a partir de 2,6 diamino-antraquinona, por medio de sistemas de electrosíntesis que implican una difusión lenta entre especiesceptoras y dadoras electrónicas, teniendo como resultado, complejos de transferencia de carga denominados MM, los cuales poseen inusuales propiedades de transferencia de carga. La caracterización de los materiales sintetizados fue realizada a partir de la voltametría cíclica, utilizada para determinar la capacidad oxidante o reductora de los compuestos precursores que posteriormente se emplearían para la síntesis de los MM, la espectroscopia infrarroja para determinar los tipos de enlaces presentes en los materiales, el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) que ayudó a determinar la morfología del material formado y el análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), donde se muestran cualitativamente los elementos que conforman los enlaces presentes en el nuevo material.

4. Desarrollo experimental

En los últimos 30 años, el uso de la electroquímica como una herramienta en la síntesis de materiales se ha incrementado marcadamente. En el proceso de síntesis de MM hay dos fases diferenciadas: (1) síntesis de dadores o aceptores adecuados y (2) formación del material molecular. El compuesto dador empleado para el presente estudio fue la 2,6 diamino-antraquinona ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) y el compuesto aceptor electrónico utilizado fue el ferrato III pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Para llevar a cabo la síntesis de MM fue necesario previamente caracterizar los compuestos precursores, principalmente a partir de voltametría cíclica, utilizando una solución del compuesto de partida en una concentración 0.1M de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$) como electrolito soporte. La voltametría fue realizada utilizando tres electrodos: el electrodo de trabajo (platino), el electrodo de referencia (plata) y un contraelectrodo (platino). La voltametría de la 2,6 diamino-antraquinona se llevó a cabo utilizando como disolvente 1,1,2-tricloroetano. Para preparar la solución 0.1 M de 2,6 diamino-

Tabla 1. Parámetros de operación para celdas de electrosíntesis.

Compartimiento anódico	Compartimiento catódico	Disolvente	Temperatura	Corriente inicial	Corriente final
2,6 diamino-antraquinona	(PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	1,1,2-tricloroetano	50°C	0.3 μA	0.3 μA
2,6 diamino-antraquinona	(PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	1,1,2-tricloroetano	50°C	0.1 μA	0.1 μA
2,6 diamino-antraquinona	(PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	1,1,2-tricloroetano	25°C	0.3 μA	0.3 μA
2,6 diamino-antraquinona	(PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	1,1,2-tricloroetano	25°C	0.1 μA	0.1 μA

antraquinona (1 mol = 238.25 g) se adicionó 0.238 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente. La voltametría del compuesto aceptor se llevó a cabo utilizando como disolvente el 1,1,2-tricloroetano y como electrolito de soporte 0.1646 g (0.001 mol) de tetrabutamonio tetrafluoroborato en una concentración 0.1 M. La solución 0.1 M de (PPh₄)₂[Fe(CN)₅NO] se preparó adicionando 0.474 g (0.001 mol) del compuesto en 10 ml de disolvente. La figura 1 muestra las voltametrías cíclicas para los compuestos donadores y aceptores.

Los MM obtenidos fueron resultado de un proceso de electrosíntesis, el cual consiste en hacer pasar una corriente controlada, en el rango de μA, por una celda electroquímica a temperatura constante. Dentro de la celda se genera el material que es depositado en el ánodo de la celda electroquímica. En la tabla 1 se presentan los parámetros de operación para cada celda de material molecular sintetizado.

Para la caracterización de los MM obtenidos, se emplearon las técnicas de espectrofotometría de infrarrojo (IR), con un espectrofotómetro IR marca *Bruker* modelo *Tensor 27*, empleando pastillas de KBr para muestras sólidas. La MEB y EDS se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido *Link Analytical Pentalet* marca *Leica Cambridge*, adaptado a un sistema EDS. Las muestras de los materiales fueron montadas para su análisis sobre una película adherente de carbono, se utilizó un voltaje de 20 kV y una distancia focal de 25 mm.

4.1 Resultados y discusión

De acuerdo con G. Saito y J. Ferraris [12], los MM que tienen posibilidad de ser sintetizados y además presentar un comportamiento metálico, son aquellos formados por dadores y aceptores en donde se cumple que $-0.02 \text{ V} < \Delta E_{redox} < 0.34 \text{ V}$.

Tabla 2. Potenciales de oxidación y reducción de compuestos de partida.

Compuestos de partida	Potencial de oxidación	Potencial de reducción
2,6 diamino-antraquinona	-0.15 V	0.350 V
(PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	-	-1.75 V

A partir de las mediciones de voltametría cíclica se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 2.

Se observa la buena capacidad donante que presenta la amina, aunque también tiene la posibilidad de comportarse como aceptor electrónico. Por otro lado, para la especie (PPh₄)₂[Fe(CN)₅NO] no se esperan potenciales de oxidación, sino potenciales de reducción, lo cual es indicativo de su capacidad para aceptar electrones. A partir de los potenciales prácticos obtenidos, la diferencia de potencial ($\Delta E_{redox} = |E_A| - |E_D|$) es -1.60 V para el material sintetizado. Basados en la regla de Saito y Ferraris [12], la combinación de compuestos dador y aceptor no tiene probabilidades de éxito para la formación de material, y sin embargo las celdas electroquímicas generaron MM cuyos resultados de espectroscopia IR indican los valores de banda característicos de los grupos funcionales que forman parte de la especie donadora así como de la aceptora (tabla 3).

Tabla 3. Espectroscopia de IR para materiales moleculares sintetizados y sus precursores.

(PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	2,6 diamino-antraquinona	2,6 diamino-antraquinona + (PPh ₄) ₂ [Fe(CN) ₅ NO]
2206.50 cm ⁻¹	3324.95 cm ⁻¹	3331.41 cm ⁻¹
1620.07 cm ⁻¹	1656.51 cm ⁻¹	1656.99 cm ⁻¹
1435.73 cm ⁻¹	1565.00 cm ⁻¹	1565.00 cm ⁻¹
	1625.00 cm ⁻¹	1628.14 cm ⁻¹
	1570.72 cm ⁻¹	1571.44 cm ⁻¹
	844.93 cm ⁻¹	845.61 cm ⁻¹
	672.47 cm ⁻¹	672.97 cm ⁻¹
		2200.00 cm ⁻¹
		1628.00 cm ⁻¹

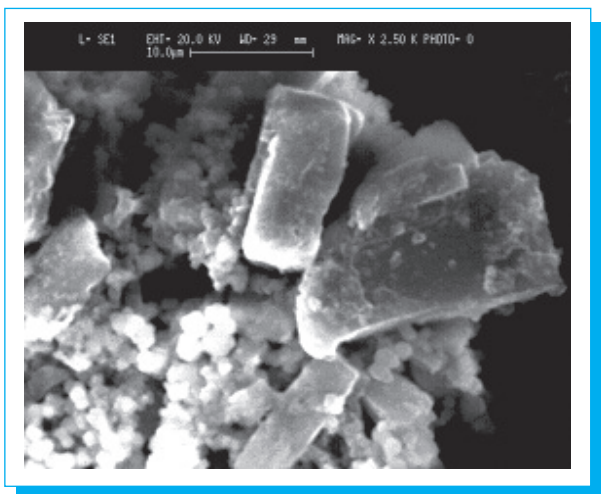


Fig. 2. Microfotografía del material a 2500x.

Las bandas de absorción presentes en la 2,6 diamino-antraquinona son: el grupo amina ($=NH$) en 3324.95 cm^{-1} ; el alargamiento ($C=O$) característico de las quinonas en 1656.51 cm^{-1} ; el grupo amino ($-NH_2$) presente en 1565 cm^{-1} ; el anillo aromático que se encuentra caracterizado por las señales en 1570.72 y 1625 cm^{-1} ; dos hidrógenos adyacentes en el patrón de sustitución del anillo bencénico (*para* sustituido) presentan su señal en 844.93 cm^{-1} y finalmente la banda de absorción del ($C=C$) que caracteriza la estructura interna de la 2,6 diamino-antraquinona se encuentra en 672.47 cm^{-1} . Las bandas de absorción para el compuesto $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ son: el grupo ciano ($C=N$) en 2206.5 cm^{-1} ; el grupo nitro ($N=O$) presenta su banda de absorción en 1620.07 cm^{-1} y finalmente, la banda de absorción del ($P-Ph$) se encuentra en 1435.73 cm^{-1} . El material final de acuerdo con la espectroscopia IR, presenta enlaces característicos de ambos compuestos de partida, resultado de la reacción entre la especie donadora y la especie aceptora, a pesar de que la diferencia de potencial resultado de las voltametrías cíclicas realizadas, indica la poca probabilidad de formación de un material molecular con propiedades metálicas o conductoras. Para el caso de este material, formado a partir de la especie aceptora $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ la presencia de los grupos $C=N$ y $N=O$, además de los correspondientes a la especie donadora empleada, son indispensables para suponer que en realidad se formó el nuevo material. Por otro lado, no sólo la presencia de los valores de banda de los grupos funcionales característicos de las especies iniciales conduce a la presunción de una posible reacción, sino también la ausencia de la banda en 1435.73 cm^{-1} correspondiente al grupo $P-Ph$. Lo anterior se debe a que este grupo se encuentra en la parte catiónica de la especie aceptora, y en caso de

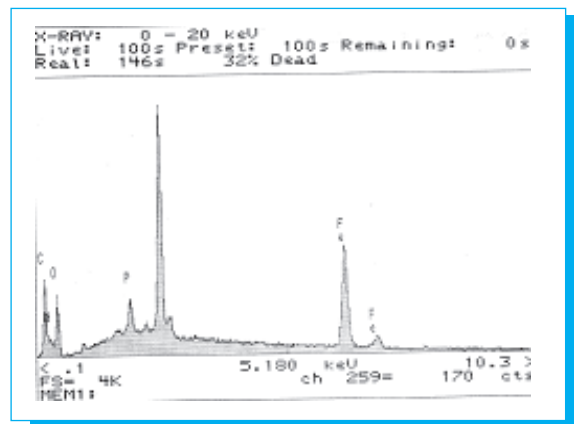


Fig. 3. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva para el material sintetizado.

reacción entre especies donadora y aceptora, este grupo es desplazado.

Con el fin de complementar la información sobre los MM sintetizados se realizó EDS y MEB, en donde a partir de la primera, es posible determinar la composición del material, eliminándose la posibilidad de tener una mezcla de reactivos sin reaccionar. Por otro lado, la MEB muestra claramente la morfología de dicho material. En la figura 2 se muestra la microfotografía del material sintetizado en donde se observa un material aglomerado con bordes regulares de morfología cúbica con superficie rugosa, en algunos puntos se observan estructuras de forma rectangular.

En este material se realizó el análisis de EDS teniendo como resultado en su composición: nitrógeno (N), oxígeno (O) y fierro (Fe). Estos elementos conforman los grupos funcionales resultado del análisis de IR (figura 3). Después de realizar el análisis en toda la superficie del material se encontró una distribución homogénea, lo cual indica que la muestra corresponde al material obtenido por la condensación en una sola fase de ambas moléculas iniciales.

A partir de la información proporcionada por MEB y EDS y aunado a lo observado en la espectroscopia IR, se establece la formación de un material cuya diferencia de potencial no se encuentra en el rango $-0.02\text{ V} < \Delta E_{redox} < 0.34\text{ V}$. Sin embargo, a partir de la voltametría cíclica también fue posible conocer si la electroafinidad en el aceptor fue lo suficientemente alta y la energía de ionización en el dador fue lo suficientemente baja; lo anterior se confirmó ya que se generaron iones radicales que posteriormente fueron lo suficientemente estables para generar material. Aplicar los criterios en la elección del par

dador-aceptor [13] cuando se requiere sintetizar un nuevo material molecular, puede llegar a dar una cierta garantía de éxito, pero en ningún caso total. Si los potenciales del dador y el aceptor son los correctos, se podrá formar un nuevo material con características de complejo de transferencia de carga, pero el control y la disposición de las moléculas durante el proceso de electrosíntesis, es mucho más difícil y depende de una gran cantidad de factores que van desde la cantidad de corriente suministrada y temperatura de trabajo, hasta el nivel de orbitales moleculares y traslape en los compuestos a reaccionar.

6. Conclusiones

La obtención de MM depende directamente de la capacidad redox de las moléculas empleadas para la síntesis; sin embargo, tener moléculas que cumplan los requerimientos electrónicos no significa que en todos los casos se vaya a sintetizar un material molecular.

La caracterización de un material molecular está limitada por dos factores: el primero es la escasa cantidad de material obtenido en el ánodo de la celda de electrosíntesis y el segundo factor, es la morfología que presenta dicho material, siendo generalmente amorfa y no como estructura cristalina que pudiera ser caracterizada posteriormente por técnicas tales como la difracción de rayos X en monocristal.

Se sintetizó electroquímicamente un material molecular a partir de 2,6 diamino-antraquinona y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Este material presenta posibilidades de comportarse como un conductor eléctrico, lo anterior debido al tipo de compuesto de transferencia de carga al que corresponde.

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo gracias al apoyo de CONACYT al proyecto J 36715 U con título *Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades en materiales moleculares. La*

electrosíntesis y su aplicación en el diseño de materiales moleculares.

7. Referencias

- [1] Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. *Nature*, V. 173, p.168, 1954.
- [2] Coleman, L.B.; Cohen, M.J.; Sandman, D.J.; Yamagishi, F.G.; Garito, A.F.; Heeger, A.J. *Solid State Commun.*, V. 12, p.1125, 1973.
- [3] Ferraris, J.; Cowan, D.O.; Walatka, V.; Perlstein, J.H. *J. Am.Chem.Soc.*, V. 95, p.948, 1973.
- [4] Jerome, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. *J.Physique Lett.*, V.41, p.L95, 1980.
- [5] Papavassiliou, G.C.; Mousdis, G.A.; Zambounis, J.S.; Terzis, A.; Hountas, A.; Hilti, B.; Mayer, C.W.; Pfeiffer, J. *Synth. Met.*, V. 27, p.B379, 1988.
- [6] Kini, A.M.; Beno, M.A.; Son, D.; Wang, H.H.; Carlson, K.D.; Porter, L.C.; Welp, U.; Vogt, B.A.; Williams, J.M.; Jung, M.; Evain, M.H. *Solid State Commun.*, V.69, p.503, 1989.
- [7] Montgomery, L.K. "Chemical Synthesis and Crystal Growth Techniques". In: *Organic Conductors-Fundamentals and Applications*" J.-P. Farges: M.Dekker, NY, pp. 115-145, 1994.
- [8] Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Olsen, M.; Rasmussen, F.B.; Jacobsen, C.S. *Phys. Rev.Lett.*, V.46, p.852, 1981.
- [9] Gómez García, C.J. *Medidas de las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas en conductores moleculares*. Depto. de Química Inorgánica, Univ. De Valencia. Dr. Moliner, 46100 Burjasot (Valencia).
- [10] Lang, M.; Müller, J. *Organic Superconductors*. Springer Berlin. Feb. 2003.
- [11] Rivas Angulo, C. *Conductores y Superconductores Moleculares*. Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona (CSIC) Campus Universitario. 08193 Bellaterra.
- [12] Saito, G.; Kagoshima, S. *The Physics and Chemistry of Organic Superconductor*, Springer-Verlag. Bedin, Heidelberg, 1990.
- [13] Farges J.P. *Organic Conductor. Fundamental and Applications*, USA. Marcel Dekker, Inc. 1994.

ESIME Zacatenco

La Coordinación del Piso de Pruebas para Transformadores de los Laboratorios Pesados II de Ingeniería Eléctrica cuenta con pruebas acreditadas que se encuentran al servicio de la industria nacional.