Síntesis de materiales moleculares a partir de donadores electrónicos orgánicos y aceptores electrónicos inorgánicos.

A. Cázares Sánchez*, M. E. Sánchez Vergara, J. Chavez Carvayar***, B. Frontana Uribe****, C. Álvarez Toledano****.**

[*]Universidad La Salle. Benjamín Franklin No. 47 C.P. 06140 México, D.F.
[**] Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Ciudad de México, Calle del Puente 222, Col. Ejidos de Huipulco, 14380, México D.F. E-mail: mesv@itesm.mx, Tel: (+52-55) 483-21-99, Fax: (+52-55) 483-21-63.
[***] Instituto de Investig. en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, Coyoacán, 04510, México D. F.
[****] Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D. F.

(Recibido el 10 de Octubre del 2003, aceptado el 1 de Noviembre del 2003)

Resumen.

Los materiales moleculares están formados por un donador electrónico y un aceptor electrónico condensados en una fase. La síntesis de nuevos materiales moleculares se puede realizar por electrosíntesis o por síntesis química convencional. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de nuevos materiales moleculares por electrosíntesis a partir de los donadores electrónicos orgánicos: BETS y BEDT; y aceptores electrónicos inorgánicos de fierro y cobalto. 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) y por microscopio electrónico de barrido (MEB).

Palabras claves: Donador electrónico, aceptor electrónico, electrosíntesis, material molecular.

1. Introducción.

Desde hace 25 años se ha comenzado con el estudio de los materiales moleculares con comportamiento eléctrico que puede llegar a ser de conductor, superconductor, semiconductor o aislante. En 1972 se reportó que la sal clorada de tetrahidrofulvaleno (TTF), era un conductor [1] (figura 1), posteriormente se describió a la sal de transferencia de carga TTF-TCNQ (TCNQ = tetraciano-π-quinodimetano) como el primer metal orgánico verdadero[1] al cual se le designó este nombre debido a que presentó las características de los compuestos metálicos pero en una molécula orgánica. Lo anterior llevó al estudio de nuevas especies donadoras y aceptoras relacionadas al TTF y al TCNQ[1]. En 1980 se sintetizó la primera familia de superconductores orgánicos, las llamadas sales de hexafluorofosfato de tetrametiltetrasenofulvaleno (TMTSF,3)[2] (Figura 1).

Los materiales moleculares están constituidos por unidades moleculares individualmente sintetizadas y posteriormente condensadas en una sola fase[3], en donde las propiedades finales del nuevo material

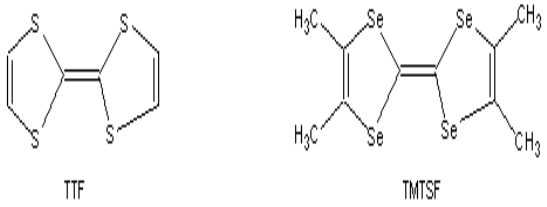

Fig. 1. TTF y TMTSF.

dependen de las propiedades de cada unidad molecular generadora. Básicamente, lo único que se necesita para sintetizar un material molecular, son dos moléculas; una que done electrones y otra que los acepte, siendo una o ambas de naturaleza orgánica, lo cual trae consigo la posibilidad de un amplio estudio. Una de las propiedades más importantes que presentan estos materiales es la conductividad eléctrica, pudiendo obtenerse conductores, semiconductores y superconductores lo cual atrae a la industria electrónica, ya que estos compuestos presentan una alternativa a los materiales convencionales empleados. Para que un material molecular presente dicha propiedad conductora debe llevar a cabo un transporte electrónico, el cual está

© 2003 – Ediciones MECANICA

sujeto a la formación de bandas de energía y a la ocupación parcial de las bandas en que se encuentra el nivel de Fermi[3], siendo de suma importancia que las bandas formadas sean lo más anchas posibles, ya que la conductividad eléctrica (σ) es directamente proporcional a la movilidad (μ) de los portadores de carga (e) y ésta a su vez es mayor, cuanto mayor sea la anchura de la banda (W)[3].

$$\sigma = n\, e^2\, \mu \qquad (1)$$

Una visión que se tiene a futuro de este tipo de materiales, es que sean capaces de presentar propiedades biológica, física, química, nuclear, entre otras, conjuntamente con las propiedades de conductividad y magnetismo que usualmente presentan los materiales moleculares [5].

2. Desarrollo experimental.

Para sintetizar los materiales moleculares se emplearon dos moléculas BETS donadoras de electrones, preparadas según lo reportado por R. Kato, *et al*[6], y BEDT, adquirida de fuentes comerciales. Como moléculas aceptoras, se utilizó $(PPh_4)_3[Co(CN)_6]$[7] y $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]\bullet 2H_2O$, adquiridos también de fuentes comerciales y sin purificación previa a su empleo. Los materiales moleculares 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 molecular 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 llevar a cabo la síntesis de materiales moleculares es necesario previamente, caracterizar los compuestos precursores, principalmente a partir de voltametría cíclica. Utilizando una solución del compuesto de partida con una concentración 0.1M de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TTA), como electrolito soporte. La voltametría fue realizada utilizando tres electrodos: electrodo de trabajo (platino), electrodo de referencia (plata) y un contraelectrodo (platino).

Por otro lado; para la caracterización de los materiales moleculares 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 microscopía electrónica de barrido (MEB) y el barrido de difracción electrónico (EDS) se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Leica Cambridge modelo Stereo-scan 440, adaptado con un sistema EDS marca Oxford-Isis. 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.

3. Resultados y discusión.

De acuerdo con G. Saito y J. Ferraris[4], los materiales moleculares que tienen posibilidad de ser sintetizados y además presentar un comportamiento metálico, son aquellos formados por dadores y aceptores en donde se cumple que $-0.02\ V < \Delta_{Eredox} < 0.34\ V$ y $0.24\ V > E1(D) > 0.53\ V$ y $-0.02\ V > E1(A) > 0.65\ V$. A partir de las mediciones de voltametría cíclica se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 2).

Tabla 1. Parámetros de operación para celdas de electrosíntesis.

Compartimiento anódico	Compartimiento catódico	Disolvente	Temperatura	Corriente inicial	Corriente final
BETS	$(PPh_4)_3[Co(CN)_6]$	1,1,2-tricloroetano	50 ºC	0.2 mA	0.2 mA
BETS	$(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$	1,1,2-tricloroetano	50 ºC	0.2 mA	0.2 mA
BEDT	$(PPh_4)_3[Co(CN)_6]$	1,1,2-tricloroetano	50 ºC	0.2 mA	0.2 mA
BEDT	$(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$	1,1,2-tricloroetano	50 ºC	0.2 mA	0.2 mA

Tabla 2. Potenciales de oxido-reducción de las moléculas empleadas para la síntesis de materiales moleculares.

Compuesto	Potencial de oxidación	Potencial de reducción
BETS	1er potencial:1.750V 2do potencial:1.00V 3er potencial:0.750V	
BEDT	1er potencial: 0.462V 2do potencial: 0.83V 3er potencial: 0.357V	
$(PPh_4)_3[Co(CN)_6]$		-1.500 V
$(PPH_4)_2[FE(CN)_5NO]\bullet 2H_2O$		-1.625 V

Los potenciales obtenidos para BETS indican una oxidación, ya que presentaron una intensidad catódica. La presencia de tres potenciales de oxidación indica que en un primer potencial la molécula es capaz de oxidarse y cuando alcanza el segundo potencial se lleva a cabo otra oxidación, es decir que, la especie oxidada es capaz de reoxidarse obteniéndose el producto cinético con un potencial de 1.00 V, el cual pasa al producto termodinámico con 0.750 V. De igual manera que para BETS, la especie donadora BEDT presenta tres potenciales los cuales son clasificados como potenciales de oxidación. De lo anterior, se observa la buena capacidad donante que presentan las especies seleccionadas como tales. Al contrario de los esperado para las especies BETS y BEDT, para las especies $(PPh_4)_3[Co(CN)_6]$ y $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]\bullet 2H_2O$ 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 diferencias de potenciales ($\Delta E_{redox} = |E_A| - |E_D|$) para cada pareja de especie donante y aceptora se obtienen de acuerdo con los resultados planteados en la Tabla 3.

Tabla 3. Diferencias de potenciales de reducción para cada material.

Material molecular	**Δe_{redox}**
BETS + $[Co(CN)_6]^{-3}$	$\Delta e_{redox\ 1} = -0.25$ v $\Delta e_{redox\ 2} = 0.50$ v $\Delta e_{redox\ 3} = 0.75$ v
BEDT + $[Co(CN)_6]^{-3}$	$\Delta e_{redox\ 1} = 1.038$ v $\Delta e_{redox\ 2} = 0.670$ v $\Delta e_{redox\ 3} = 1.143$ v
BETS + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$	$\Delta e_{redox\ 1} = -0.125$ v $\Delta e_{redox\ 2} = 0.625$ v $\Delta e_{redox\ 3} = 0.875$ v
BEDT + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$	$\Delta e_{redox\ 1} = 1.163$ v $\Delta e_{redox\ 2} = 0.795$ v $\Delta e_{redox\ 3} = 1.268$ v

Con base en los resultados obtenidos, se observa que ninguna de las ΔE_{redox} se encuentra dentro del rango sugerido por G. Saito y J. Ferraris [4] para la formación de un material molecular con propiedades metálicas o conductoras; sin embargo durante las electrosíntesis se obtuvieron cuatro materiales moleculares, 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, utilizados para la síntesis del material molecular (Tabla 4).

Tabla 4. Espectroscopia de IR para materiales moleculares sintetizados.

Material molecular	**Bandas IR**
BETS + $[Co(CN)_6]^{-3}$	2125.00 cm^{-1} (C ≡ N), 1652.5 cm^{-1} (C = C), 936.5 cm^{-1} (Se – C)
BEDT + $[Co(CN)_6]^{-3}$	1652.5 cm^{-1} (C = C), 896.75 cm^{-1} (S – C), 2128.60 cm^{-1} (C ≡ N)
BETS + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$	1652.5 cm^{-1} (C = C), 936.5 cm^{-1} (Se – C), 2128.60 cm^{-1} (C ≡ N) 1585.4 cm^{-1} corresp. al NO
BEDT + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$	1650.5 cm^{-1} (C = C), 898.75 cm^{-1} (S – C), 2128.60 cm^{-1} (C ≡ N), 1585.4 cm^{-1} (NO)

Para cada material molecular formado, y partiendo de los resultados mostrados en la Tabla 4, se observan los grupos característicos de las correspondientes especies iniciales, según el material molecular. En el caso del material molecular formado con BETS + $[Co(CN)_6]^{-3}$, la presencia de los grupos característicos Se – C y C = C de la especie donadora BETS y del grupo C ≡ N característico de la especie aceptora, indica la posible reacción oxido-reducción entre ambas especies. Los grupos S – C, C = C, característicos de la especie aceptora BEDT, y C≡N, correspondiente a la especie donadora, que presenta el material formado a partir de BEDT + $[Co(CN)_6]^{-3}$ indica, al igual que su análogo con BETS, una posible reacción. Para el caso de los materiales formados a partir de la especie aceptora $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ la presencia de los grupos C ≡ N y NO, además de los correspondientes a la especie donadora empleada en cada caso, son indispensables para suponer que en realidad se formó el nuevo material molecular. No solo 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 1438.61 cm^{-1} correspondiente al grupo P-Ph.

Lo anterior se debe a que este grupo se encuentra en la parte catiónica de las especies aceptoras empleadas y, en caso de que se produzca la reacción entre especie donadora y aceptora, este grupo es desplazado.

A partir de los resultados en IR, se observa que los materiales obtenidos son resultado de la reacción entre la especie donadora y la especie aceptora correspondientes para cada caso, 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.

Con el fin de complementar la información sobre los materiales moleculares sintetizados se realizó EDS y MEB, en donde a partir de la primera, es posible determinar la composición de los materiales moleculares sintetizados a lo largo de todo el material, eliminándose la posibilidad de tener una mezcla de reactivos sin reaccionar. Por otro lado; la MEB muestra claramente la morfología de dichos materiales.

Los resultados obtenidos para el material sintetizado a partir de BETS + $[Co(CN)_6]^{-3}$ muestran (Figura 2) la presencia de selenio (Se) y azufre (S), correspondientes a los átomos característicos del donador electrónico BETS, así como también de cobalto (Co) y nitrógeno (N), correspondientes a los elementos constituyentes de la parte reaccionante del aceptor electrónico.

La imagen proporcionada por MEB (Figura 3) para éste material molecular, muestra la presencia de laminillas lisas aglomeradas con composición homogénea.

En el caso del material molecular formado a partir de BEDT + $[Co(CN)_6]^{-3}$ se observó mediante EDS, la presencia de azufre, característico del donador BEDT, además de los elementos constitutivos del contraión $[Co(CN)_6]^{-3}$ que se deseaba que reaccionara: cobalto y nitrógeno. La fotografía del material molecular (Figura 4) muestra laminillas acomodadas al azar. Después de realizar el análisis en toda la superficie del material molecular se encontró una distribución homogénea de los elementos presentes en el material, lo cual indica que la muestra corresponde al material obtenido por la condensación en una sola fase de ambas moléculas iniciales.

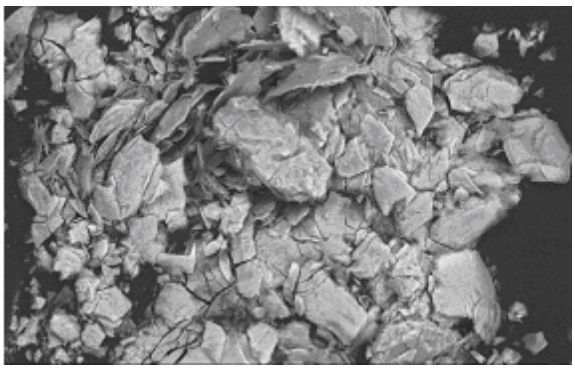

Figura 3. Microfotografía del material molecular formado a partir de BETS + $[Co(CN)_6]^{-3}$ con un aumento de 1000 x.

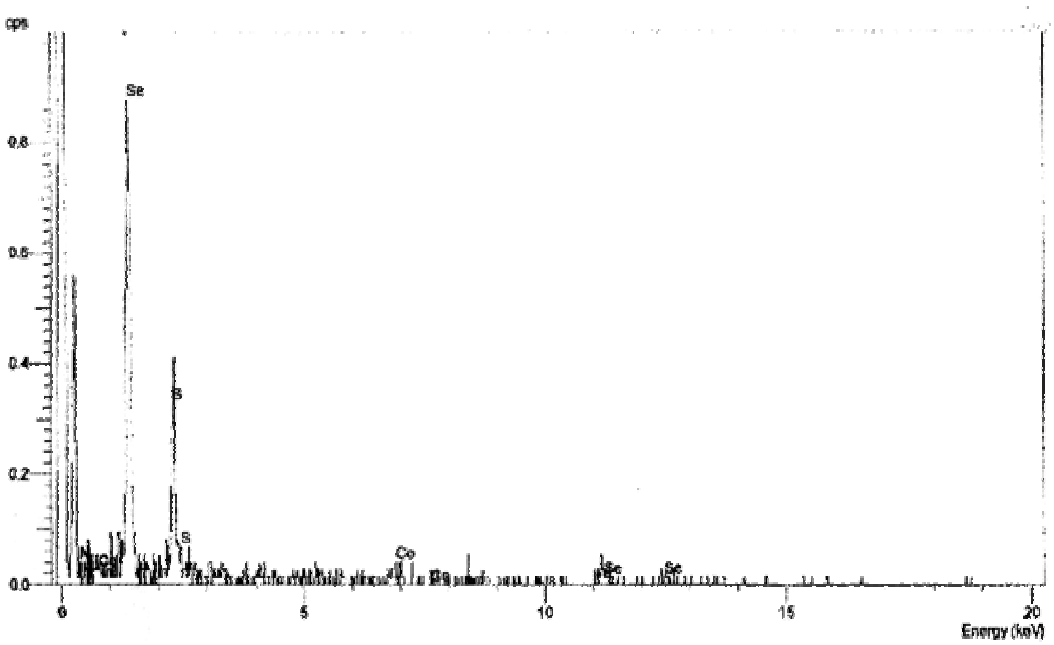

Figura 2. EDS para el material formado a partir de BETS + $[Co(CN)_6]^{-3}$

Figura 4 Microfotografía del material molecular formado a partir de BEDT + $[Co(CN)_6]^{-3}$ con un aumento de 1000 x

Por otro lado, en el material molecular formado a partir de BETS + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ se detectó la presencia de azufre y selenio como elementos constituyentes del donador BETS. Algo similar ocurrió con el material molecular formado a partir de BEDT + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ cuyo EDS presentó azufre correspondiente al elemento característico del donador BEDT. Por parte del contraión se encontraron fierro, nitrógeno y oxígeno los mismos que fueron detectados de manera homogénea en los materiales moleculares analizados. La fotografía de este material molecular (Figura 5), muestra placas unidas cristalinas, al igual que con su análogo formado con la molécula donadora BETS.

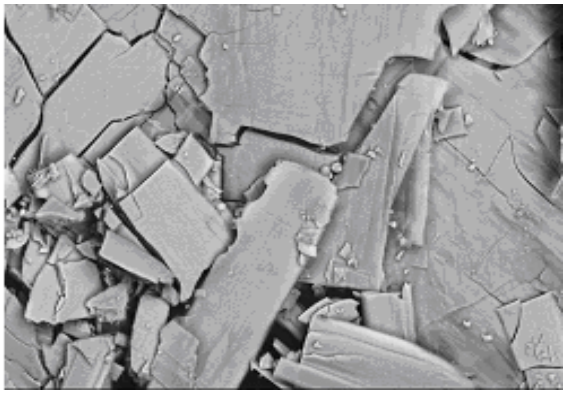

Figura 5. Microfotografía del material molecular formado a partir de BEDT + $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ con un aumento de 1000 x.

A partir de la información proporcionada por el MEB y EDS para los materiales analizados, y aunado a lo observado en la espectroscopia IR de los mismos, se establece la formación de cuatro materiales moleculares cuyas diferencias de potencial no se encuentran en el rango $-0.02\ V \leq \Delta E_{redox} \leq 0.34\ V$ [4]. Sin embargo; a partir de la voltametría cíclica también fue posible conocer si la electroafinidad en los aceptores fue lo suficientemente alta y la energía de ionización en los dadores fue lo suficientemente baja; lo anterior se confirmó ya que se generaron iones radicales que posteriormente fueron lo suficientemente estables para generar materiales moleculares. Aplicar los criterios en la elección del par dador-aceptor [3] 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 mas 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.

La formación de los materiales moleculares se dio en gran medida por la presencia de moléculas planas, dadoras y aceptoras de electrones π, en las que sus electrones de valencia se encontraban aparentemente situados por encima y por debajo del plano medio de la molécula en orbitales π deslocalizados. Seguramente estos materiales moleculares sintetizados están constituidos por apilamientos paralelos de moléculas superpuestas con distancias interplanares entre moléculas adyacentes pequeñas y se produce un solapamiento entre orbitales. Por otro lado, la presencia de átomos de selenio en la molécula de BETS, capaces de generar interacciones entre apilamientos vecinos en más de una dirección, inhiben la distorsión de Peierls que puede llegar a generar una pérdida de apilamiento entre las moléculas.

4. Conclusiones.

- La obtención de materiales moleculares 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 obtenida de material molecular 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.

- Los compuestos sintetizados electroquímicamente a partir de BETS y BEDT, generaron materiales moleculares de naturaleza amorfa y con posibilidades de comportarse como un conductor eléctrico.

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*

5. Bibliografía.

1. R. Bryce. Current trends in tetrathiofulvalene chemistry: towards increased dimensionality. J. Mater. Chem, 1995, 5 (10), 1481-1496.

2. H. Kobayashi, H. Tanaka, E. Ojima, H. Fujiwara, Y. Nakazawa, T. Otsuka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux. Antiferromagnetism and superconductivity of BETS conductors with Fe3+ ions. Synthetic Metals 120 (2001), 663-66.

3. Jean Pierre Farges. Organic Conductor. Fundamental and applications. Capítulo 3 " Molecular Design of Organic Conductors". USA. Marcel Dekker, Inc. 1994.

4. G. Saito, S. Kagoshima. The Physics and Chemistry of Organic Superconductor. Springer-Verlag. Bedin, Heidelberg, 1990.

5. M.E. Sánchez, M.L. Doublet, C. Faulmann, I. Malfant, P. Cassoux, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii. Anion Conformation and Physical Properties in BETS Salts with the Nitroprusside Anion and its Related Ruthenium Halide (X = Cl, Br) Mononitrosyl Complexes: θ-$(BETS)_4[FeCN_5NO]$, $(BETS)_2[RuBr_5NO]$, and $(BETS)_2[RuCl_5NO]$. Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 2797-2804.

6. R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi. Synthesis and propeties of Bis (Ethylenedithio) Tetraselenafulvalene (BEDT-TseF) Compounds. Synthetic Metals, 1991, 42, 2093-2096.

Synthesis of molecular materials starting from organic electronic donors and inorganic electronic receivers.

Abstract.

Molecular materials are constituted of an electronic donor and an aceptor organized in a condensed phase. A synthetized new molecular material is posible using electrosynthesis or conventional chemistry synthesis. In this job, we reported the results to the synthesis of new molecular materials that have been prepared by electrosynthesis from organics electronics donors: BETS and BEDT; and inorganics electronics aceptors of iron and cobalt. The possibility to sinthetizes the materials from the donors and aceptors used was analized with ciclic voltametry; while the materials were characteryzed with the help of infrared spectrometry and scanning electronic microscopy.

Key words: electronic donor, electronic aceptor, electrosynthesis, molecular material.