Electrosíntesis y caracterización de materiales moleculares a partir de derivados n-trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos.

M. E. Sánchez Vergara*, M. Rivera, C. Alvarez Toledano*****

*Departamento de Ingeniería Mecatrónica. Escuela de Ingeniería, Universidad Anáhuac del Norte. Avenida Lomas de la Anáhuac s/n, Col. Lomas Anáhuac, 52786, Huixquilucan, Estado de México. E-mail: elena.sanchez@anahuac.mx

** Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D. F.

*** Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D.F., México.

(Recibido el 14 de julio de 2007; aceptado el 5 de septiembre de 2007)

Resumen

Actualmente existe un interés creciente en los Materiales Moleculares, ya que estos pueden presentar diferentes comportamientos eléctricos que van desde aislantes, semiconductores o bien conductores. En el presente estudio fueron sintetizados materiales de este tipo, a partir de derivados N-Trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos y $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\bullet 3H_2O$ debido a que estos compuestos representan un gran interés por sus variadas aplicaciones en campos como la química analítica, además los derivados N-Trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos resultan especialmente atractivos desde el punto de vista estructural ya que en su forma neutra presentan una extensa deslocalización electrónica lo cual les confiere un comportamiento químico muy particular. En esta comunicación, se forman mediante electrosíntesis convencional y mediante electrosíntesis en el módulo de electrocristalización del microscopio de fuerza atómica (AFM), algunos materiales moleculares. Una vez obtenidos dichos materiales, se caracterizan por análisis elemental sobre superficies (SEM-EDS).

Palabras claves: Materiales moleculares, anisotropía, electrocristalización.

1. Introducción.

En los últimos 25 años, ha habido una considerable cantidad de esfuerzos dedicados a encontrar nuevos materiales para electrónica u optoelectrónica; al inicio de estos estudios, sólo se exploró el campo de materiales inorgánicos, mientras que los derivados orgánicos, metal-orgánicos y organometálicos fueron casi ignorados, sin embargo, las potencialidades de estos últimos progresivamente se volvieron evidentes, cuando en publicaciones de 1972, Wold y colaboradores [1] reportaron que la sal, cloruro de tetratiofuvaleno (TTF) era un conductor a temperaturas relativamente bajas entre 50 y 60°K. Por otro lado; Cowan y colaboradores [2] a su vez, describieron a la sal de transferencia de carga tetratiofuvaleno – tetraciano - π - quinodimetano (TTF-TCNQ), como el primer metal orgánico verdadero ya que su conductividad se aproxima a la del cobre a temperatura ambiente; en primera instancia se pensó que el estado de alta conductividad, era señal de un efecto de superconductividad en el compuesto, lo que no resultó cierto [3]. Sin embargo, lo que se encontró fue una anisotropía en el material, que permitía que su conductividad eléctrica fuera diferente a lo largo de las diversas direcciones en el sólido. Esta anisotropía es el resultado de la existencia de una dirección a lo largo de la cual, la conductividad es tan alta que llega a aproximarse a la de los metales mientras que en la dirección perpendicular a ella, la conductividad puede disminuir, hasta por un factor de 10^6, todo esto originado por la estructura implícita fundamental del material y materiales similares, formados por gran cantidad de cadenas largas y paralelas o apilamientos moleculares por donde se lleva a cabo el mayor nivel de conducción.

Los materiales moleculares pueden ser conductores de cadena sencilla, como por ejemplo las sales de TMTSF, donde el anión es una especie química de cadena cerrada, o conductores de dos cadenas como TTF-TCNQ, que son compuestos de transferencia de carga en los que ambos componentes son especies químicas de cadena abierta. La presencia de un orbital molecular

© 2008 – Ediciones Mecánica.

extendido a través del arreglo cristalino, provee un mecanismo para la deslocalización de electrones; por otro lado; una banda de conducción ancha, dependiente de las interacciones entre orbitales moleculares de moléculas vecinas, además de una banda de valencia parcialmente llena, son necesarias para una alta conductividad. La planaridad (o casi planaridad), es en general, un requisito para la alta estabilidad química del radical iónico mencionado anteriormente y para la eficiente deslocalización intermolecular de los transportadores de carga, la formación de apilamientos de estos iones planos en la red cristalina, con distancias cortas interplanares, significa que la mayoría de los conductores orgánicos son materiales altamente anisotrópicos, de aquí que sean llamados "metales unidimensionales" y sus propiedades de transporte sean explicadas por modelos físicos de una dimensión. En la actualidad se ha generado un creciente interés por materiales de este tipo, debido a que exhiben propiedades eléctricas diversas, tales como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores [3] y pueden además; ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos entre otras cosas [4].

El presente estudio se refiere a la síntesis y caracterización de Materiales Moleculares sintetizados a partir de derivados N-Trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos y $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\bullet 3H_2O$. La caracterización de los materiales sintetizados fue realizada a partir de la Voltametría Cíclica, utilizada para determinar la capacidad oxidante y/o reductora de los compuestos precursores que posteriormente se emplearían para la síntesis de los materiales, 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.

2. Metodología.

Las herramientas que permiten preparar nuevos sólidos moleculares con propiedades conductoras para obtener los bloques moleculares adecuados son, la síntesis orgánica, los criterios de química de estado sólido y el conocimiento de los principios que controlan el transporte electrónico. Debido a que la síntesis de un nuevo conductor o superconductor orgánico molecular está constituida por dos fases: la síntesis de dadores y aceptores π adecuados y la formación del sólido molecular, el presente estudio se llevó a cabo en las mismas etapas.

Para la síntesis de los dadores y aceptores se utilizaron materias primas obtenidas de fuentes comerciales sin purificación previa a su empleo. La electrosíntesis tradicional de los materiales moleculares se llevó a cabo en celdas de electrocristalización con electrodos de platino y fuentes de corriente a voltaje constante. La síntesis de los materiales en el módulo de electrocristalización del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM-EC), se realizó en una celda de fluidos especial (ca. 200μL) para AFM utilizando un electrodo de grafito altamente orientado (HOPG) como electrodo de trabajo, alambres de platino como contraelectrodo y un electrodo de plata como pseudo-referencia. Los experimentos de AFM-EC in situ se hicieron en un NanoScope IIIa (Digital Instruments), acoplado a un microscopio estereoscópico Zeiss StemiSV11 comandado por una computadora personal, con la que fue posible el monitorieo estilo "video-tape" del proceso de eletrodepósito [5-6]. La caracterización de los materiales moleculares se llevó a cabo en las siguientes condiciones y equipo: los puntos de fusión serán determinados utilizando un instrumento Melt Temp y el análisis elemental sobre superficies (EDS) en cada material, se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido JSM5900 LV, acoplado a un espectrómetro de Energía de Dispersión de rayos X, trabajando a 20 KeV.

3. Resultados y discusión.

Los mejores constituyentes de metales orgánicos son moléculas donadoras planas o casi planas que forman pilas segregadas o láminas bidimensionales. Ello conlleva a que las propiedades resultantes de las sales sean anisotrópicas, asociadas con una única dirección del cristal. Para el presente trabajo se eligieron derivados N-Trifluorometansulfonil-1-azahexa-1,3,5-trienos debido a que la formación de pentametinos altamente funcionalizados ha sido extensamente estudiada así como sus propiedades físicas y químicas y por otro lado; resultan especialmente atractivos desde el punto de vista estructural por varias razones; en su forma neutra presentan una extensa deslocalización electrónica lo cual les confiere un comportamiento químico muy particular. Asimismo, éstos pueden actuar como ligantes monodentados, anisobidentados, etc., sin descartar la posibilidad de que interaccionen con metales a través de los electrones π [7]. Los compuestos estudiados fueron: 1-Trifluorometansulfonil-6 fenilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno ($C_{12}H_{10}O_2N_2SF_3$), 1-Trifluorometansulfonil-3-cloro-6 fenilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno ($C_{12}H_9O_2N_2SF_3Cl$) y 1-Trifluorometansulfonil-3(4'- (1'-trifloremetanesulfonil)-1'4'-dihidropiridil)-6-alilamino-1-azahexa-1,3,5-trieno ($C_{16}H_{16}O_4N_2SF_6$). En cuanto a contra-aniones, los materiales moleculares tanto orgánicos como inorgánicos conductores, se conforman de una especie inorgánica que contenga principalmente, metales de transición. En el caso particular de este trabajo, el

contra-ión utilizado fue el trioxocromato (III) de potasio $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\bullet 3H_2O$.

Una vez que se obtuvieron las especies dadoras y las aceptoras electrónicas, se realizó un estudio de su comportamiento redox con tal de saber si sería posible la formación de los correspondientes iones radicales en el sólido molecular derivado de ambas especies. La información más inmediata se obtuvo mediante voltametría cíclica, a partir de la cual se conocieron los potenciales a los que se forman los iones radicales, es decir a partir de la voltametría cíclica fue posible conocer si la electroafinidad es suficientemente alta en los aceptores y la energía de ionización es suficientemente baja en los dadores para que puedan originar fácilmente los iones radicales y por otra parte, si éstos una vez generados, serán suficientemente estables para cristalizar. Asimismo, la diferencia entre el primer y segundo potencial dio una idea acerca de la repulsión culombiana intramolecular cuando las moléculas se encuentran doblemente cargadas [8].

La figura 1 muestra el voltamperograma típico de una disolución etanol:agua (40/60), que contiene ($C_{12}H_9O_2N_2SF_3Cl$) y trioxocromato de potasio en concentraciones ca. $1x10^{-3}$M.

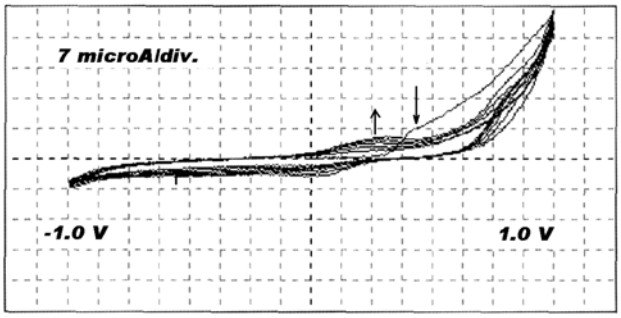

Figura 1. Volamperograma cíclico de una disolución etanol:agua 40:60 que contiene ($C_{12}H_9O_2N_2SF_3Cl$) y trioxocromato (III) de potasio en ca. $1x10^{-3}$M. V= 0.075 mV/s.

Se puede observar la aparición de un pico de oxidación en +380 mV el cual fue asociado a una oxidación de la EA presente en disolución. Aplicando ciclos sucesivos de barrido potencial (CBP) se observa la aparición de picos, uno anódico en +250 mV y catódico en +100 mV, los cuales fueron asignados a la aparición de una nueva especie redox tal vez polimérica. Esto último ocurre debido a que conforme aumentan los CBP, las respectivas corrientes anódica y catódica de los picos anteriores aumentan sucesivamente de manera similar a cuando crece un polímero conductor orgánico como el polipirrol u inorgánico como los heteropolianiones [6].

La electrosíntesis es el proceso de síntesis de materiales moleculares que mejores resultados proporciona y consiste en la formación del ión radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contra-ión inorgánico del electrolito de soporte. Para la electrosíntesis convencional, se introdujo una disolución muy diluida del dador (compuesto orgánico) y otra más concentrada del aceptor (compuesto inorgánico), en una celda de electrocristalización con electrodos de platino, se aplicó una corriente eléctrica muy pequeña (entre 0.5 y 2 μA) con tal de que el proceso sea lo más lento posible para favorecer por una parte la coexistencia de moléculas neutras y moléculas cargadas durante todo el proceso de cristalización y por otra, el crecimiento lento del cristal [8].

La electrosíntesis se llevó a cabo repetidas veces, modificando los diferentes parámetros de operación como son: temperatura de trabajo, concentración de reactivos, corriente eléctrica asignada, solvente utilizado y tipo de electrodos. Cabe hacer notar que el tiempo para llevar a cabo una electrosíntesis, puede variar de una o dos semanas, hasta casi dos meses, contrariamente a la electrocristalización en el microscopio de Fuerza Atómica que requiere menores tiempos de síntesis. La figura 2 muestra una imagen de AFM de un material formado después de aplicar 15 CBP. Se observa la aparición de nódulos distribuidos aleatoriamente en la nueva fase formada. Las características de morfología superficial de la película formada cambian conforme cambian los CBP.

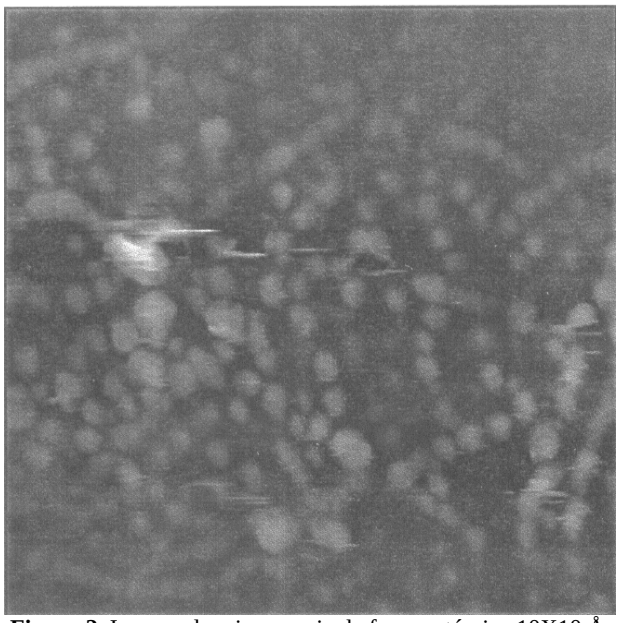

Figura 2. Imagen de microscopia de fuerza atómica 10X10 Å de una película de un material molecular formado utilizando a ($C_{12}H_9O_2N_2SF_3Cl$) como especie de acoplamiento.

En el caso de la electrosíntesis de los Materiales Moleculares en celdas convencionales de electrocristalización, el material se obtiene en forma de polvo y no de película como en el caso del Microscopio de Fuerza Atómica; para posteriores mediciones de propiedades eléctricas, es necesario preparar una película delgada por el método de Evaporación al Vacío, posterior a una evaluación termogravimétrica que indique la temperatura máxima a la cual, el polvo obtenido en el ánodo de la celda electroquímica, puede ser llevado antes de generarse en él una descomposición por efectos de la temperatura.

Una vez que cada material molecular fue sintetizado, se analizó por EDS encontrándose la composición química correspondiente. En las figuras 3 y 4 se muestran los resultados del análisis para los materiales moleculares sintetizados en la celda convencional y en el módulo de electrosíntesis del Microscopio de Fuerza Atómica. En ambos casos se tiene la presencia de elementos referentes tanto a la especie inorgánica (como el cromo y el potasio), como al compuesto orgánico (el azufre). En la película de material molecular sintetizada en el módulo de electrosíntesis, se presentan por lo general, trazas de silicio, debidas a una leve contaminación con SiO_2 que se explica considerando que la mezcla del disolvente, disolvió a la resina utilizada para sellar el HOPG y la celda electroquímica.

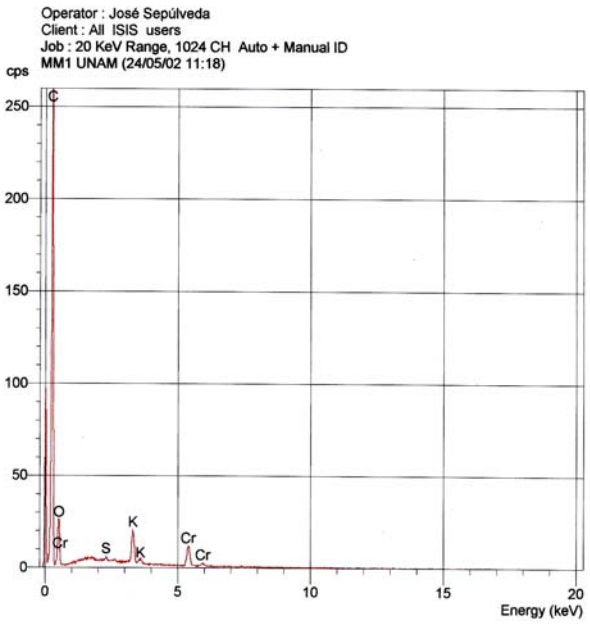

Figura 3. EDS para el compuesto ($C_{12}H_{10}O_2N_2SF_3$) sintetizado en celda electroquímica.

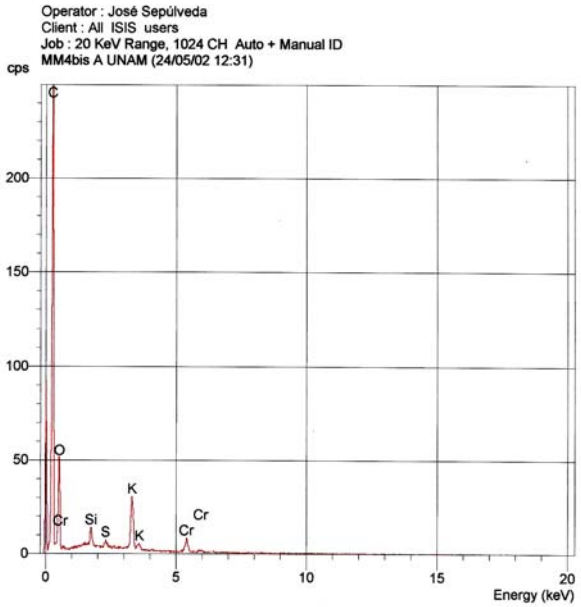

Figura 4. EDS para el compuesto ($C_{12}H_{10}O_2N_2SF_3$) sintetizado en el módulo de electrosíntesis del Microscopio de Fuerza Atómica.

La figura 5 muestra una fotografía de ($C_{12}H_{10}O_2N_2SF_3$) obtenida por el Microscopio Electrónico de Barrido, en ella se observa la apariencia amorfa del Material Molecular sintetizado.

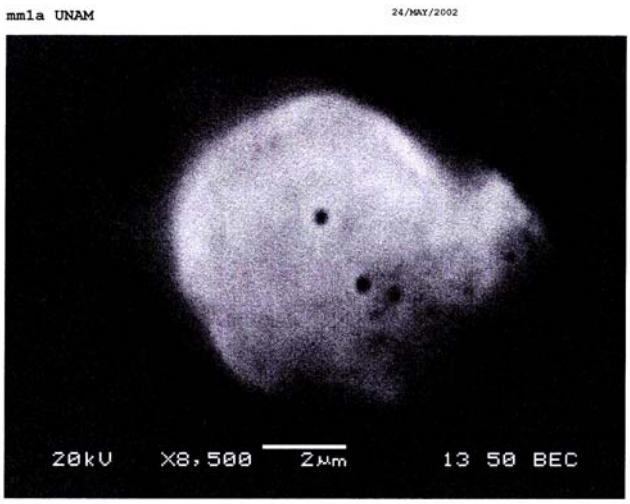

Figura 5. Morfología de (C12H10O2N2SF3) obtenida mediante el Microscopio Electrónico de Barrido.

4. Conclusiones.

Tanto la electrosíntesis en celdas electroquímicas, como en el módulo de electrocristalización del Microscopio de Fuerza Atómica, generan materiales moleculares con apariencia amorfa constituidos por

unidades moleculares individualmente sintetizadas, caracterizadas y organizadas en un segundo paso, en una fase condensada. El método tradicional por su parte, es sumamente largo comparado con el procedimiento alternativo generado en el Microscopio de Fuerza Atómica, siendo este último el que se recomienda para la fabricación de películas delgadas a las que posteriormente se les evaluará las propiedades eléctricas, debido a que el método tradicional genera el material molecular en forma de polvo, que debe posteriormente ser evaporado al vacío para generar la película delgada.

Por otro lado, en las celdas electroquímicas se obtiene una mayor cantidad de material molecular, esto debido al tamaño de la celda que es bastante más grande que la empleada en el módulo de electrosíntesis del microscopio. Sin embargo; en cuestiones químicas y estructurales, las dos técnicas generan materiales moleculares formados por la oxidación electroquímica de moléculas neutras que dan lugar a compuestos de valencia mixta. En los dos casos, si se quiere obtener una sal derivada de un dador electrónico, en el compartimiento anódico se introduce una disolución muy diluida del dador y en el catódico, la solución de la sal de fondo. El papel de las sales de fondo en ambas electrocristalizaciones es doble; por una parte aseguran la conductividad actuando como electrolito de soporte y por otra aportan el contraión de la sal iónico radicalaria a formar.

5. Referencias.

1- Bryce, M. R. Current Trends In Tetrathio Fulvalene Chemistry: Towards Increased Dimensionality. J. Mater. Chem., 5 (1995) 1481 – 1496.

2- Hünig, S. N, N'- Dicyanoquinone Diimines (Dcnqts): Unique Acceptors For Conducting Materials. J. Mater. Chem., 5 (1995) 1469 – 1479.

3- Simon, J., Tournillac F. Molecular Materials Ii. Towards Electronics Finalities. New Journal Of Chemistry, 11 (1997) 383 – 399.

4- Sánchez Vergara, M. E., Gómez Lara, J., Ortiz Rebollo A, Montalvo, V. Synthesis, Characterization And Evaluation Of Electrical Properties Of [Cu(Taabln)] Compounds. Journal Of Coordination Chemistry. 54 (2001) 441-454.

5- M. E. Sánchez-Vergara, A. Ortiz, Cecilio Álvarez-Toledano And J.R. Álvarez. Preparation And Characterization Of Molecular Material Thin Films Containing Diaqua Tetrabenzo (B, F, J, N) {1,5,9,13} Tetraazacyclohexadecine Copper (Ii) And Nickel (Ii) Bisanthraflavates. Thin Solid Films.488 (2005) 34-39.

6- M. E. Sánchez-Vergara, O. L. Prado de la Paz, I. Campos. Electrosíntesis y Caracterización de Materiales Moleculares formados a partir del donador orgánicos 2,6 diamino-antraquinona y el aceptor inorgánico $(PPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$. Científica 2005. Vol.9 Núm. 4 pp 173-177ESIME-IPN ISSN 1665-0654.

7- Margarita Rivera, Cecilio Alvarez-Toledano, Abel Moreno, José D. Sepúlveda-Sánchez, Tomás Hernández-Pérez and María E. Sánchez-Vergara. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Investigations of New Materials from N-Trifluoromethanesulfonyl-1-azahexa-1,3,5-trienes Derivatives. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, No. 3A, (2005) 316-321.

8- M. E. Sánchez-Vergara, M. A. Ruiz Farfán, J. R. Álvarez, A. Ponce Pedraza, A. Ortiz, and Cecilio Álvarez-Toledano Electrical and Optical properties of $C_{46}H_{22}N_8O_4KM$ (M=Co, Fe, Pb) Molecular-Material thin films prepared by the vacuum thermal evaporation technique. Spectroquimica Acta A 66 (2007) 561-567.

Electrosintesis and characterization of molecular materials starting from having derived.

Abstract.

Recently, molecular materials have been developed because of their electrical properties which give conductor, semiconductor, or superconductor behavior. In this work, the synthesis of new materials formed from N-trifluoromethanesulfonyl-1-azahexa-1, 3, 5-triene species and $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\bullet 3H_2O$ is reported. N-Trifluoromethanesulfonyl-1-azahexa-1,3,5-trienes compounds, which are highly functionalised pentametines, have also been studied due to its interesting physical and chemical properties. These compounds are especially interesting from a structural point of view for some reasons; in a neutral form, they show an extensive electronic delocalisation, which confers them a very particular chemical behaviour. This study is focused on the Molecular Materials preparation by means of two different electrosynthesis techniques: electrocrystallization in conventional cells, and electrosynthesis in the electrochemical module of an Atomic Force Microscope (AFM). The newly synthesized materials were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM-EDS).

Key words: Molecular material, anisotropy, electrocrystallization.