

# SÍNTESIS INORGÁNICAS

Catherine Cabrera, Juan Barbosa

Departamento de Química. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

## ABSTRACT:

### ■ INTRODUCCIÓN

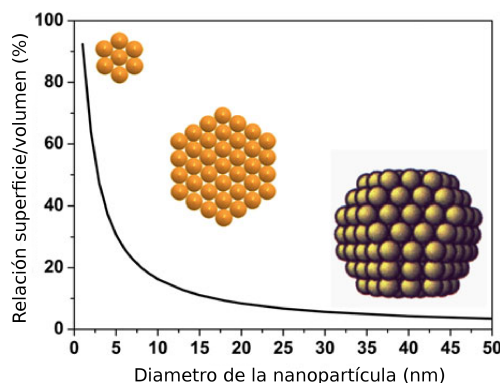
La triboluminiscencia es un fenómeno electromagnético donde se obtiene emisión de luz producto de estrés mecánico sobre un material. El fenómeno fue descubierto en 1605, sin embargo a pesar de ser estudiado por varios siglos y en procesos tan variados como el rompimiento de los cristales de azúcar, la cristalización de algunas sustancias [1], hasta la emisión inducida por laser de ondas de choque sobre un sólido [2], continúa siendo un enigma en la teoría. Experimentalmente la luz emitida es caracterizada por espectroscopía, de donde se ha podido concluir que el nitrógeno se encuentra involucrado en varios de los procesos antes mencionados. La causa de la emisión se relaciona con el movimiento de cargas eléctricas en una molécula cuyos enlaces químicos son modificados producto de una fuerza externa [3].

Dependiendo de la topología de la fuerza aplicada, la triboluminiscencia se divide en tres categorías: elástica, plástica y de fractura, siendo la última la estudiada en el presente documento. Estos procesos se caracterizan por el movimiento de cargas, en donde la carga de las superficies fracturadas es neutralizada por portadores de carga como iones [3].

Muchas de las sustancias que presentan este fenómeno contienen dopantes que modifican la energía de las bandas del sólido. Al reducirse la energía entre las bandas de conducción y valencia del mismo se aumenta la probabilidad de emisión, haciendo de estas sustancias materiales atractivos para detectores [4] [3].

Las nanopartículas, por otro lado, representan un área de gran interés para la ciencia y la industria. Su popularidad se debe a que sus propiedades no dependen de la química de sus grupos funcionales únicamente, si no que además presenan propiedades distintas en función del tamaño. Lo anterior hace posible que las nanopartículas sean diseñadas en función del tamaño y de la química contenida en las mismas. La dependencia de una propiedad física o química con el tamaño tiene dos orígenes en particular. En primer lugar entre menor sea el mismo la densidad de átomos en la superficie de la partícula aumenta modificando la forma como estas interactúan. Este efecto es considerable puesto que decae exponencialmente con el diámetro de la partícula (Figura 1), razón por la cual entre más pequeña sea, mayor será la utilidad de la misma en reacciones de catálisis, por ejemplo. El segundo efecto se denomina confinamiento espacial, y se relaciona con los efectos mecánico cuánticos a los que se encuentra sometida la materia

y que son particularmente evidentes a pequeñas escalas [5]. Debido a que los tamaños de los átomos que constituyen una nanopartícula varían de material en material, las propiedades relativas al confinamiento son difíciles de predecir y resultan particulares a cada material.

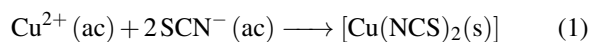


**Figura 1.** Efecto del diámetro de una nanopartícula en la superficie de la misma. Modificado de [5].

El uso de metales de transición en las hidrogenaciones se debe a la facilidad de los mismos para transferir hidrógenos de una molécula a otra. En la reacción de reducción del 4-nitrobenzaldehído al 4-aminobenzaldehído, la fuente de hidrógenos es la hidrazina. La reacción catalítica se lleva a cabo en fase heterogénea, facilitando la separación del producto y catalizador.

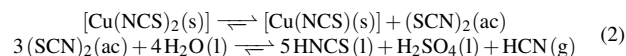
### ■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La preparación del complejo triboluminiscente de cobre se realiza en dos partes. La primera es la obtención del isotiocianato de cobre (I), lo cual se realiza a partir de tiocianato de potasio y sulfato de cobre en solución. En este punto se pueden formar dos productos, la sal de cobre (II) y la de cobre (I). La primera se produce rápidamente dado que no involucra cambios en los estados de oxidación de los reactivos [6][7].



A pesar que el cobre (II) es el ion más estable y abundante en solución, el compuesto anterior resulta poco estable debido a que su descomposición da lugar a la formación de tioscyanógeno  $(\text{SCN})_2$  el cual a su vez reacciona con agua dando

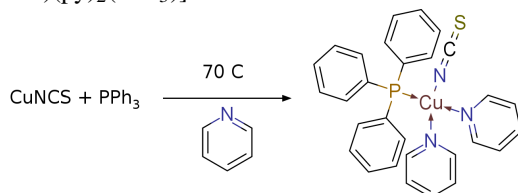
lugar a 3 compuestos estables: ácido tiocianico, ácido sulfúrico y ácido cianhídrico, donde el último se libera en forma gaseosa, desplazando el equilibrio hacia los productos [7].



La reacción anterior explica por qué la descomposición tiene lugar únicamente en solución y no como sólido seco. Adicionalmente permite entender el efecto de la temperatura como facilitadora de la conversión del isotiocianato de cobre (II) al (I), dada la formación de un gas. Por otro lado, la concentración juega un papel importante en la formación del compuesto con deseado. Razón por la cual el tiocianato fue agregado por goteo sobre la solución de cobre, logrando de esta forma que el producto obtenido tenga una relación 1:1.

Por otro lado es importante tener en cuenta que el anión  $\text{NCS}^-$  tiene dos formas de enlazarse a otro átomo: por un lado con el nitrógeno, por el otro con el azufre. En el caso del cobre el enlace tiene lugar con el nitrógeno debido a la mayor al carácter intermedio del cobre y nitrógeno como ácidos y bases de Pearson.

**Esquema 1.** Preparación del complejo  $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$ .



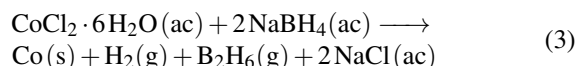
La segunda reacción llevada a cabo es la adición al centro metálico de dos moléculas de piridina y una de trifetilfosfina, los cuales dan lugar al  $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$ , el cual presenta una geometría tetraédrica distorsionada por el volumen de los ligandos. La reacción es netamente coordinativa donde el fósforo y los nitrógenos de las piridinas actúan usando sus pares libres de electrones para enlazarse con el metal.

Dado que la triboluminiscencia es de fractura es necesario el rompimiento de un enlace en el cristal. Al tener en cuenta la teoría propuesta por Ahrlund en 1958, en donde se clasifican los cationes según su tipo: A para los más livianos y de alto estado de oxidación, y B para los más pesados con estados de oxidación bajos, se observa que para el caso del cobre (I) los enlaces con fósforo son los más estables. El enlace  $\text{Cu(I)-N}$  tiene menor tendencia a formarse y por lo tanto mayor tendencia a romperse [8]. De esta forma es posible que el enlace a romperse pueda ser el de una piridina o el de isotiocianato.

Como fue comentado en la introducción, la presencia de un ión es necesaria para la estabilización de las nuevas superficies [3][9]. El único ligando cuya salida implicaría la formación de un catión metálico y un anión es el isotiocianato. En ese sentido el rompimiento del enlace implicaría la acumulación de cargas positivas y negativas en caras opuestas. El esfuerzo mecánico incluye la separación de las mismas, ocasionando el surgimiento de un campo eléctrico entre las

superficies. Los campos eléctricos pueden de acelerar las cargas que se encuentren bajo su efecto, los electrones del anión pueden alcanzar velocidades tales que ionicen el medio circundante [3]. Los iones del medio pueden a su vez incrementar el campo o el número de choques ionizantes, generando una reacción en cadena similar a la que ocurre en una descarga eléctrica en un relámpago, produciendo la emisión de luz en los átomos excitados.

En el caso de las nanopartículas, la preparación se da por formación de coloides. Lo anterior se da con la reducción del cobalto bajo la acción del borohidruro de sodio.



El cobalto obtenido tiene un tamaño cercano a los 10 nm. La estabilización de nanopartículas se encuentra relacionada con interacciones electroestáticas en solución, razón por la cual la formación de sales en la reacción presenta un impacto negativo sobre las mismas, dañando la estructura coloidal, forzando la agregación. Para evitar la formación de enlaces  $\text{Co-Co}$  se agrega polivinilpirrolidona en solución la cual forma una capa polimérica alrededor del metal, producto de las interacciones nanopartícula estabilizante [10].

El centro metálico tiene la capacidad de coordinarse con los hidrógenos de la hidrazina, de esta forma se genera la posibilidad de transferencia de los mismos al grupo nitró del compuesto a reducir [11]. El mecanismo propuesto por Rai y colaboradores presenta dos posibles rutas para la reducción del grupo nitró [12]. La ruta directa se da por la protonación de un oxígeno en el grupo nitró, con posterior eliminación de agua (b), el producto es nuevamente hidrogenado dando lugar a un hidroxiamino (c). Una última reducción tiene lugar con la adición de hidrógenos al hidroxilo y al grupo amino, la reacción da lugar a la eliminación de agua y a la formación de la amina primaria (d). La segunda ruta se da con la condensación de las moléculas (b) y (c), lo cual da lugar a un oxoazobenzeno sustituido (e). El oxígeno se elimina con la adición de hidrógeno dando lugar al producto en (f) el cual puede fragmentarse en presencia de hidrógeno en dos moléculas de 4-aminobenzaldehído (d) [12]. La selectividad hacia el grupo nitró se relaciona con la densidad de carga del mismo dado todos los átomos del mismo presentan pares libres que pueden atacar con facilidad a los hidrógenos coordinados al metal.

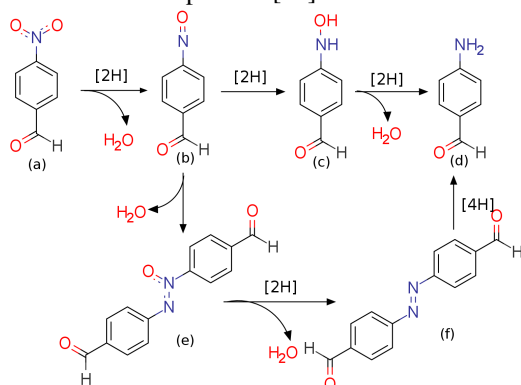
## ■ CONCLUSIONES

## ■ SECCIÓN EXPERIMENTAL

### Síntesis de $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$

La preparación de las sales se realiza usando dos soluciones 0.25 M (1.0 eq) de tiocianato de potasio y sulfato de cobre anhidro. Sobre un balón con 25 mL de la solución de sulfato de cobre son adicionados 25 mL de la solución de tiocianato por goteo. La reacción se calienta y agita por media hora,

**Esquema 2.** Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de nitrocompuestos [12].



posteriormente se filtra el producto al vacío. Una mezcla con 0.2526 g (eq) de tiocianato de cobre (I) y 0.5300 g (eq) de trifenilfosfina se disuelve en 10 mL de piridina. La reacción se lleva a cabo en reflujo por 3 horas.

### Reducción con nanopartículas

Una solución tetrahidroborato de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) se prepara con la disolución de 0.080 g del mismo en 10 mL de agua. Se prepara una segunda solución con 0.259 g de polivinilpirrolidina junto con 0.100 g de cloruro de cobalto hexahidratado en 10 mL de agua. La solución de  $\text{NaBH}_4$  se adiciona por goteo en presencia de ultrasonido. El producto obtenido se separa en dos mitades, una de las cuales se hace reaccionar con 0.1504 g de *p*-nitrobenzaldehído y 0.2 mL de hidracina hidratada. La reacción tiene una duración de 90 minutos del inicio de la reacción. La reacción se sigue por cromatografía de placa delgada, usando diclorometano. La separación se da por centrifugación, extracción líquido - líquido con acetonitrilo y posterior evaporación a presión reducida.

### Síntesis de un cluster termocrómico

Tres soluciones acuosas con volúmenes 15 mL, 30 mL y 10 mL son preparadas. La primera contiene 1.6205 g de sulfato de cobre pentahidratado, la segunda 0.5000 g de sulfito de sodio y la tercera 1.0800 g de yoduro de potasio. Sobre la segunda solución se adiciona ácido sulfúrico concentrado y se mezcla con la primera. Una vez disueltos los sólidos se adiciona la última solución a la mezcla. El yoduro de cobre obtenido se agrega a una solución 0.52 mL de piridina y 5 mL de acetonitrilo, sobre la misma se adicionan 0.7726 g de yoduro de potasio y 0.0332 g de ácido ascórbico. La solución se agita por 15 minutos, posterior a los cuales se adicionan 25 mL de agua. El producto se filtra al vacío.

## ■ REFERENCIAS

- [1] Harry B. Weiser. Crystalloluminescence ii. *The Journal of Physical Chemistry*, 22(8):576–595, 1917.
- [2] Yasuyuki Tsuboi, Toshiaki Seto, and Noboru Kitamura. Laser-induced shock wave can spark triboluminescence

of amorphous sugars. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(29):6517–6521, 2008.

- [3] David O Olawale, Okenwa O. I Okoli, Ross S Fontenot, and William A Hollerman. *Triboluminescence*. Springer, 1 edition, 2016.
- [4] I Sage, L Humberstone, I Oswald, P Lloyd, and G Bourhill. Getting light through black composites: embedded triboluminescent structural damage sensors. *Smart Materials and Structures*, 10(2):332–337, 2001.
- [5] Celso de Mello Donega. *Nanoparticles*. Springer Berlin Heidelberg, 1 edition, 2014.
- [6] R. J. Tykodi. In praise of copper. *Journal of Chemical Education*, 68(2):106, 1991.
- [7] David. Tudela. The reaction of copper(ii) with thiocyanate ions. *Journal of Chemical Education*, 70(2):174, 1993.
- [8] Sten Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 12(3):265, 1958.
- [9] Fabio Marchetti, Corrado Di Nicola, Riccardo Pettinari, Ivan Timokhin, and Claudio Pettinari. Synthesis of a photoluminescent and triboluminescent copper(i) compound: An experiment for an advanced inorganic chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*, 89(5):652–655, 2012.
- [10] Hongshui Wang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Xiaojian Wang, and Shiyuan Ding. Mechanisms of pvp in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2-3):449–453, 2005.
- [11] Jon A McCleverty and Thomas J Meyer. *Comprehensive coordination chemistry II*. Elsevier, 1 edition, 2004.
- [12] Rohit K. Rai, Arup Mahata, Sushobhan Mukhopadhyay, Sampa Gupta, Pei-Zhou Li, Kim T. Nguyen, Yanli Zhao, Biswarup Pathak, and Sanjay K. Singh. Room-temperature chemoselective reduction of nitro groups using non-noble metal nanocatalysts in water. *Inorganic Chemistry*, 53(6):2904–2909, 2014.

## ■ INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA