

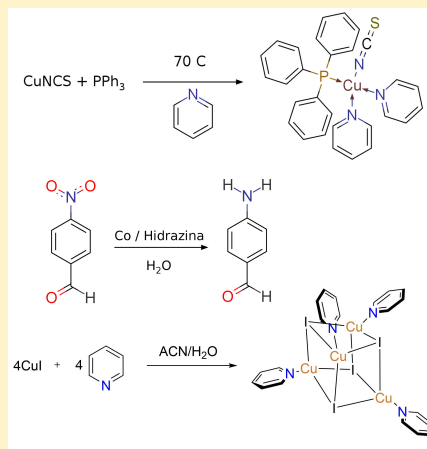
SÍNTESIS INORGÁNICAS

Catherine Cabrera, Juan Barbosa

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

ABSTRACT:

Tres compuestos inorgánicos representativos de la triboluminiscencia, nanopartículas y termocromismo son sintetizados a partir de sales de metales de transición. Para triboluminiscencia y termocromismo se usa sulfato de cobre como fuente de cobre (II), y las nanopartículas se obtienen a partir de cloruro de cobalto (II) hexahidratado. Los rendimientos obtenidos corresponden con 75 % para el complejo triboluminiscente $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$, 89 % para la formación de nanopartículas de Co y 77 % para el cluster termocrómico $\text{Cu}_4(\text{py})_4\text{I}_4$. El presente cuenta con una breve introducción a los fenómenos físicos y químicos involucrados en la triboluminiscencia y termocromía, las reacciones involucradas son discutidas, y el mecanismo de reacción de la reducción con nanopartículas es presentado.



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].

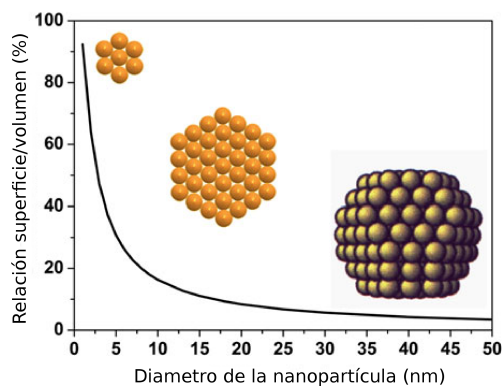


Figura 1. Efecto del diámetro de una nanopartícula en la superficie de la misma. Modificado de [5].

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 presentan 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 diametro 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 mecanico 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.

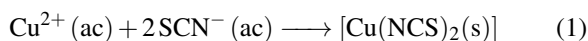
El uso de metales de transición en las hidrogenaciones se debe a la facilidad de los mismos para transferir hidrógenos de una molécula a otra. En la reacción de reducción del 4-nitrobenzaldehído al 4-aminobenzaldehído, la fuente de hidrógenos es la hidrazina. La reacción catalítica se lleva a cabo en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

Otro efecto importante en la química es el fenómeno de cromismo, en donde diversos estímulos externos son capaces de generar un cambio de color en los compuestos [6]. Estos pueden ser clasificados como fotocromismo, electrocromismo, vapocromismo, mecanocromismo, solvatocromismo, acidocromismo y termocromismo [6]. Este último se entiende como un cambio reversible en color de un compuesto cuando se ve sometido a cambios de temperatura. Para el caso de los compuestos inorgánicos, se conoce que esta transición se debe principalmente al cambio de la fase cristalina del complejo, a un cambio en la geometría del ligando u complejo o un cambio en el número de moléculas de solvente en la esfera de coordinación [7].

Sin embargo, en algunos casos se da el fenómeno de termocromía luminiscente, en donde se genera un cambio en la emisión de fluorescencia de una molécula mediado por la temperatura [8]. Si bien la descripción de este ha resultado ser un reto para la química inorgánica, se propone que la excitación diferencial, mediada por la temperatura, que se puede dar entre el estado basal y diferentes estados excitados de la molécula derivan en el fenómeno mencionado con anterioridad [8]. Este fenómeno fue estudiado de manera experimental por medio de la síntesis de un cluster tetranuclear de cobre (I), piridina y yodo.

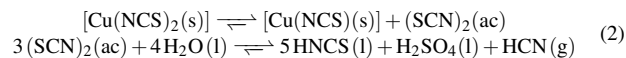
■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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 [9][10].



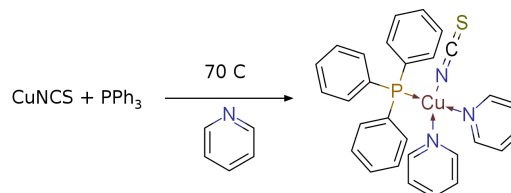
A pesar que el cobre (II) es el ion más estable y abundante en solución, el compuesto anterior resulta poco estable

debido a que su descomposición da lugar a la formación de tiocianógeno ($\text{SCN})_2$ 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 [10].



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 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 caracter intermedio del cobre y nitrógeno como ácidos y bases de Pearson.



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

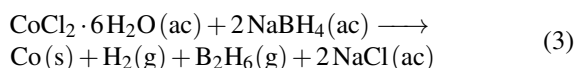
La segunda reacción llevada a cabo es la adición al centro metálico de dos moléculas de piridina y una de trifenilfosfina, los cuales dan lugar al $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$, el cual presenta una geometría tetraédrica distorsionada por el volumen de los ligandos. La reacción 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 $\text{Cu}(\text{I})\text{-N}$ tiene menor tendencia a formarse y por lo tanto mayor tendencia a romperse [11]. De esta forma es posible que el enlace a romperse pueda ser el de una piridina o el de isotiocianato.

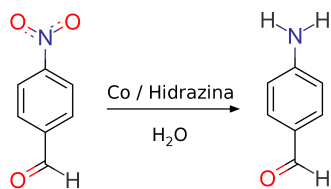
Como fue comentado en la introducción, la presencia de un ión es necesaria para la estabilización de las nuevas superficies [3][12]. El único ligando cuya salida implicaría la formación de un catión metálico y un anión es el isotiocianato. En ese sentido el rompimiento del enlace implicaría la acumulación 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.

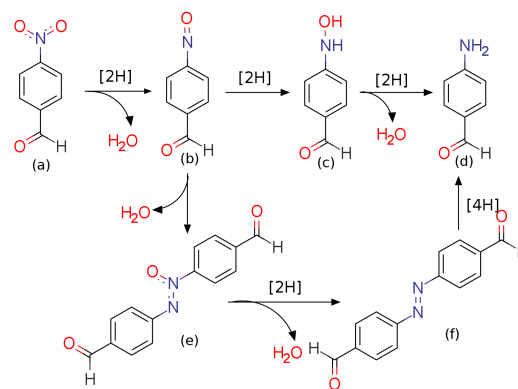


El cobalto obtenido tiene un tamaño cercano a los 10 nm. La estabilización de nanopartículas se encuentra relacionada con interacciones electroestáticas en solución, razón por la cual la formación de sales en la reacción presenta un impacto negativo sobre las mismas, dañando la estructura coloidal, forzando la agregación. Para evitar la formación de enlaces Co–Co se agrega polivinilpirrolidona en solución la cual forma una capa polimérica alrededor del metal, producto de las interacciones nanopartícula estabilizante [13].



Esquema 2. Reducción del grupo nitro en el *p*-nitrobenzaldehído.

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 nitro del compuesto a reducir [14]. El mecanismo propuesto por Rai y colaboradores presenta dos posibles rutas para la reducción del grupo nitro [15]. La ruta directa se da por la protonación de un oxígeno en el grupo nitro, 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) [15]. La selectividad hacia el grupo nitro 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.



Esquema 3. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción de nitrocompuestos [15].

Sin embargo, la catálisis realizada experimentalmente no mostró la selectividad esperada. En el el ^1H -RMN tomado del producto tras los procesos de centrifugación efectuados (Figura 3), se pudo observar un alto grado de impureza en el sólido recuperado. Fue posible identificar los picos asociados al producto (^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.17 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.56 (s, 1H)), observándose más a campo bajo los protones aromáticos correspondientes a las posiciones *orto* del aldehído, siguiendo hacia campo alto los protones en *meta* del mismo, seguido de los protones de la amina. No se pudo identificar el protón del aldehído.

Sin embargo, se observan otras señales, de las cuales algunas se identificaron como producto de partida (Esperando que estas se encontraran más a campo bajo por el efecto extractor de carga del NO_2 sobre el anillo aromático) y otras no fueron identificadas, por lo cual se asocian directamente a productos secundarios generados en la reacción.

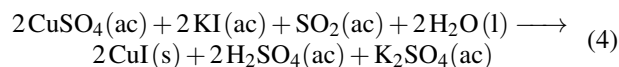
Teniendo en consideración lo anterior, se puede decir que la catálisis no mostró la selectividad esperada, haciendo necesario pasos adicionales de purificación del producto. Sin embargo, no se puede desconocer que si se observó producto, por lo cual se confirma que la reacción si se efectuó.

De manera experimental, la síntesis del cluster termocrómico $\text{Cu}_4(\text{py})_4\text{I}_4$ pudo ser comprobada por medio del fenómeno de termocromía fluorescente observado de manera experimental Figura 2.



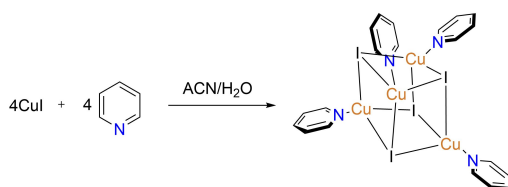
Figura 2. Colores observados bajo longitud de onda de 352 nm a 20°C y -196°C para el cluster sintetizado.

La síntesis de este cluster se logró realizar de manera eficiente experimentalmente. Esta se efectuó en dos pasos (i) Síntesis de CuI (2) Síntesis del cluster termocrómico. Para la primera etapa de reacción, se partió de sulfato de cobre(II), el cual fue disuelto en agua y ligeramente acidificado con una solución de sulfito de cobre sobre ácido sulfúrico, y posteriormente hecho reaccionar con yoduro de potasio (Ecuación 4).



De esta etapa es importante resaltar que se presentó un problema con la consistencia de la sal sintetizada, puesto que esta al estar húmeda presenta un grado de viscosidad que hace difícil su manejo posterior a la filtración. Por este motivo si bien en la literatura se menciona que no es necesario que este producto sea secado previo a la etapa dos de síntesis [8], experimentalmente se recomienda secar la sal para su posterior manejo. En cuanto las etapas que llevaron a la síntesis de la misma, se destaca el rol de la solución ácida de sulfito, puesto que esta es necesaria para efectuar la reducción que deriva en la síntesis de una sal de Cu(I) a partir de una sal comercial de Cu(II).

En cuanto la segunda etapa de síntesis, (Esquema 4) es importante resaltar que para evitar la oxidación del Cu(I) en el medio de reacción, es necesaria la adición del yoduro de potasio, puesto que en el medio ácido para la reacción el KI es capaz de oxidarse lentamente [16].



Esquema 4. Etapa 2 de reacción. Síntesis del cluster termocrómico.

En cuanto al fenómeno observado, se propone en la literatura que este se debe al cambio en las intensidades relativas de las dos bandas de absorción de este complejo. Se reporta que la banda de absorción más energética es la asociada al estado triplete excitado de la banda de transferencia de carga haluro-ligando (alrededor de 450 nm), y la banda menos energética asociada a al estado triplete excitado de la banda de transferencia de carga haluro-metal con una combinación de transiciones d-s presentes en el cluster [8]. Según estudios realizados, se conoce que a temperatura ambiente, la banda menos energética es predominante en el medio, mientras que a bajas temperaturas, es la otra banda la de mayor intensidad [6][8][17].

Teniendo lo anterior en consideración se puede pensar que la migración electrónica asociada a uno u otro estado excitado se influenciado directamente por la temperatura. Para el caso de la excitación electrónica al orbital vacío en fase en

el espacio atómico s/p en el centro del complejo (Banda de alta energía), se conoce que el centro metálico se ve contraído mientras que el tetraedro del haluro expandido, generando una deformación en la estructura tipo cubano del cluster [17]. Al bajar la temperatura, la contracción del centro metálico puede afectar el empaquetamiento del cluster, generando una deformación del mismo mediado por la presión externa generado por las piridinas. Esto deriva en que a bajas temperaturas, banda asociada a la transferencia de carga entre la piridina y el haluro se vea menos favorecida en relación a la banda asociada a la estructura del cluster [17]. Ahora bien en términos de orbitales se puede decir que a una baja temperatura, la misma deformación de la celda cristalina favorece la interacción entre el Cu y el I, generando así el efecto previamente mencionado.

Por último, es importante mencionar que el acoplamiento spin-orbital que se da entre los enlaces del metal y el haluro de manera general se ve favorecido a bajas temperaturas, lo que permite a su vez que el estado triplete excitado tenga una menor energía, favoreciendo así el solapamiento con el estado singlete excitado, lo que permite que se dé el aumento en el fenómeno de fluorescencia [17].

CONCLUSIONES

Por un lado, se logró la síntesis del $[\text{Cu}(\text{NSC})(\text{py})_2(\text{PPh}_3)]$, de la misma manera que se pudo corroborar experimentalmente la triboluminiscencia del mismo. Se destaca la importancia en el orden de adición de los reactivos para la primera etapa de síntesis, en donde la forma más eficiente para la síntesis del CuNCS fue la adición gota a gota de la solución de tiocianato sobre la solución de cobre.

Por otro lados, se logró la síntesis de nanopartículas de cobalto, de la misma manera que se efectuó la síntesis de la 4-aminobenzaldehído partir del 4-nitrobenzaldehído. Se concluye a raíz del sólido recuperado, que esta síntesis no de efectuó de manera selectiva.

Por último, se efectuó la síntesis del $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{py})_4$ y se confirmó el fenómeno de termocromía luminiscente del mismo. Se puede decir que esta síntesis no presentó mayores complicaciones, sin embargo se recomienda secar la sal formada en la primera etapa de síntesis para la mejor manipulación de la misma.

■ 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 (3.1 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, posteriormente se filtra el producto al vacío. Una mezcla con 0.2526 g (1.0 eq) de tiocianato de cobre (I) y 0.5300 g (1.0 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 (NaBH_4) se prepara con la disolución de 0.080 g del mismo (5.0 eq) 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 (1.0 eq) en 10 mL de agua. La solución de 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 (2.4 eq) 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 (34.4 eq), la segunda 0.5000 g de sulfato de sodio (21.0 eq) y la tercera 1.0800 g de yoduro de potasio (34.5 eq). 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 (34.2 eq) y 5 mL de acetonitrilo (508.7 eq), sobre la misma se adicionan 0.7726 g de yoduro de potasio (24.7 eq) y 0.0332 g de ácido ascórbico (1.0 eq). 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] Kai Yang, Shi-Li Li, Fu-Qiang Zhang, and Xian-Ming Zhang. Simultaneous luminescent thermochromism, vapochromism, solvatochromism, and mechanochromism in ac_3 -symmetric cubane $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4]$ cluster without cu-cu interaction. *Inorganic Chemistry*, 55(15):7323–7325, 2016.
- [7] Jesse H. Day. Thermochromism of inorganic compounds. *Chemical Reviews*, 68(6):649–657, 1968.
- [8] Fabio Parmeggiani and Alessandro Sacchetti. Preparation and luminescence thermochromism of tetranuclear copper(i)-pyridine-iodide clusters. *Journal of Chemical Education*, 89(7):946–949, 2012.
- [9] R. J. Tykodi. In praise of copper. *Journal of Chemical Education*, 68(2):106, 1991.
- [10] David. Tudela. The reaction of copper(ii) with thiocyanate ions. *Journal of Chemical Education*, 70(2):174, 1993.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Hongshui Wang, Xuiliang 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.
- [14] Jon A McCleverty and Thomas J Meyer. *Comprehensive coordination chemistry II*. Elsevier, 1 edition, 2004.
- [15] 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.
- [16] Ralph E. DeLury. The rate of oxidation of potassium iodide by chromic acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 7(4):239–253, 1902.

- [17] Hakuba Kitagawa, Yoshiki Ozawa, and Koshiro Toriumi. Flexibility of cubane-like Cu_4I_4 framework: temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ in two polymorphic crystalline states. *Chemical Communications*, 46(34):6302, 2010.

■ INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

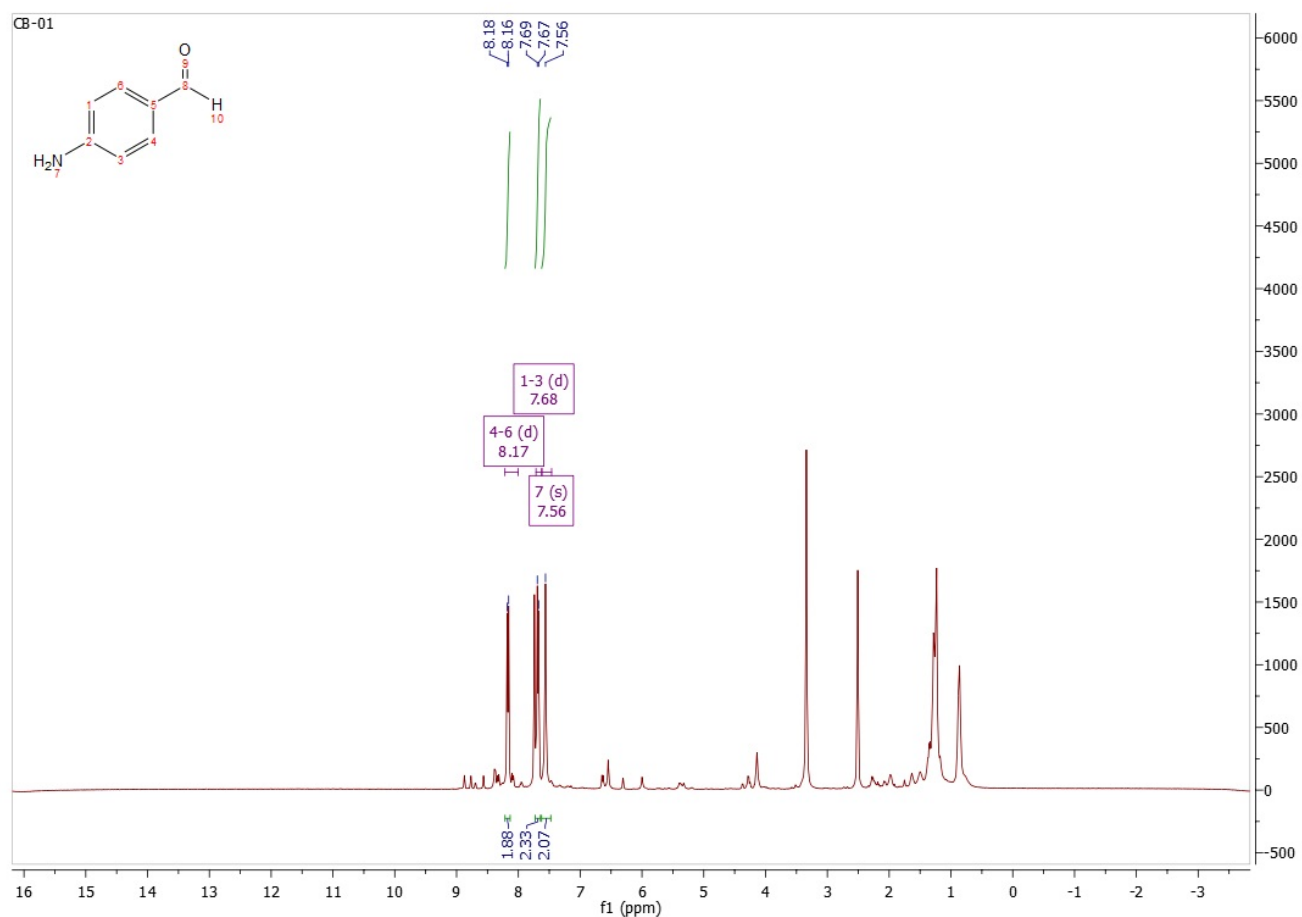


Figura 3. Resonancia magnética nuclear de la muestra obtenida luego de la reducción de *p*-nitrobenzaldehído con nanopartículas de cobalto.