

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].

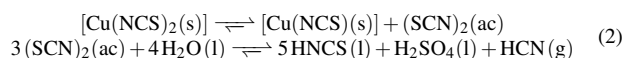
■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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 [5][6].



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

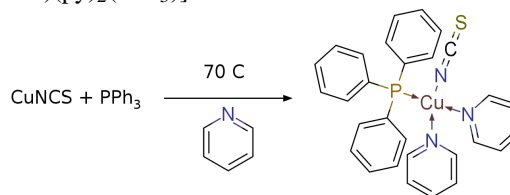
lugar a 3 compuestos estables: ácido tiocianico, ácido sulfúrico y ácido cianhídrico, donde el último se libera en forma gaseosa, desplazando el equilibrio hacia los productos [6].



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 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 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 Cu(I)-N tiene menor tendencia a formarse y por lo tanto mayor tendencia a romperse [7]. 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][8]. 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.

■ CONCLUSIONES

■ SECCIÓN EXPERIMENTAL

Síntesis de [Cu(NCS)(py)₂(PPh₃)]

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, 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 (NaBH₄) 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 NaBH₄ 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 se sigue por cromatografía de placa delgada, usando diclorometano. El producto se obtiene por evaporación a presión reducida luego de 90 minutos del inicio de la reacción.

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 sulfato 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] R. J. Tykodi. In praise of copper. *Journal of Chemical Education*, 68(2):106, 1991.
- [6] David. Tudela. The reaction of copper(ii) with thiocyanate ions. *Journal of Chemical Education*, 70(2):174, 1993.
- [7] 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.
- [8] 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.

■ INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA