

Síntesis y caracterización de materiales moleculares de ftalocianinas metálicas en el módulo electroquímico del microscopio de fuerza atómica

M.E. Sánchez Vergara^a, M.A. Ruíz Farfán^a, A. Ortiz^b, M. Rivera^c y C. Alvarez Toledano^d

^aInstituto 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, mario.rui@itesm.mx

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F.,
e-mail: aortiz@servidor.unam.mx

^cInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F.,
e-mail: mrivera@servidor.unam.mx

^dInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F.,
e-mail: cecilio@servidor.unam.mx

Recibido el 14 de julio de 2004; aceptado el 14 de junio de 2005

Los materiales moleculares han sido desarrollados recientemente debido a sus propiedades eléctricas características, las cuales confieren un comportamiento de conductores, semiconductores y superconductores. El presente trabajo se refiere a la preparación de materiales moleculares por dos vías de electrosíntesis: la electrocristalización en celdas convencionales y la electrosíntesis en el módulo electroquímico del microscopio de fuerza atómica (MFA), este último se propone como un método alternativo en donde es posible observar y monitorear la síntesis del material conforme se va llevando a cabo y que, por otro lado, presenta grandes ventajas reflejadas en los estudios de voltametría cíclica, el tiempo de electrosíntesis y la preparación de las películas del material molecular para su posterior caracterización y evaluación de propiedades eléctricas. Se sintetizaron por las dos vías nuevos materiales a partir de la ftalocianina de plomo (II) y el compuesto 1,8-dihidroxiantraquinona. La caracterización de los materiales se llevó a cabo por técnicas de análisis como espectroscopía IR, UV-Vis, MEB y EDS. Finalmente, se evaluó la conductividad eléctrica de los materiales, encontrándose que éstos se ubican dentro de la categoría de *materiales moleculares semiconductores*.

Descriptores: Materiales moleculares; películas delgadas; electrosíntesis; microscopio de fuerza atómica.

Recently, molecular materials have been developed because of their electrical properties which give conductor, semiconductor, or superconductor behavior. 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 latter represents an alternative method in which is possible to monitor and observe the new material as it is synthesized. Moreover, this second method presents huge advantages concerning cyclic voltammetry studies, time of electrosynthesis and preparation of the Molecular Material films for their later characterization and electrical properties evaluation. From Lead (II) phthalocyanine and 1,8 dihydroxianthraquinone compounds, new materials were synthesized by both methods. The characterization of the materials was accomplished using several analysis techniques such as IR, UV-Vis, SEM and EDS Spectroscopy. Finally, electrical conductivity was evaluated, suggesting that the materials can be classified as *semiconductor molecular materials*.

Keywords: Molecular materials; thin films; electrosynthesis; atomic force microscope.

PACS: 31.70.Ks; 81.15.-z; 82.45.Aa

1. Introducción

En los pasados 25 años ha habido una considerable cantidad de esfuerzos dedicados a encontrar nuevos materiales para la electrónica u optoelectrónica; al inicio de estos estudios, sólo se exploró el campo de los 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 1972, Wold [1] reportó que la sal, cloruro de tetratiofualeno (TTF), era un conductor a temperaturas relativamente bajas de entre 50 y 60°K. Por otro lado, Cowan [2]

describió a la sal de transferencia de carga tetratiofualeno-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 [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 direc-

ción perpendicular a ella, la conductividad puede disminuir hasta por un factor de 10^6 . Este fenómeno es originado por la estructura de los actualmente conocidos materiales moleculares (MMs), que se forman por una gran cantidad de cadenas largas, paralelas y apilamientos moleculares por donde se lleva a cabo el mayor nivel de conducción. Aparentemente, los MMs deben su conductividad a la extensa deslocalización de electrones dependiente de la extensión del traslape orbital entre las unidades moleculares que los integran, a la planaridad de los mismos, a la polarización electrónica y a las vibraciones intra e intermoleculares, principalmente [3]. 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].

La técnica utilizada comúnmente en la preparación de MMs es la electrocristalización, que consiste en la formación del ion radical por oxidación o reducción electroquímica y la cristalización simultánea de la sal derivada con el contraión inorgánico del electrolito de soporte. Durante el presente estudio se plantea sintetizar MMs por dos vías: la electrosíntesis en celdas de electrosíntesis convencionales y un método alternativo de electrosíntesis que se lleva a cabo en el módulo electroquímico de un microscopio de fuerza atómica (MFA). Comparado con otro tipo de microscopios, el MFA presenta varias ventajas que le permiten ser utilizado como candidato para la electrosíntesis de MMs; si se compara con el microscopio de barrido por efecto túnel (MTB), el MFA tiene la ventaja de poder analizar muestras de MMs tanto conductoras como no conductoras, lo cual le da gran versatilidad. Si se compara con un microscopio electrónico de barrido, el MFA presenta la ventaja de proporcionar un buen contraste topográfico con mediciones directas de altura y con imágenes de las características de la superficie de igual o mayor resolución lateral.

Los MMs sintetizados por las dos vías mencionadas anteriormente se prepararon a partir de la ftalocianina de plomo (PbFt) y 1,8-dihidroxiantraquinona. La estructura más estable de las ftalocianinas metálicas (MFTs) es la plana con una simetría molecular C_{4h} ; sin embargo, la ftalocianina de plomo (PbFt) tiene una estructura "volante" no plana con simetría C_{4v} a causa del tamaño del ion plomo. El uso de la PbFt en este estudio se debe, además de por la alta estabilidad química y térmica que presenta, a su facilidad de crear ensamblajes con las moléculas entrelazadas en su periferia cuando el ligante π es oxidado [5], tales como las sales parcialmente oxidadas de $M(Ft)X$, ($M = H_2, Ni, Cu, etc$) $X = I, (BF_4)_{0.33}, (SbF_6)_{0.5}$, que son conocidas como conductoras metálicas unidimensionales [6]. En este trabajo se plantea la posibilidad de generar por electrosíntesis MMs que presenten propiedades eléctricas cuando se encuentren formando películas delgadas, debido a que dicha condición es indispensable para estudios exitosos de procesos de transferencia de carga en el material [7,8]. El uso del MFA se plantea como un

camino más eficiente en la generación de MMs, donde éstos pueden ser monitoreados durante su síntesis y posteriormente caracterizados como películas delgadas, sin necesidad de una etapa intermedia de preparación de películas, tal y como ocurre actualmente con el uso de las celdas de electrosíntesis convencionales.

2. Desarrollo experimental

Los compuestos de partida fueron: ftalocianina de plomo (II) ($C_{32}H_{16}N_8Pb$) y 1,8-dihidroxiantraquinona ($C_{14}H_8O_4$) de Aldrich y sin purificación previa a su empleo. La electrosíntesis tradicional de los MMs se llevó a cabo en celdas de electrocristalización de vidrio 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 (MFA-EC) se realizó en una celda de fluidos especial (ca. $50\mu L$) para MFA, utilizando un electrodo de grafito altamente orientado (HOPG) como electrodo de trabajo, alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de plata como pseudo-referencia. Los experimentos de MFA-EC *in situ* se hicieron en un NanoScope IIIa (Digital Instruments), acoplado a un microscopio estereoscópico Zeiss StemiSV11. Los espectros vibracionales se obtuvieron en un espectrofotómetro IR Perkin Elmer modelo 282-B, empleando pastillas de KBr. Adicionalmente se realizó la caracterización de los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB) llevada a cabo en un microscopio electrónico de barrido Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440, con un sistema acoplado de microanálisis (EDS), utilizando un voltaje de 20 KV y una distancia focal de 25 mm para todas las muestras.

Las celdas de electrosíntesis de MMs empleadas (Fig. 1) están compuestas por dos compartimientos: anódico y catódico, separados entre sí por una placa porosa. Las celdas emplean dos electrodos de platino que se desempeñan como ánodo y cátodo, conectados a una fuente de corriente. Con el paso de corriente a través de los electrodos se produce una reacción de óxido-reducción entre las especies donadora y aceptora, generando el material que se deposita en el electrodo anódico.

Para la electrosíntesis del material molecular se introdujo una disolución $1 \times 10^{-3} M$ de 1,8-dihidroxiantraquinona en etanol absoluto y $1 \times 10^{-2} M$ de PbFt, en los compartimientos

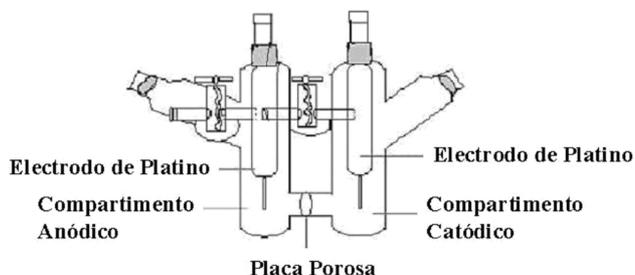


FIGURA 1. Celda de electrosíntesis.

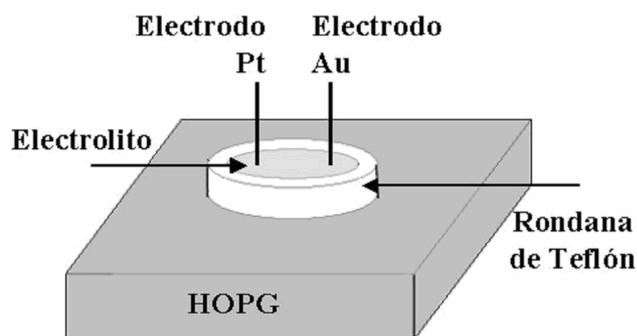


FIGURA 2. Celda de electrosíntesis del MFA.

anódico y catódico, respectivamente. Se aplicó una corriente eléctrica de $0.9 \mu\text{A}$ a 25°C para asegurar que el proceso fuera lo más lento posible, con lo que se favorecería 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. Después de que el material es depositado en el ánodo, se prepararon películas delgadas con los MMs obtenidos empleando un sustrato de vidrio Corning 7059, un evaporador con bomba de difusión, una fuente de poder de 0 a 100 A y un aparato de lectura Pirani Penny. Las medidas de IR para las películas delgadas se obtuvieron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet 5-MX. Las medidas de transmitancia UV-Vis fueron hechas con un espectrofotómetro Shimadzu 260 de doble haz. Cabe hacer notar que la cantidad de material obtenido en el electrodo anódico es mínima, por lo que es necesario repetir las electrocristalizaciones hasta obtener la cantidad de material suficiente para la posterior evaporación y preparación de las películas delgadas.

El método propuesto por los autores consiste en acondicionar el módulo electroquímico del MFA, como una celda de electrosíntesis compuesta por un sustrato de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) con características conductoras y atómicamente plano, lo que permite observar cambios en la superficie del mismo. El grafito se monta sobre un disco metálico mediante pegamentos conductores que aseguran la conductividad entre ambos. Al centro del grafito se coloca una rondana de teflón que tendrá la solución electrolítica constituida por las especies donante y aceptora (Fig. 2). Esta celda electroquímica, a diferencia de las celdas electroquímicas convencionales, consta de tres electrodos: el electrodo de referencia y el contraelectrodo, que consisten de alambres delgados, y el electrodo de trabajo, en donde se realiza el depósito del material formado representado por una superficie plana de mayor área que los otros dos. El MFA trabaja barriendo una punta de alta resolución sobre cierta superficie, -que en el presente estudio se refiere al material que se forma *in situ*- lo que permite observar el crecimiento del material conforme se deposita en la superficie del sustrato. La punta consiste de una pirámide que es puesta al final de un fleje de unos cientos de micras. Como la punta sigue de cerca el contorno de la superficie bajo ella, esto produce que el fleje se desvíe y la magnitud de la desviación sea detectada por

un sistema óptico acoplado a un mecanismo electrónico que, finalmente, es el que genera la información topográfica de la muestra. Por otro lado, el uso del MFA en la síntesis de MMs, permite realizar el estudio de los procesos electroquímicos de oxido-reducción que se llevan a cabo gracias al acoplamiento de una celda de fluidos y un módulo electroquímico (potenciostato/galvanostato) al sistema. Con esto se puede estudiar la modificación electroquímica de los MMs conforme se van sintetizando y depositando en el electrodo de trabajo (grafito) en tiempo real.

La solución electrolítica para esta celda fue preparada a partir de 0.108 g de PbFt con 0.036 g de 1,8-dihidroxiantraquinona en 15 ml de etanol absoluto. Estas cantidades corresponden a las mismas concentraciones que las empleadas por el método convencional, para así poder hacer un estudio comparativo real entre ambas técnicas. Una vez colocada la solución en el soporte del HOPG (Fig. 2), se procedió a colocar la celda electroquímica sobre éste para encerrar el electrolito y ponerlo en contacto con el electrodo de referencia y contraelectrodo. Para realizar la voltametría cíclica se empleó el módulo de electroquímica en su modo potenciostato. Los intervalos de voltaje para la voltametría cíclica entre el HOPG y el electrodo de Pt se seleccionaron de tal manera que fueran menores a los potenciales de barrera para cada una de las mezclas. La velocidad de barrido de potencial fue de 45mV/seg en todos los casos.

Se evaluó en las películas delgadas obtenidas por los dos mecanismos la variación de la corriente eléctrica como función del voltaje a temperatura constante de 25°C . En las películas obtenidas a partir de los materiales sintetizados en las celdas de electrosíntesis convencionales, se evaluó además la variación de la corriente eléctrica con la temperatura. Se empleó una fuente de voltaje Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 485, acoplados a un sistema de adquisición de datos y una computadora PC. Empleando los datos anteriores, se determinó la resistencia, además de la conductividad eléctrica que presentan estos materiales.

3. Resultados y discusión

Inicialmente se realizó un estudio del comportamiento redox tanto de la PbFt como del compuesto 1,8-dihidroxiantraquinona por separado, 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 (ver Fig. 3), 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 era suficientemente alta en los aceptores y la energía de ionización suficientemente baja en los dadores para que pudiesen originar fácilmente los iones radicales y, por otra parte, si éstos una vez generados, fuesen suficientemente estables para cristalizar. El potencial de reducción obtenido para el compuesto 1,8-dihidroxiantraquinona es: $E_{red} = -0.95 \text{ V}$ y el potencial de oxidación para la PbFt presenta un valor de

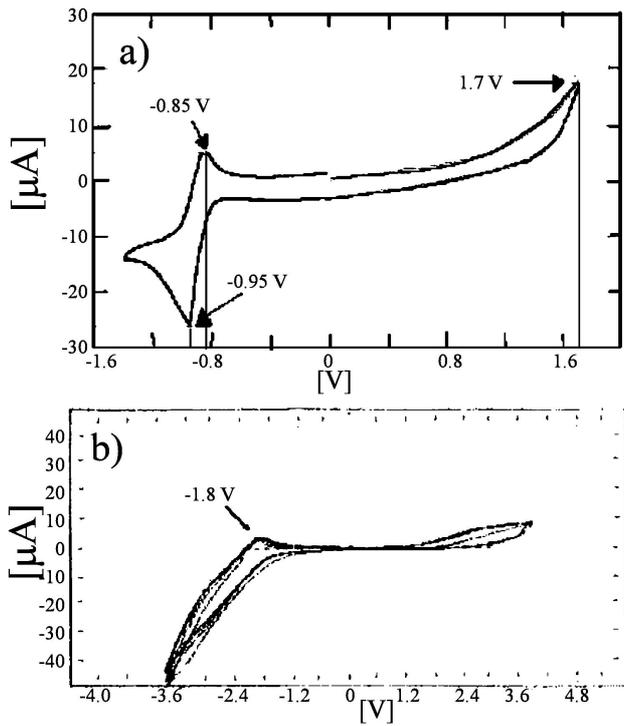


FIGURA 3. Voltametrías Cíclicas para (a) 1,8-dihydroxiantraquinona y (b) PbFt.

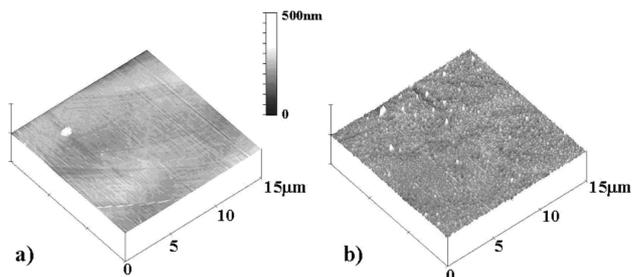


FIGURA 4. Imagen MFA $15 \times 15 \mu\text{m}$ (a) 0 ciclos (HOPG), (b) 20 ciclos de película delgada del material molecular formado a partir de PbPc y 1,8-dihydroxiantraquinona.

$E_{ox} = -1.8 \text{ V}$. De acuerdo con G. Saito y J. Ferraris [9], los compuestos que presentan grandes probabilidades de formar MMs, son aquellos formados por los compuestos dadores y aceptores en los que se cumple que $-0.02 \text{ V} \leq \Delta E_{redox} \leq 0.34 \text{ V}$. El ΔE_{redox} para los compuestos de partida es de 0.85 V , lo que de acuerdo con Saito y J. Ferraris [9], sería indicio de la baja probabilidad de síntesis de MMs; sin embargo, aunque la regla anterior es una buena aproximación en la síntesis de MMs con propiedades eléctricas, se estableció para materiales análogos al TTF-TCNQ [9], lo que no necesariamente se aplica a los MMs del presente estudio, que se encuentran constituidos a partir de PbFt y 1,8 dihydroxiantraquinona. A pesar de lo anterior, se procedió a sintetizar estos compuestos para verificar si esta regla se cumplía para materiales con diferentes estructuras químicas.

En este punto se observa la primera ventaja de la utilización del módulo de electrosíntesis del MFA, ya que la elec-

trósis de MMs implica inicialmente un estudio redox que en el MFA puede realizarse simultáneo a la formación del material, mientras que por el método convencional implica dos pasos aislados: el estudio redox y posteriormente la electrosíntesis.

La electrosíntesis en celdas convencionales se llevó a cabo repetidas veces modificando los diferentes parámetros de operación como son: temperatura de trabajo, concentración de reactivos, corriente eléctrica asignada y solvente utilizado, hasta encontrar las variables experimentales exactas para la electrocristalización. Cabe hacer notar que el tiempo para llevar a cabo una electrosíntesis puede variar de una semana hasta casi dos meses, contrariamente a la preparación de MMs en el MFA que requiere tiempos de alrededor de 3 horas en promedio. La Fig. 4 muestra una imagen de MFA tridimensional del material molecular formado con los compuestos de partida, donde se observa el depósito del material como película. Las características de morfología superficial de la película formada cambian conforme aumentan los ciclos de barrido hasta obtener una película relativamente uniforme con una rugosidad media de 3.0 nm . Para lograr esta uniformidad se realizaron 20 ciclos de barrido de potencial en el MFA. Así entonces, por este método es posible monitorear la formación del material conforme se va llevando a cabo. Otro aspecto favorable en el uso de MFA radica en que el material que se obtiene por este método, es directamente en forma de película *in-situ* durante el proceso de electrosíntesis del material, lo cual representa una gran ventaja en estudios sobre MMs que se consideran un campo nuevo de la ciencia e ingeniería de los materiales.

En el caso de la electrosíntesis de MMs en celdas convencionales de electrocristalización, el material se obtiene en forma de polvo y no de película como en el caso de MFA. Para posteriores mediciones de propiedades eléctricas es necesario preparar una película delgada por el método de evaporación al vacío. La finalidad de la espectroscopía IR en la película delgada obtenida por el método anterior fue determinar la presencia de los grupos funcionales y enlaces más importantes y representativos de los diferentes compuestos sintetizados, y así poder determinar si durante la evaporación térmica utilizada para la preparación de la película se llevaron a cabo cambios químicos significativos en este material. Debido a la estabilidad térmica presente en la PbFt, se esperaba que no ocurriesen cambios o reacciones químicas durante este proceso. En la Tabla I se muestran las bandas características para el compuesto en polvo y película delgada. Las señales en el material, cuando se encuentra en forma de película, muestran ligeros cambios en su localización, debido a que en las películas delgadas depositadas por cualquier método, se generan esfuerzos internos que afectan los ángulos y la energía de enlace intramolecular; sin embargo, el material no sufrió alteración alguna durante su evaporación y preparación de película.

Una vez que cada material molecular fue sintetizado y preparado como película delgada, se analizó por EDS encontrándose la composición química cualitativa correspondien-

TABLA I. Bandas características de IR (cm^{-1}) para el material molecular obtenido en celdas de electrosíntesis, tanto en polvo como en película delgada.

Compuesto	ν (C-H) (cm^{-1})	ν (C-C) (cm^{-1})	ν (C=N) (cm^{-1})
Polvo	1625	1508	1114
Película delgada	1625	1505	1113

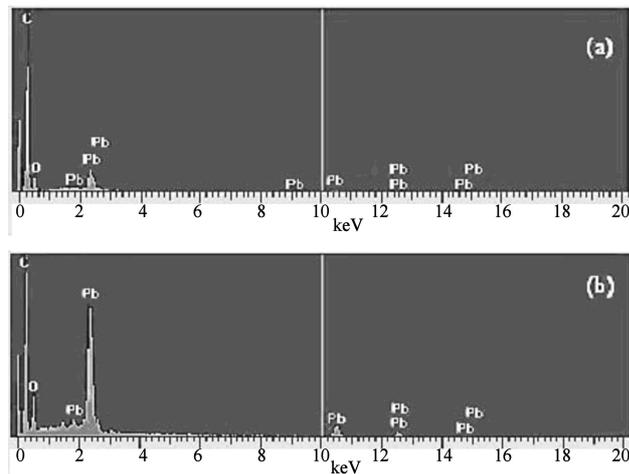


FIGURA 5. Análisis EDS para el material sintetizado en (a) celda electroquímica y (b) módulo de electrosíntesis del MFA.

te. En la Fig. 5 se muestran respectivamente los resultados del análisis para los MMs sintetizados en la celda convencional y en el módulo de electrosíntesis del MFA. En ambos casos se tiene la presencia de elementos referentes tanto de la especie inorgánica, como es el plomo de la ftalocianina, como de la especie orgánica, como es el oxígeno de la 1,8-dihidroxiantraquinona, lo que es indicativo de la reacción entre las dos especies químicas.

La Fig. 6 muestra microfotografías obtenidas por MEB del material sintetizado tanto en las celdas de electrosíntesis como en el MFA. En ellas, se observa que ambas películas están constituidas por una morfología heterogénea. La imagen de MFA, tomada después de 50 ciclos de barrido de potencial, muestra zonas con apariencia menos cristalina y más homogénea con respecto a la imagen de la película de la celda de electrosíntesis convencional. Esto se puede deber a la disposición, arreglo y geometría de los electrodos de esta celda. A partir de los estudios de EDS y MEB se presentan desventajas al utilizar el módulo electroquímico del MFA para la preparación de nuevos MMs, ya que por las características de la película depositada sobre el sustrato de HOPG, no es posible realizar un análisis cuantitativo que permita la caracterización exacta de la película. La presencia del carbono del sustrato y su gran cantidad porcentual en comparación con las cantidades depositadas de los MMs, enmascara los compuestos de la película y por tanto, llegan a ser difíciles de detectar.

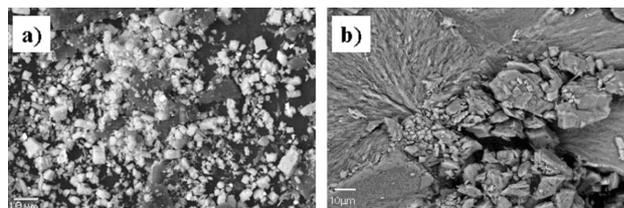


FIGURA 6. Morfología del material sintetizado en (a) celda electroquímica y (b) módulo de electrosíntesis del MFA, obtenida mediante el Microscopio Electrónico de Barrido a 8500x.

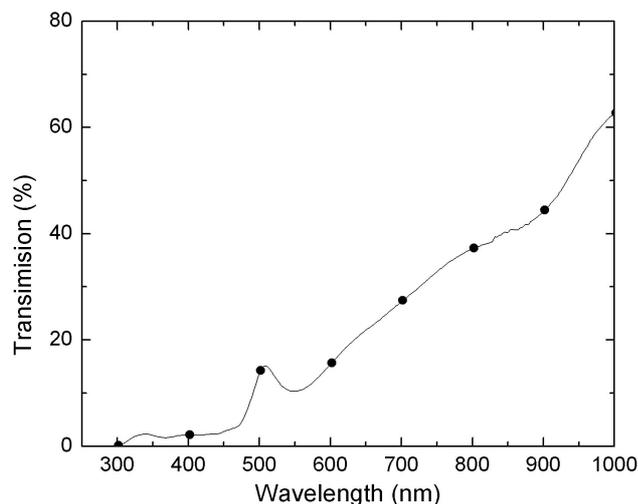


FIGURA 7. Espectroscopía UV-vis para la película de MM.

La PbFt al igual que el resto de las MFTs, presenta dos típicas bandas de absorción denominadas: la banda Q en la región visible del espectro y la banda B o Soret en la región violeta o ultravioleta [10]. Los espectros UV-vis para el material sintetizado en celdas convencionales se representan en la Fig. 7, en donde se observan bandas en las regiones entre 450-650 y 300-400 nm correspondientes a las bandas Q y Soret respectivamente, atribuidas a las transiciones $\pi - \pi^*$ en el macrociclo de la ftalocianina. El máximo pico de absorción en la banda Q, es asignado a la región lejana de la longitud de onda por la coordinación del 1,8 dihidroxiantraquinona al ión metálico de la ftalocianina, lo que da origen a la formación del material. Debido a que el ligante bidentado puede incrementar la distancia interfacial entre los macrociclos, el traslape orbital $\pi - \pi$ directo no ocurre y la banda Q se mantiene. La presencia de la banda de absorción puede ser interpretada como un traslape de los orbitales π a través del ligante.

Se evaluó a 25°C , tanto la corriente eléctrica transportada, como la resistencia y la conductividad eléctrica de cada material. Los resultados se presentan en la tabla 2 donde se observa que la película delgada del material sintetizado en el MFA es quien mayor conductividad presenta, posiblemente debido a la naturaleza conductora del grafito y a un mejor ordenamiento del material sintetizado. Por otro lado, los valores de conductividad a temperatura ambiente de ambos materiales se encuentran en el intervalo de conductividad eléctrica

TABLA II. Corriente Eléctrica, Resistencia y Conductividad eléctrica en los materiales sintetizados en (a) celda electroquímica y (b) módulo de MFA a 25°C, con un voltaje óhmico de 100 V

Material	Corriente Eléctrica (A)	Resistencia (Ω)	Conductividad Eléctrica ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
a	6.25E-11	1.6E12	2.75E-6
b	4.238E-10	2.36E11	4.96E-3

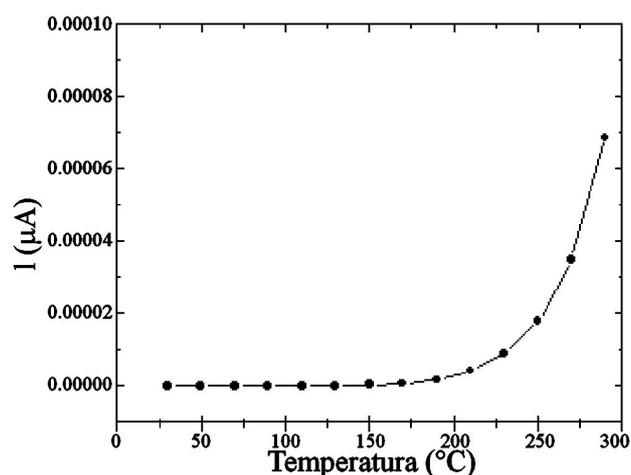


FIGURA 8. I vs T para la película del material sintetizado en celda convencional.

para los MMs semiconductores (10^{-6} a $10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [3,11]. Esto es importante debido a que un semiconductor molecular, se define generalmente en términos de su conductividad a temperatura ambiente además de la estructura, forma de apilamiento y traslape entre sus orbitales. Una posible desventaja de la electrosíntesis en el MFA, es la presencia de pegamentos conductores entre el sustrato y los discos metálicos que sujetan la muestra al microscopio, ya que podrían interferir con las mediciones de conductividad en la dirección transversal al electrodo.

En la película delgada del material sintetizado en celdas convencionales se realizó el estudio de la variación de la corriente eléctrica con la temperatura. La Fig. 8 muestra un claro comportamiento semiconductor del material, ya que al incrementarse la temperatura del mismo también se incrementa la circulación de corriente. Un estudio comparativo en el material preparado con el MFA no fue posible, debido a las características conductoras del sustrato y al arreglo del HOPG comentadas anteriormente.

4. Conclusiones

Se ha presentado la electrosíntesis de nuevos materiales moleculares constituidos por ftalocianina de plomo (II) y 1,8-dihidroxi-antraquinona. Los MMs sintetizados se prepararon a partir de dos vías: la electrosíntesis en celdas convencionales y, como un método alternativo, la electrosíntesis en el módulo de electrocristalización del microscopio de fuerza atómi-

ca, donde es posible monitorear paso a paso la formación y depósito del material. El método propuesto por los autores, presenta considerables ventajas respecto al método tradicional: la primera de ellas es el hecho de que simultáneo a la síntesis del material, es posible realizar el estudio de voltametría cíclica para determinar los potenciales de oxidación y reducción de las especies involucradas; por el método tradicional, se requieren dos etapas diferentes: la voltametría cíclica y, posteriormente, la electrosíntesis del material. La segunda ventaja en el uso del módulo del microscopio, es la velocidad de síntesis de los materiales, ya que requiere tiempos de alrededor de 3 horas comparado con el método tradicional que emplea de una semana hasta dos meses. Por otro lado, los materiales obtenidos empleando el microscopio se depositan en forma de película, mientras que los obtenidos por el método tradicional se depositan en el ánodo de la celda y posteriormente deben evaporarse como un paso adicional, para formar la película delgada.

Algunos de los inconvenientes encontrados en el método de MFA propuesto por los autores, radican en la aplicación de un menor número de técnicas que permitan una mejor caracterización de los materiales obtenidos: en la electrosíntesis convencional el material se presenta en forma de polvo, que puede ser posteriormente manipulado para su análisis en técnicas como espectroscopía IR, análisis elemental y difracción de rayos X, entre otras. Las películas obtenidas en el módulo de electrosíntesis del microscopio, sólo pueden ser analizadas por técnicas como MEB y EDS, lo que no da información suficiente sobre la composición química y estructural de los materiales. De la información proporcionada por EDS, queda claro además, que se debe escoger cuidadosamente el material que se empleará como electrodo de trabajo para poder discernir claramente entre los diferentes elementos químicos que pertenecen al material electrodepositado y los que pertenecen al sustrato conductor. Por otro lado, la cantidad de material que se deposita en la superficie del electrodo de trabajo es poca debido al volumen tan pequeño de electrolito ($50\mu\text{l}$) que se introduce en la celda electroquímica. Finalmente, las películas delgadas de los materiales sintetizados obtenidas por ambos métodos, presentan una conductividad a 25°C considerada dentro del intervalo propuesto para MMs semiconductores. Sin embargo; la medición de las propiedades eléctricas en los materiales sintetizados en el módulo electroquímico del microscopio, se ven afectadas por el sustrato de grafito conductor sobre el que se depositan, por lo que no fue posible evaluar la variación de la corriente eléctrica con la temperatura tal y como se realizó en las películas de los MMs preparados por el método convencional.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT, proyecto número J36715-U. Por otro lado; se agradece también al Dr. Bernardo Frontana Uribe del Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades prestadas para la realización de voltametrías cíclicas en los compuestos de partida.

-
1. M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1481.
 2. S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1469.
 3. J. Simon y F. Tournillac, *New Journal of Chemistry* **11** (1997) 383.
 4. A. Ortiz-Rebollo, V. García-Montalvo, J. Gómez-Lara y M.E. Sánchez-Vergara, *J. Coord. Chem.* **54** (2001) 441.
 5. N.R. Armstrong, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **4** (2000) 414.
 6. K. Yakushi, M. Sakuda, H. Kuroda, A. Kawamoto y J. Tanaka, *Chem. Lett.* **7** (1986) 1161.
 7. R. Izaff, K. Pawalk y J. Bradshaw, *Chem. Rev.* **91** (1991) 1721.
 8. K. Soo-Jong, M. Michiko y S. Kiyotaka, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **4** (2000) 136.
 9. G. Saito, y J.P. Ferraris, *Buil. Chem. Soc. Jpn.* **26** (1980) 2141.
 10. M. Sakata, M. Sumimoto, M. Gushima, H. Fujimoto, y S. Matsuzaki, *Solid State Communications* **121** (2002) 363.
 11. J. Simon, *New Journal of Chemistry* **10** (1986) 295.