



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

SÍNTESIS DE UN COMPUESTO ORGÁNICO DE TIPO
FERROCENILCHALCONA; ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

JESÚS EMMANUEL CERÓN CASTELÁN

ASESORES:

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

DRA. ROSA ANGELES VÁZQUEZ GARCÍA

DEDICATORIA

A dios, por haberme permitido alcanzar una de mis muchas metas, por estar conmigo en cada instante dándome salud y fortaleza para poder escribir, presentar y aprobar esta tesis.

A mis padres Rita y Jesús, por quienes hoy estoy aquí, gracias por su paciencia, comprensión, amor, consejos, regaños, confianza y motivación, los quiero mucho, y con mucho cariño les dedico esta tesis.

A mi hermano Abraham que sin importar que tantas veces peleemos siempre estamos para apoyarnos y querernos, gracias por tu apoyo, burlas, regaños, enojos, buenos consejos y amor que me has brindado.

A mi novia Violeta que siempre ha estado a mi lado en los buenos y malos momentos, te dedico esta tesis con mucho cariño.

A mis abuelos Socorro y Marcelino, gracias por su apoyo y consejos esta tesis está dedicada a ustedes.

En especial a mi abuelita Consuelo, gracias por todas las enseñanzas y consejos brindados aunque hoy no te encuentres a mi lado físicamente siempre estás en mi corazón y sé que aún me vez y apoyas, esta tesis es para ti.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a dios, por haber puesto en este largo camino a personas tan buenas y exitosas como mis padres, mi hermano, mi novia, mis profesores y mis amigos gracias porque no lo hubiera logrado sin su apoyo, por darme la fuerza, deseo e inteligencia necesaria para terminar mis estudios.

Agradezco de manera muy especial a la Dra. Verónica Salazar Pereda por aceptar ser mi directora de tesis, por dejarme trabajar en el laboratorio 4, por guiarme y apoyarme en este largo camino, por la paciencia, la disponibilidad y por los conocimientos que me apporto y pude adquirir, por los regaños que siempre me impulsaron a ser mejor.

Agradezco a mis papas ya que ustedes son mi más grande ejemplo de vida, de perseverancia y constancia para salir adelante y disfrutar de la vida, gracias por esas horas de desvelo a mi lado, gracias por siempre llevarme de la mano, gracias por esas horas de lucha incansable para que nunca careciera de nada y gracias por siempre estar para mí con el amor incondicional que siempre me han manifestado y esas ganas de vernos triunfar a mí y a mi hermano.

A mi hermano Abraham por su apoyo brindado en cada momento, su amor y paciencia.

A mi novia Violeta que me brindó su apoyo, tiempo, conocimiento y amor para que yo pudiera ser mejor y para poder llegar a concluir este trabajo.

Agradezco a la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y a la Dra. Karina Alemán Ayala por el apoyo que me brindaron, la paciencia, confianza, tiempo, conocimiento brindado y por permitirme trabajar en el laboratorio del área de materiales y con los equipos necesarios para la caracterización y análisis de los compuestos.

A mis amigos Gerardo, Ociel, Héctor, Chucho, Hisashi, Diego, Victor, Erik, Abril, Miguel, Luis y Dani por su apoyo en este largo camino, sus conocimientos brindados y su tiempo invertido.

A cada uno de los doctores y maestros que tuve a lo largo de mi formación en la licenciatura, por su conocimiento, paciencia y apoyo que me brindaron

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 4 del Área Académica de Química y en el laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección de la Dra. Verónica Salazar Pereda, la Dra. Rosa Angeles Vázquez y la Dra. Karina Alemán Ayala García con el apoyo financiero de los proyectos:

1. Proyecto CONACyT CB-2013 (CONACyT 223800). Titulado: Síntesis de compuestos organometálicos de iridio, con ligantes polidentados, del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}2}(\text{Ph})_2\text{N}_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}2}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ y $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{TpmpIr}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$: aplicación en procesos de activación C-H y C-C de $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{R}$ donde ($\text{R}'=-\text{CH}_3$ $\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R}'=\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R}'=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{R}=-\text{CH}_3$), mercaptopiridina, alquilarilcetona y la 2,4-pentanodiona.

2. Proyecto PAI-UAEH-2015 número de Referencia OEI2.PI4 titulado: Síntesis y estudio de complejos de iridio con ligantes hetero-escorpionatos en activación catalítica y posibles aplicaciones en hds, frente a tiofenos sustituidos en las posiciones 2,5.

3. Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis”.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el siguiente evento de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado “Síntesis de oligoferrocenilchalconas conjugadas y estudio de sus propiedades ópticas” Cerón Castelán, Jesús Emmanuel; Vázquez García, Rosa Angeles; Coreño Alonso, Juan; Coreño Alonso, Oscar; Alemán Ayala, Karina; Salazar Pereda, Verónica, Hotel Camino Real, Saltillo, Coahuila. Del 22 al 25 de septiembre de 2015.

INDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- GENERALIDADES	3
2.1 Conductividad.....	3
2.4 Luminiscencia de los polímeros conjugados	6
2.5 Electroluminiscencia	6
2.7 Condensación aldólica de cetonas y aldehídos. ^[10]	7
2.7.1 Condensación aldólica catalizada por base	7
2.7.2 Condensación aldólica catalizada con ácido	8
3 ANTECEDENTES	10
3.1 Ferroceno	10
3.2 Síntesis de polímeros que contienen metales	13
3.3 Conductividad.....	17
3.5 Polímeros orgánicos poli(fenilen-vinilenos)	18
4 OBJETIVOS	27
4.1 General.....	27
4.2 Específicos.....	27
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
5.1 Materiales y reactivos.....	28
5.2 Equipos e instrumentación.....	28
5.3 Reacción de acilación de friedel y craft (acetilación del ferroceno). ^[30]	29
5.4 Acilación de acetilferroceno. ^[30]	30
5.5 Síntesis de la ferrocenilchalcona	31
5.6 Mediciones ópticas	32
6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
6.1 Caracterización estructural	34
6.1.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	34
6.1.1.1 Caracterización por IR-FT del diacetilferroceno.....	34

INDICE

6.1.1.2 Caracterización por IR-FT de la ferrocenilchalcona.	35
6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear	36
6.1.2.1 Espectro de RMN de ^1H del monoacetilferroceno.	36
6.1.2.2 Espectro de RMN de ^1H del diacetilferroceno	37
6.1.2.3 Espectro de RMN de ^{13}C del diacetilferroceno	38
6.1.2.4 Espectro de RMN de $\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$ del diacetilferroceno.....	39
6.1.2.5 Espectro de RMN de ^1H de la ferrocenilchalcona	40
6.2.2 Calculo del E_{gap} óptico.....	42
6.2.4 Calculo del rendimiento cuántico.....	44
6.2.5 Mediciones eléctricas	45
7 CONCLUSIONES	47
8 REFERENCIAS	48

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Bandas de conducción y de valencia	3
Figura 2. Representación de semiconductores dopados tipo “n” y tipo “p”.	4
Figura 3. Cadena de carbonos conjugada.....	5
Figura 4. Primera estructura propuesta para el ferroceno	11
Figura 5. Estructura tipo sándwich del ferroceno.....	11
Figura 6. Compuestos tipo sándwich (metallocenos).....	12
Figura 7. Estructura de polímeros conjugados usados como elementos emisores en dispositivos electroluminiscentes	18
Figura 8. Diagrama de empaquetamiento molecular de 2,2'-(1,4-fenilenodivinileno) bisquinolinas, en donde se muestran las interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno.....	21
Figura 9. Moléculas A y B que poseen el mismo número de carbonos conjugados entre el donador amino y el aceptor carbonilo, sin embargo el compuesto B mejora la hiperpolarizabilidad 25 veces más que A.....	22
Figura 10. Polímeros sintetizados.	23
Figura 11. Espectro de IR del diacetilferroceno.....	34
Figura 12. Espectro IR de la ferrocenilchalcona	35
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del monoacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.	36
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del diacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.	37
Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C del diacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.	38
Figura 16. Espectro de RMN $\{^{13}\text{C-H}\}$ del diacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.....	39
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H de la ferrocenilchalcona en CDCl_3 a 400 MHz.....	40
Figura 18. Grafica de absorción de la ferrocenilchalcona en cloroformo.	41
Figura 19. Espectro de emisión de la ferrocenilchalcona en cloroformo.....	43
Figura 20. Curva de corriente-voltaje de la ferrocenilchalcona 1:2.....	46

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo general de una condensación aldólica.....	7
Esquema 2. Mecanismo de una reacción de condensación aldólica catalizada por base.....	8
Esquema 3. Mecanismo de una reacción de condensación aldólica catalizada por ácido	9
Esquema 4. Obtención de ferroceno a partir de: a) Kealey y Pauson ¹¹ ; b) Millar ¹²	10
Esquema 5. Síntesis de poli(ferroceniletlenos) por apertura de anillo (ROP).	13
Esquema 6. Síntesis por métodos interfaciales de poliamidas y poliureas que contienen ferroceno.....	15
Esquema 7. Copolimerización por condensación tipo Knoevenagel de bisferrocenilos puenteados.	16
Esquema 8. Polimerización intramolecular por el método de condensación de tipo Knoevenagel.....	16
Esquema 9. Síntesis de moléculas OPV.....	20
Esquema 10. Ruta sintética para la obtención de oligómeros fenilenodivinilenobisquinolinas.	21
Esquema 11. Incremento en la conjugación inducida por un ión metálico en el esqueleto del polímero y el correspondiente cambio de respuesta.....	23
Esquema 12. Síntesis del producto 10 que es utilizado para preparar el polímero.	24
Esquema 13. Síntesis del compuesto 13b	25
Esquema 14. Síntesis del polímero 1 y 2	26
Esquema 15. Síntesis del monoacetilferroceno.....	29
Esquema 16. Síntesis de acetilferroceno	30
Esquema 17. Síntesis de la ferrocenilchalcona	31

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Bandas de vibración del diacetilferroceno	34
Tabla 2. Bandas de vibración de la ferrocenilchalcona.....	35

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

Band gap	Banda prohibida
cm⁻¹	1/centímetros.
Cp	Ciclopentadienilo.
d	Débil
eV	Electronvolts.
f	fuerte
g	Gramos
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital. (Orbital molecular más alto ocupado).
HPLC	High-performance liquid chromatography (Cromatografía líquida de alta eficacia).
IR	Espectroscopia infrarroja.
L	Litros.
LED	Diodo emisor de luz.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital. (Orbital molecular más bajo sin ocupar).
m	Media.
mg	Miligramos.
nm	Nanómetros.
RMN de ¹H	Resonancia magnética nuclear de protón.
RMN de ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono.
RMN de [¹³C-¹H]	Resonancia magnética nuclear de carbono acoplada a proton
rpm	Revoluciones por minuto.
ROP	Polimerización por apertura de anillo.
st	Estiramiento.
ONL	Óptica no lineal.
OPV	Oligo(fenilenvinileno).
Ppm	Partes por millón.
PPE	Poli(p fenilenvinileno).
PPF	Poli(p-fenileno).
PPV	Poli(p-fenilenvinilideno).
Uv-vis	Ultravioleta-visible.
V= volts	Volts.
°C	Grados centígrados.
λ	Longitud de onda.
φ	Rendimiento cuántico.
δ	Deformación.
γ	Esqueleto del anillo.

RESUMEN

RESUMEN

La obtención de nuevas formas de energía, como la energía solar son necesarias para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como son las celdas solares orgánicas, de las cuales actualmente ha aumentado el número de estudios publicado con resultados satisfactorios en sus aplicaciones.

Las celdas solares orgánicas son fabricadas por lo general con polímeros conjugados semiconductores, que poseen átomos de carbono en la cadena principal con una hibridación sp^2 que le permite la conjugación extendida de electrones π favoreciendo su conductividad eléctrica.

En el presente trabajo se presenta la síntesis de la ferrocenilchalcona conjugada derivada del 2,5-bisooctil(oxi)tereftalaldehido y diacetilferroceno con estequiometria 2:1 respectivamente a través de una reacción de condensación aldólica. Una vez obtenido el producto la estructura molecular del compuesto fue confirmada por medio de técnicas espectroscópicas de RMN de 1H y FT-IR.

Así mismo se realizó la caracterización óptica mediante UV-vis y Fluorescencia en solución de la ferrocenilchalcona. Posteriormente se realizaron pruebas de fotoconductividad en película, los datos obtenidos de conductividad oscura y fotoconductividad sugieren su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

Los polímeros son moléculas de masa molecular grande, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades monoméricas de peso molecular relativamente bajo.^[1] Estos polímeros se encuentran en materiales como plásticos, fibras sintéticas y naturales, el caucho, los adhesivos, las proteínas, los polisacáridos (como el almidón y la celulosa) y los ácidos nucleicos (compuestos esenciales para la vida), se presentan un gran número de aplicaciones, juguetes, aparatos domésticos, recubrimientos y pinturas entre otros.

Desde hace algún tiempo una gran cantidad de polímeros conductores ha sido reportada sin embargo al no estar bien caracterizados y al no conocer las propiedades conductoras de éstos su utilización en aplicaciones potenciales fue disminuida. La existencia de los polímeros se remonta al siglo XIX donde se obtuvo el primer registro de un polímero orgánico sintético con propiedades conductoras. En 1840, Frische nombró a este polímero anilina, debido al nombre científico de la planta *Indigofera anil* en la cual la presencia de sales de cobre o de hierro ocasionan que los cloratos alcalinos oxiden la anilina y produzcan otro colorante conocido como negro de anilina.^[2]

Un nuevo tipo de polímero que ha cobrado interés es el que contienen metales de transición dentro de su estructura, estos son llamados polímeros organometálicos. Estos polímeros organometálicos han atraído la atención de varios grupos de investigación, debido a que poseen propiedades diferentes a la de los polímeros orgánicos convencionales; por ejemplo conductividad eléctrica, comportamiento magnético y estabilidad térmica,^[3] características que los colocan en el desarrollo de tecnologías de vanguardia como celdas fotovoltaicas, láseres y diodos luminiscentes.

El primer compuesto organometálico de estructura y propiedades diferentes conocido fue el ferroceno, éste condujo al desarrollo de la química organometálica moderna. Desde su descubrimiento se han realizado grandes esfuerzos para sintetizar polímeros que contengan ferroceno dentro de su estructura para que puedan tener aplicación en catálisis homogénea, sales de transferencia de carga, recubrimiento de electrodos y recientemente como materiales en óptica no lineal (ONL).^[4]

INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los desafíos que se ha impuesto el químico es el sintetizar polímeros de estructura bien definida que sean capaces de conducir electricidad, de manera que estos compuestos puedan ser incorporados en dispositivos electrónicos, circuitos eléctricos como cables de luz, etc. La consecución de este desafío involucra a cientos de laboratorios de todo el mundo, dedicados a la síntesis y caracterización de este tipo de estructuras.

Es importante mencionar que polímeros orgánicos conjugados que contienen moléculas aromáticas en su estructura presentan una excelente actividad como materiales fotoluminiscentes, electroluminiscentes o como semiconductores. ^[5]

De acuerdo con las consideraciones previas al presente trabajo de investigación se tiene como objetivo sintetizar y caracterizar monómeros y oligómeros organometálicos, que contengan ferroceno en su estructura, mediante reacciones de condensación de tipo aldólica, que además presenten una conjugación total en su estructura, de manera que las propiedades de estos nuevos materiales sean versátiles y mejores a las de los polímeros orgánicos tradicionales.

2.- GENERALIDADES

2.1 Conductividad

Una característica importante de los materiales poliméricos tradicionales es en que no pueden conducir la electricidad, razón por la cual se les conoce como materiales aislantes. La mayoría de los polímeros no pueden conducir electricidad y es debido a que no disponen de electrones libres que generen cargas eléctricas. Sin embargo, después de ciertas modificaciones, un polímero puede convertirse en conductor de electricidad, nombrándolo polímero semiconductor.

Dependiendo de la facilidad que tienen los materiales para conducir electricidad pueden ser clasificados en conductores, semiconductores y aislantes. Debido a las interacciones intra e intermoleculares, los niveles energéticos (electrónicos) basal y excitado se transforman en las bandas electrónicas de valencia y de conducción respectivamente, donde la banda de valencia es conocida como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) siendo este el orbital ocupado de mayor energía y la banda de conducción como LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) siendo el orbital desocupado de menor energía, de tal manera que entre las bandas una diferencia energética conocida como E_{gap} ^[6] figura 1:

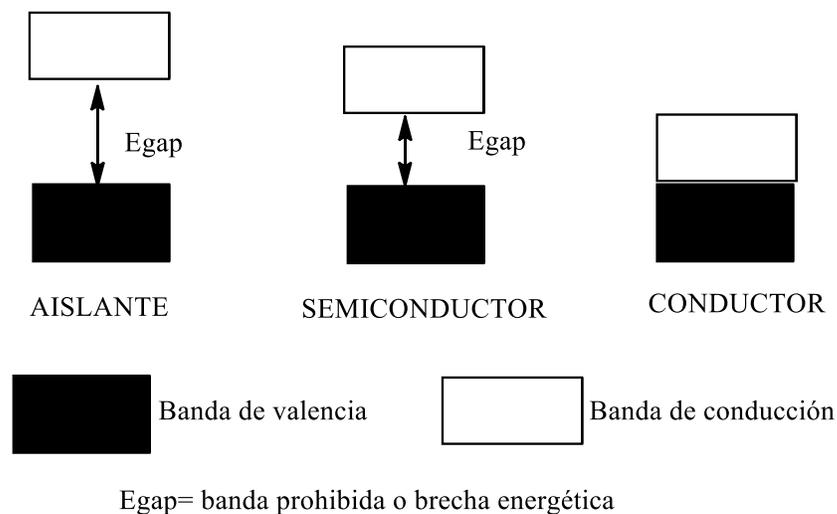


Figura 1. Bandas de conducción y de valencia

GENERALIDADES

Como se aprecia en la figura 1, la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción en un conductor es de una magnitud igual a cero por lo que los electrones pasan libremente de una banda a otra, en cambio en un aislante tiene un ancho de banda mayor a 3 eV por lo que sería necesario aplicar una gran cantidad de energía para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción. Por último, el semiconductor tiene un ancho de banda más pequeña por lo tanto los electrones requieren poca energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.^[6]

Una forma de favorecer la conductividad en los polímeros semiconductores es mediante el dopado. El dopado modifica la cantidad de electrones en las bandas de conducción y de valencia. Los dopantes conocidos como tipo “p” extraen electrones de la banda de valencia, dejando huecos en esta banda. Los dopantes conocidos como tipo “n” agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera existen electrones que se pueden mover libremente en esta banda como se observa en la figura 2.^[6]

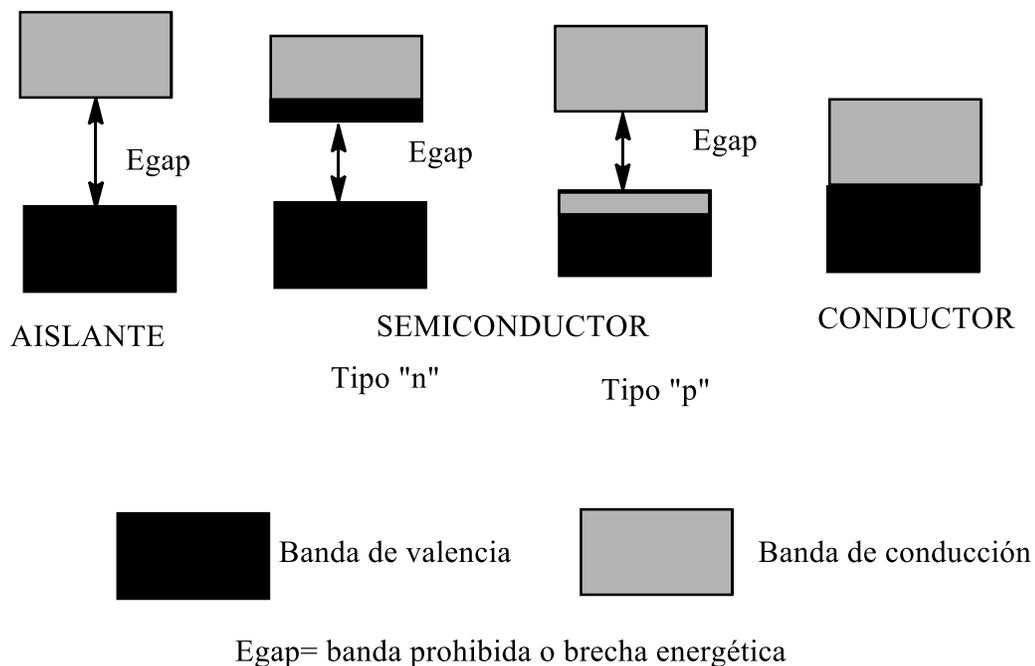


Figura 2. Representación de semiconductores dopados tipo “n” y tipo “p”.

GENERALIDADES

Un polímero u oligómero semiconductor es aquel que tiene conjugación en su estructura, la conjugación se muestra en la figura 3, haciendo que estos materiales orgánicos tengan una alta deslocalización de electrones π en su cadena principal, lo que origina que tengan propiedades eléctricas y ópticas inusuales que se pueden usar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.^[6]

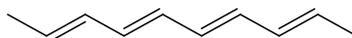


Figura 3. Cadena de carbonos conjugada

Este tipo de estructura tiene como propiedad fundamental poseer orbitales electrónicos π extendidos sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles está deslocalizado y tiene una gran libertad de movimiento, de manera que es posible conseguir la conducción de electricidad.

Al realizar un dopaje se puede aumentar la conducción de electricidad de un polímero semiconductor. Este proceso consiste en incorporar a la estructura cierto tipo de átomos, cuya electronegatividad es marcadamente diferente de la que posee el carbono.^[7] Los polímeros semiconductores se pueden clasificar en semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

2.2 Semiconductores intrínsecos

Los polímeros intrínsecamente semiconductores son aquellos que no tienen impurezas en su estructura, la conductividad eléctrica se origina de la conjugación extendida de los electrones π a lo largo de la cadena polimérica.^[8]

2.3 Semiconductores extrínsecos

Los polímeros extrínsecamente semiconductores contrario a los semiconductores intrínsecos son aquellos que deben su conductividad a la alteración de su estructura por la presencia de impurezas, generalmente los átomos de las impurezas corresponden a elementos

semiconductores, estas impurezas le confieren conductividad eléctrica, manteniendo sus características físicas.^[9]

2.4 Luminiscencia de los polímeros conjugados

La conductividad eléctrica no es la única propiedad de los polímeros altamente estudiada, la luminiscencia de los polímeros se puede definir como la des-excitación de un átomo o molécula por emisión de fotones. El proceso de luminiscencia se puede clasificar de acuerdo al origen de la excitación que se produce como por ejemplo:

- Fotoluminiscencia. Cuando se utilizan fotones de baja energía para excitarlo, como luz visible o ultravioleta.
- Electroluminiscencia. Cuando se utiliza un campo eléctrico para excitarlo
- Quimioluminiscencia. La energía es derivada de una reacción química.
- Bioluminiscencia. Si la reacción química se produce en un organismo vivo.
- Sonoluminiscencia. Cuando el material se excita por ultrasonido.
- Magnetoluminiscencia. Cuando la excitación es inducida por campos magnéticos.

El proceso de luminiscencia se denomina fluorescencia cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga de su valor original a $1/e$ es del orden de 10^{-3} s. Mientras que cuando el tiempo es de segundos, minutos u horas el fenómeno luminiscente se denomina fosforescencia

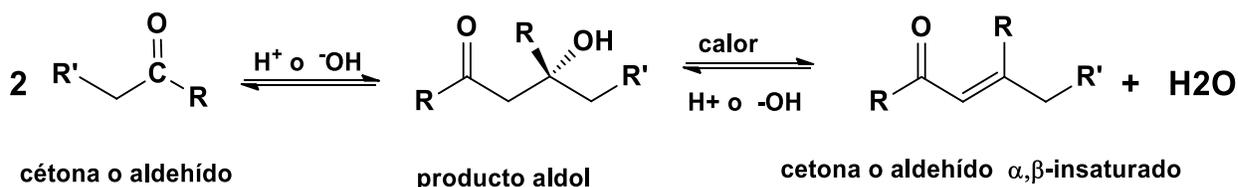
2.5 Electroluminiscencia

La electroluminiscencia se define como la emisión de luz, por parte de un material, mediante la aplicación de una diferencia de potencial que fluye a través del material o por causas de la fuerza de un campo eléctrico.

2.7 Condensación aldólica de cetonas y aldehídos.^[10]

Algunas de las reacciones más importantes de los enolatos de los compuestos carbonílicos son las condensaciones. Las condensaciones unen entre sí dos o más moléculas, con frecuencia con la pérdida de una molécula pequeña, como el agua o alcohol. La condensación aldólica implica la adición nucleofílica de un ion enolato a otro grupo carbonilo. El producto, que es una β -hidroxicetona o aldehído, se llama aldol. Bajo las condiciones adecuadas, el aldol se puede deshidratar para formar un compuesto carbonílico α, β -insaturado.

El término de condensación aldólica, surgió porque el producto proveniente de un aldehído contiene un grupo aldehído y uno alcohólico; aldol es una contracción de las palabras aldehído y alcohol. En el (Esquema 1) se puede observar la reacción de condensación aldólica de cetonas y aldehídos.



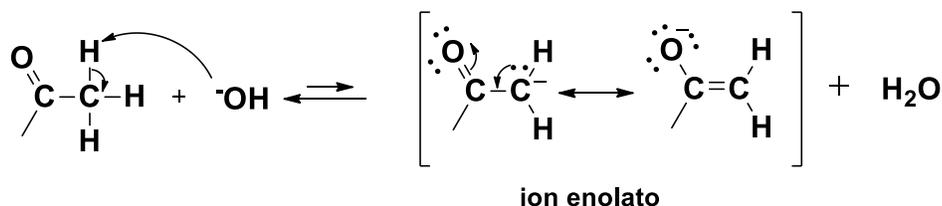
Esquema 1. Mecanismo general de una condensación aldólica

2.7.1 Condensación aldólica catalizada por base

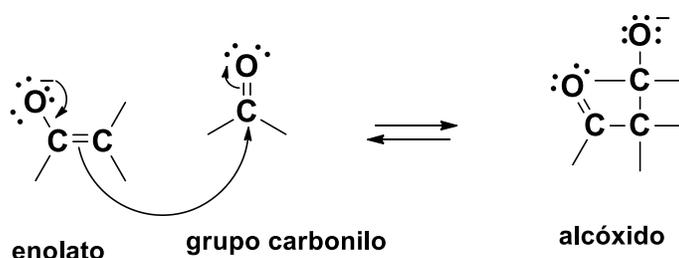
En presencia de una base diluida hay una reacción de condensación que involucra dos moléculas del compuesto carbonilo. Bajo estas condiciones, la condensación aldólica se presenta por la adición nucleofílica de un carbanión (nucleófilo fuerte) a un grupo carbonilo. La protonación forma un aldol. En el (Esquema 2) se puede observar el mecanismo de una condensación catalizada por base.

GENERALIDADES

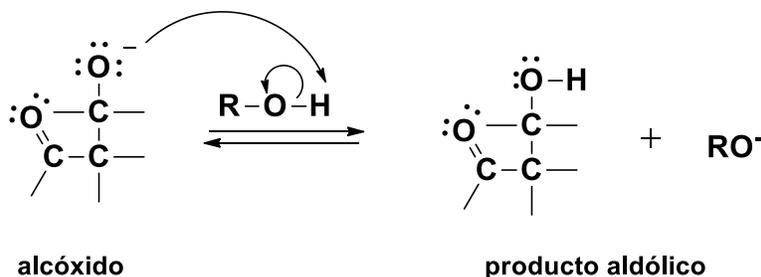
Paso 1. Una base elimina un protón α para formar un ion enolato



Paso 2. Adición del ion enolato al grupo carbonilo



Paso 3. La protonación del alcóxido forma el producto aldólico.



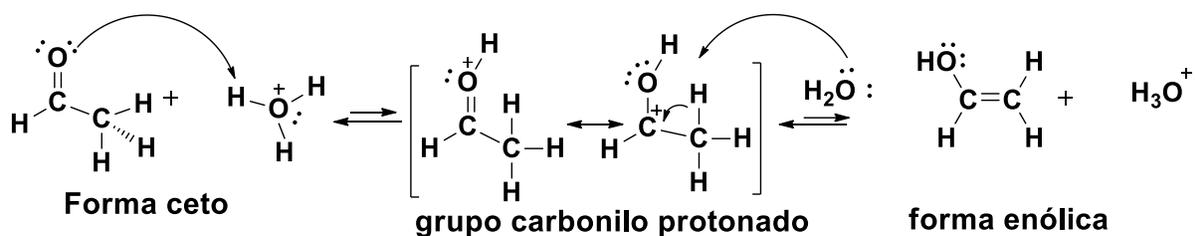
Esquema 2. Mecanismo de una reacción de condensación aldólica catalizada por base

2.7.2 Condensación aldólica catalizada con ácido

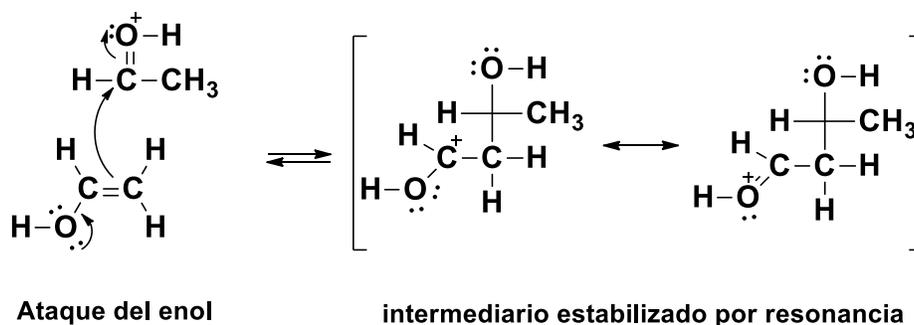
La condensación aldólica también se puede efectuar bajo condiciones ácidas; el enol funciona como nucleófilo débil para atacar a un grupo carbonilo activado. Una desventaja de la condensación catalizada por ácido radica en que la eliminación generalmente ocurre de modo que un compuesto carbonilo α,β -insaturado sea el producto observado. Esto es particularmente cierto para cuando el aldol contiene un grupo oxhidrilo terciario. En el (Esquema 3) se observa el mecanismo de la condensación aldólica catalizada por ácido.

GENERALIDADES

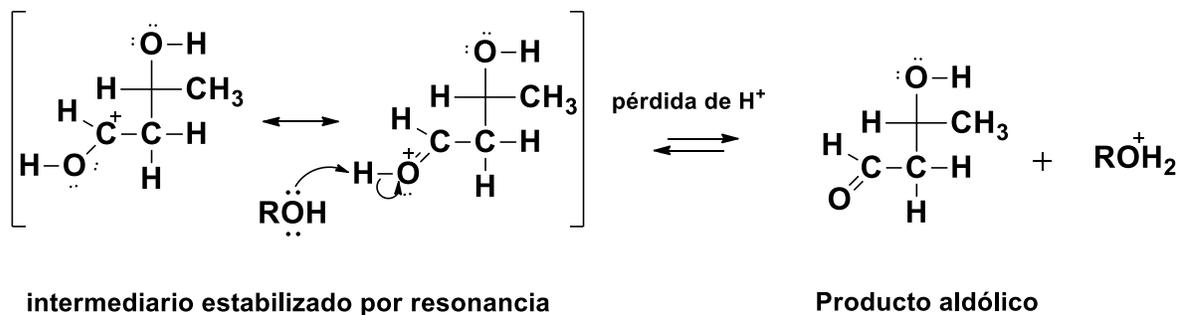
Paso 1. Formación del enol por protonación en el O, seguida por la desprotonación en el C.



Paso 2. Adición del enol al grupo carbonilo protonado



Paso 3. Desprotonación para formar el producto aldólico

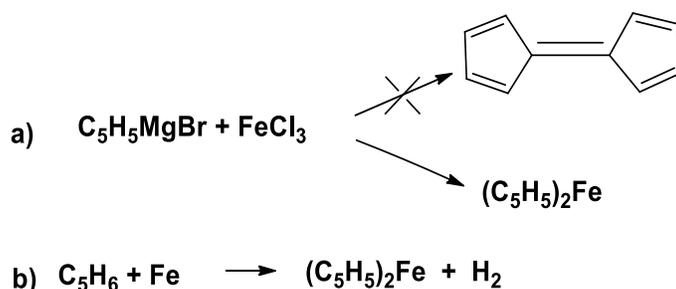


Esquema 3. Mecanismo de una reacción de condensación aldólica catalizada por ácido

3 ANTECEDENTES

3.1 Ferroceno

El descubrimiento del compuesto dicitriclopentadienilhierro $2+$ a principios de los 50', marcó el inicio de una revolución en el campo de la química organometálica. Dos grupos de investigación independientes sintetizaron el mismo producto por casualidad mientras estaban trabajando en otros campos de la química. El primero de ellos (*Kealey y Pauson*, diciembre de 1951) ^[11], tratando de obtener fulvaleno a partir del bromuro de ciclopentadienilmagnesio y de tricloruro de hierro, obtuvieron unos cristales de color naranja cuyo análisis elemental consistía en $C_{10}H_{10}Fe$, (Esquema 4). Al mismo tiempo *Millar*, 1952/, ^[12] trabajando en la síntesis de aminas obtuvieron el mismo compuesto por reacción directa de ciclopentadieno con hierro, en presencia de óxidos de aluminio, potasio o molibdeno a $300\text{ }^{\circ}C$. Ambos grupos coincidían en que el producto obtenido era estable al aire, sublimable, con punto de fusión de $173\text{ }^{\circ}C$, soluble en disolventes orgánicos e insolubles en agua.



Esquema 4. Obtención de ferroceno a partir de: a) Kealey y Pauson¹¹; b) Millar¹².

La primer estructura propuesta para el ferroceno (figura 4) consiste en dos anillos de ciclopentadienilo unidos a un átomo central de hierro destacando el carácter covalente, como se observa en inciso (a y b) del esquema 4. Esta química despertó el interés de un gran número de investigadores, de modo que la estructura de este compuesto no tardó en proponerse correctamente. En primer lugar, había algunos hechos que no podían ser explicados considerando dos enlaces σ en el compuesto $C_{10}H_{10}Fe$, por ejemplo las propiedades térmicas y químicas.

ANTECEDENTES

Además el enlace sigma entre el fragmento metálico y el orgánico deberían ser relativamente inestable y la volatilidad observada no podía ser consecuencia de una interacción iónica.

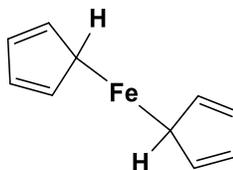


Figura 4. Primera estructura propuesta para el ferroceno

En la Universidad de Harvard, Wilkinson, Woodward.^[13], utilizaron métodos químicos, físicos y espectroscópicos para determinar la estructura correcta del diciclopenta- dienilhierro, mientras que independientemente Fisher y colaboradores utilizaron cristalografía de rayos X de monocristal.^[14] Wilkinson advirtió que los diez átomos de carbono debían contribuir del mismo modo al enlace con el hierro y con base en ello formuló una estructura con dos anillos ciclopentadienilo paralelos y el átomo de hierro en el centro de ambos como si fuera un “sándwich”. De este modo, el enlace parecía muy fuerte debido al solapamiento entre los orbitales d del metal, y los electrones de los orbitales p del ciclopentadienilo (Cp) (Figura 4).

Para corroborar su hipótesis, se realizaron mediciones por infrarrojo, ultravioleta, mediciones de susceptibilidad magnética y del momento dipolar, llegando a la conclusión de que existía un único tipo de enlace C-H, donde el compuesto era diamagnético, en otras palabras sin electrones desapareados. Esta información indicaba que la estructura tipo sándwich debería ser correcta. Meses más tarde los estudios cristalográficos de Fisher corroboraron inequívocamente la estructura propuesta, aunque este tipo de enlace había sido propuesto con anterioridad, no había ninguna prueba de su existencia hasta entonces.

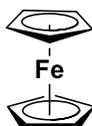


Figura 5. Estructura tipo sándwich del ferroceno

ANTECEDENTES

La química de los compuestos tipo sándwich se extendió a otros metales de transición como por ejemplo cobalto y níquel, poniendo de manifiesto que este tipo de enlace no era único para el hierro. *Woodward*.^[13] descubrió que los ciclopentadienilos eran de naturaleza lo suficientemente aromática como para dar reacciones de sustitución de *Friedel Crafts*. Esta y más similitudes entre los anillos Cp y el benceno condujeron a darle el nombre de *Ferroceno*, extendiéndose luego esta nomenclatura a todos los metales que formaban este tipo de compuestos como *metallocenos*. En las figuras 6 se pueden observar algunos compuestos tipo metallocenos que han sido estudiados.

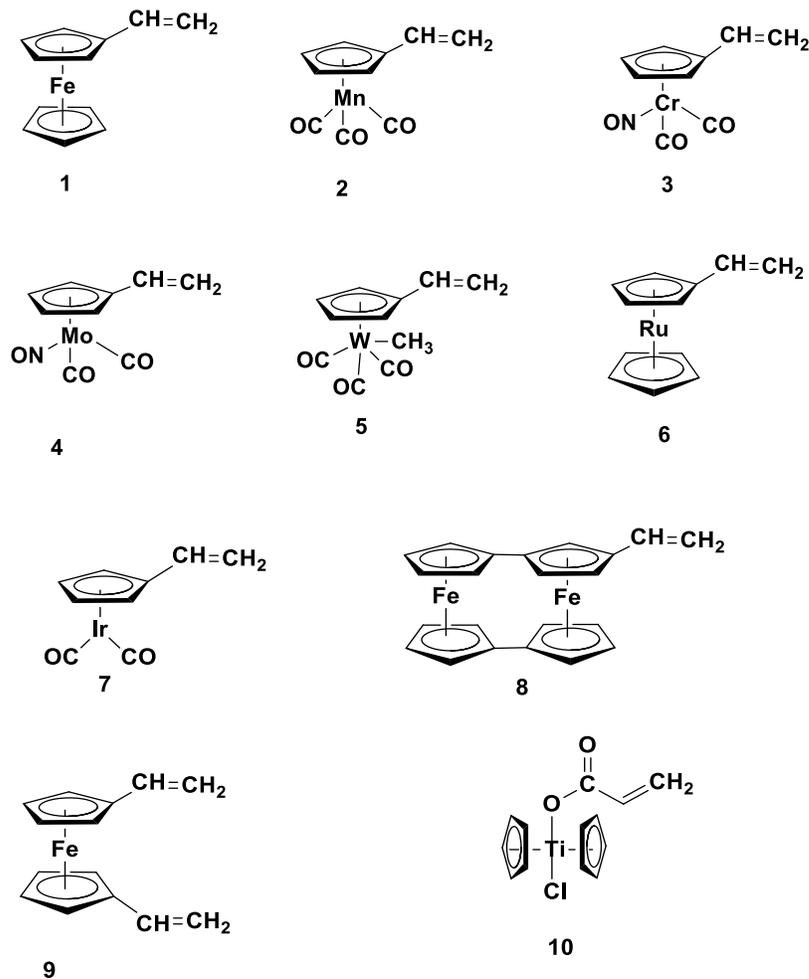


Figura 6. Compuestos tipo sándwich (metallocenos).

3.2 Síntesis de Polímeros que contienen metales

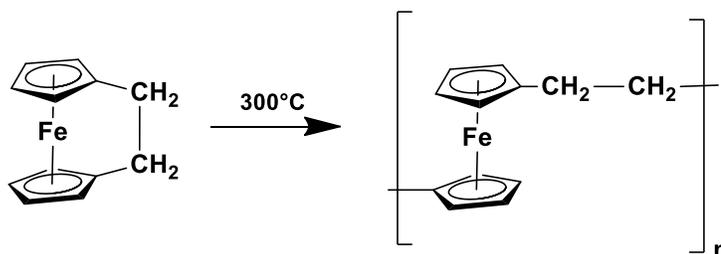
Existen dos rutas para la síntesis de polímeros que contienen metales:

1.-Formar homopolímeros orgánicos e insertar grupos organometálicos.^[15]

2.-Sintetizar polímeros que pueden ser homo o copolímeros, empleando monómeros organometálicos que contienen grupos funcionales polimerizables.

Ambas rutas de síntesis se han empleado en la síntesis de polímeros que contienen ferroceno.^[16]

Dentro de los tipos de reacciones de polimerización que existen, la polimerización más estudiada para la obtención de polímeros organometálicos es por adición vía radicales libres, sin embargo el control de los pesos moleculares es difícil así como la caracterización de los productos. Sin embargo, dentro de este tipo de polimerización, una ruta que recientemente ha sido estudiada por Manners y colaboradores^[17] es la apertura de anillos metalaciclos, este grupo de investigación efectuó la síntesis de una serie de polímeros puenteados a través de átomos de carbono o silicio, a partir de compuestos monoméricos de ferroceno, estos monómeros al ser sometidos a temperaturas del orden de los 300 °C cambian su viscosidad por el incremento del peso molecular, (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de poli(ferroceniletlenos) por apertura de anillo (ROP).

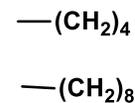
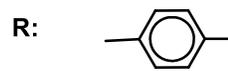
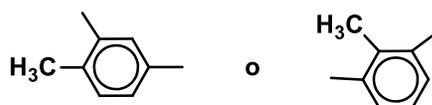
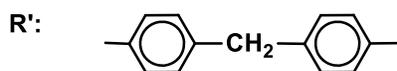
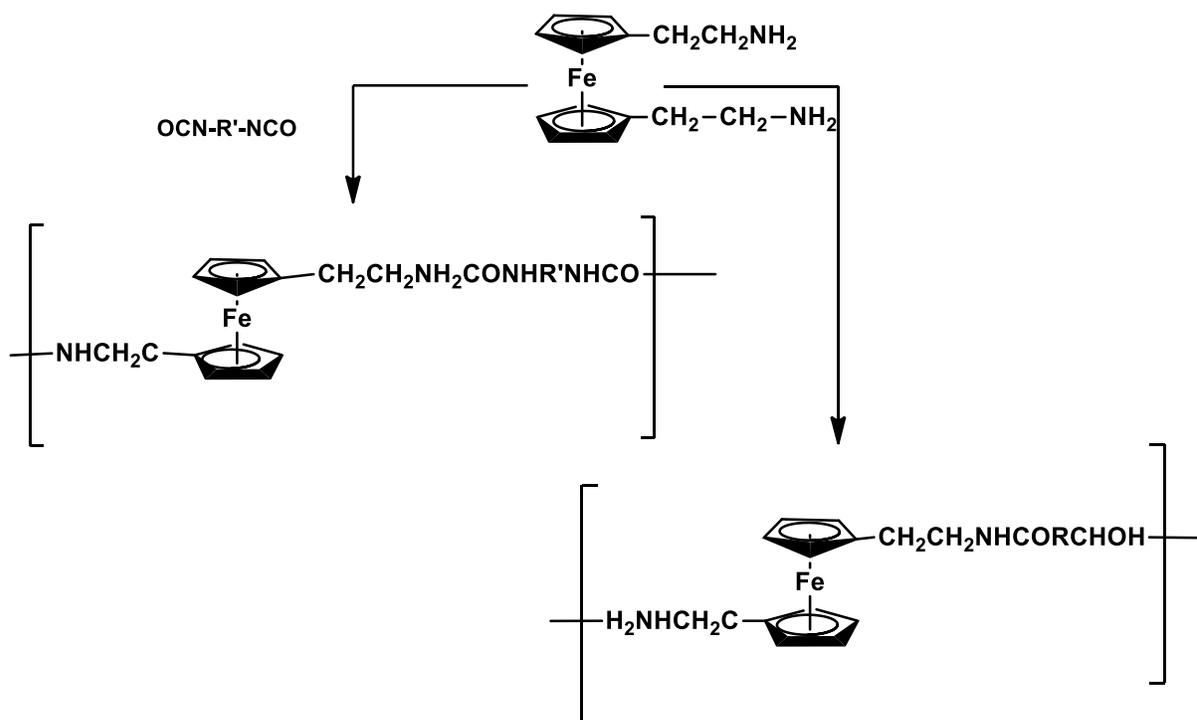
ANTECEDENTES

Otro tipo de polimerización que provee resultados satisfactorios es aquella en donde la reacción puede ser controlada mediante procesos de condensación. De esta forma los polímeros metilencenocenos han sido preparados vía la reacción de α -metilencenocarbonios con un iniciador ácido, seguido de la policondensación involucrando una sustitución electrofílica del núcleo metilenceno.

En estudios recientes se ha reportado la policondensación de varios ferrocenilcarbinolos en condiciones drásticas, tales como temperaturas elevadas o en tubos de calentamiento sellados. Que dan lugar a compuestos que contienen unidades ferrocenilmetilénicas con un rango de secuencias de distribución de unidades con grupos homo y heteroanularmente di sustituidos.^[18] Otros estudios llevados a cabo son la condensación de α -hidroxiisopropilferroceno bajo condiciones suaves usando iniciadores catiónicos.

Las poliamidas y poliureas que poseen ferroceno se han sintetizado a temperatura ambiente usando métodos interfaciales, en donde frecuentemente se observa la formación de películas, un ejemplo de este tipo de reacción es la que se muestra en el Esquema 6.^[19]

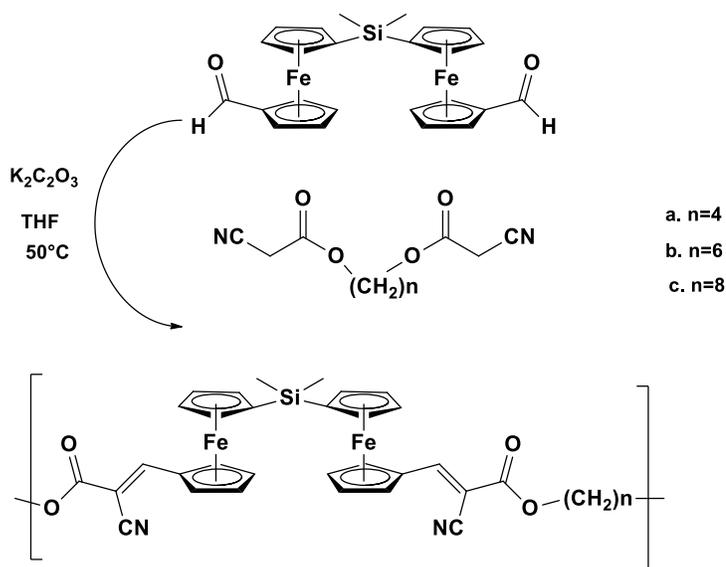
ANTECEDENTES



Esquema 6. Síntesis por métodos interfaciales de poliamidas y poliureas que contienen ferroceno.

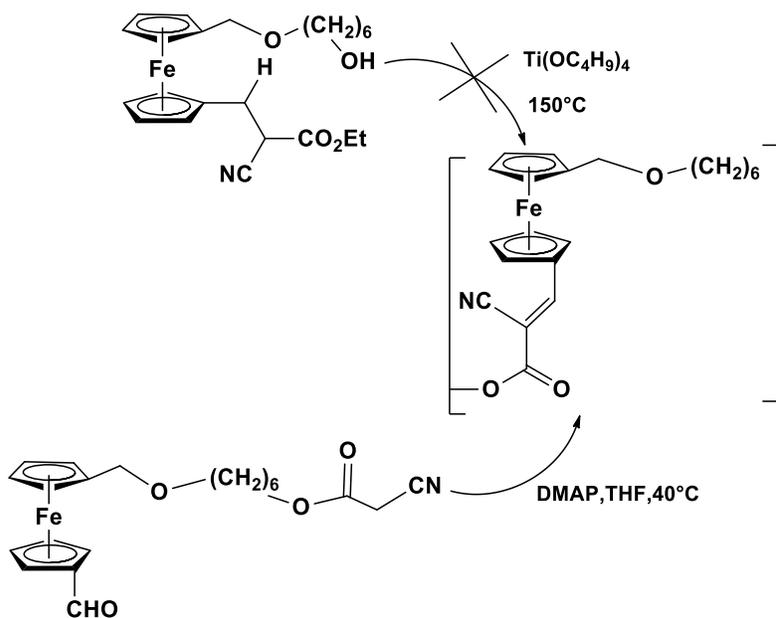
Una ruta de reacción por condensación que ha dado excelentes resultados es la reacción de condensación por el método de Knoevenagel, donde Wright y colaboradores ^[20] sintetizaron polímeros organometálicos con propiedades en óptica no lineal que se muestra en el (Esquema 7).

ANTECEDENTES



Esquema 7. Copolimerización por condensación tipo Knoevenagel de bisferrocenilos puenteados.

Wright y colaboradores, ^[21] sintetizaron una serie de polímeros mediante el proceso de condensaciones de Knoevenagel de tipo intramolecular (Esquema 8).



Esquema 8. Polimerización intramolecular por el método de condensación de tipo Knoevenagel

ANTECEDENTES

El estudio y caracterización de la polimerización con derivados monoméricos ferrocenílicos es reciente y está siendo abordado por un gran número de investigadores. Las aplicaciones en las que los productos obtenidos pueden ser empleados incluyen áreas de la física por sus propiedades ópticas y conductoras, en química particularmente en catálisis, en química organometálica y de coordinación, en ciencias de materiales en la creación de nuevos materiales con aplicaciones versátiles, etc.

3.3 Conductividad

A principios de los años 70's, Shirakawa del Instituto Tecnológico de Tokio realizó la síntesis de un polímero conocido como poliacetileno a partir del gas acetileno (esta reacción era conocida desde los 50's). Sin embargo en lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, se obtuvo una película lustrosa, con apariencia de aluminio y al mismo tiempo plegadiza como plástico para envoltura, dicho producto presentó, además, una conductividad inusualmente elevada.

Durante este proceso de polimerización, se adicionó un exceso de catalizador. Aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero.^[22]

A partir de ese momento, el estudio de los polímeros conductores se convirtió en blanco de atención de Shirakawa, así como de otros investigadores como Heeger y MacDiarmid. A mediados de los 70's, los tres investigadores realizaron importantes avances en el desarrollo de estos novedosos materiales.

Al dopar el poliacetileno con vapor de yodo, se logró aumentar su conductividad mil millones de veces.^[22] Desde entonces se ha podido emplear el dopaje de diversos polímeros, como en las polianilinas, logrando un aumento considerable de la conductividad.

3.4 Electroluminiscencia

Este fenómeno fue reportado por primera vez para materiales orgánicos en 1962.^[23], posteriormente a este descubrimiento se abrieron nuevas líneas de investigación orientadas al desarrollo de materiales orgánicos con propiedades ópticas y electrónicas específicas.

Entre los polímeros de mayor relevancia que han sido objeto de numerosas investigaciones se encuentran los poli(*p*-fenilnetinilenos)(PPE), lo poli(*p*-fenilenos)(PPP) y la poli(*p*-fenilvinilidenos)(PPV) que se pueden observar en la figura 7 siendo los PPV utilizados para fabricar dispositivos electroluminiscentes por el empleo de menor voltaje.^[29]

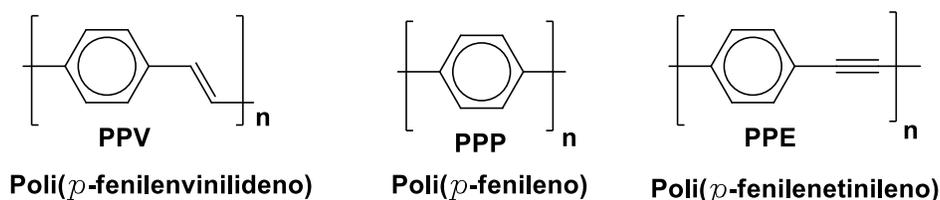


Figura 7. Estructura de polímeros conjugados usados como elementos emisores en dispositivos electroluminiscentes

3.5 Polímeros orgánicos poli(fenilen-vinilenos)

En 1989, algunos investigadores realizaron estudios a un poli(fenilvinilidenos) (PPV), y descubrieron que al aplicar un voltaje a una fina lámina de plástico PPV, resplandecía una luz verdosa. Los PPV son polímeros conjugados en el que los anillos aromáticos se alternan con grupos vinilos; al aplicar voltaje suficiente se llevan a algunos electrones a un nivel más alto de energía y les permite moverse a través del sistema conjugado. Ésto crea vacancias de carga positiva en los sitios donde los electrones se situaban, cada vez que un electrón móvil encuentra una de estas vacancias, cae en él y libera su energía extra en forma de luz, a esto se le denomina electroluminiscencia.

Por lo anterior, moléculas orgánicas que poseen sistemas conjugados, largos como son los poli(fenilvinilidenos), son de gran interés debido a sus propiedades electro-ópticas que presentan.

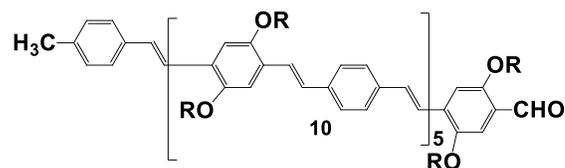
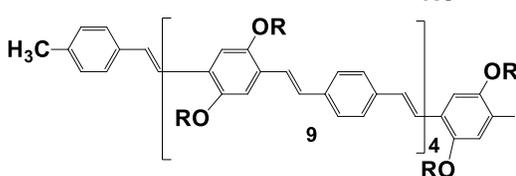
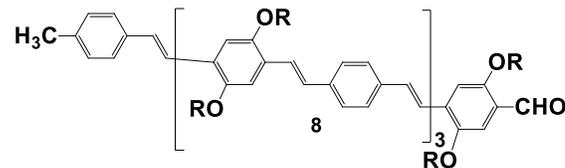
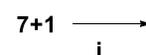
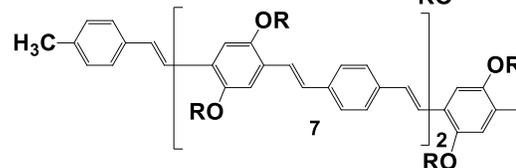
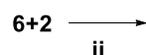
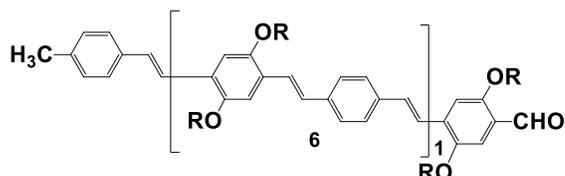
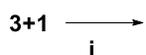
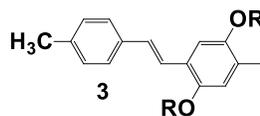
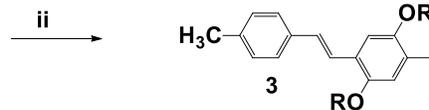
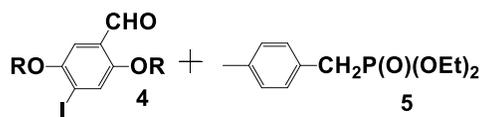
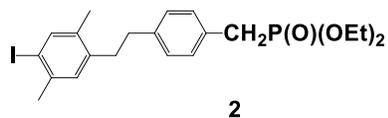
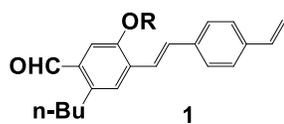
ANTECEDENTES

Por otro lado, los fenómenos de óptica no lineal son de gran importancia debido a que forman las bases de los procesos ópticos y de almacenamiento de datos o imágenes. Por consiguiente, el desarrollo de las futuras generaciones de sistemas de comunicación y computadoras, depende de los grandes esfuerzos dedicados a incrementar la utilidad de los materiales ópticos no lineales.

Así mismo los polímeros conjugados también han utilizado para el desarrollo de materiales que tengan una elevada sensibilidad y selectividad molecular. Así mismo, se han descrito estudios realizados sobre el diseño y construcción de sistemas quimiosensores con la finalidad de detectar iones metálicos en un tiempo real y con carácter reversible. ^[24] Muchos de estos sistemas reportados incluyen la síntesis de éteres corona o sus análogos, supramoléculas basadas en polímeros conjugados, o la combinación de ambos. ^[24] La importancia de los polímeros que poseen sitios de reconocimiento molecular, es que hacen uso de su alta sensibilidad para sufrir perturbaciones estructurales y cambios en su densidad electrónica cuando interaccionan con iones metálicos.

Así Luping Yu. y colaboradores^[24], reportaron la síntesis de una serie de compuestos oligo(fenilenvinilenos) sustituidos (OPV), la importancia en la obtención de estos compuestos es debida a que las moléculas OPV poseen longitudes de conjugación bien definida, por lo que dichas estructuras sirven como modelo para entender cómo influye el tamaño y la estructura en el comportamiento de los polímeros conductores. Dichos investigadores realizaron una serie de reacciones para la construcción de copolímeros con estructura de bloque, por control de los pasos de reacción y por consiguiente de los pesos moleculares (Esquema 9).

ANTECEDENTES



i= Pd(OAc)₂, P(o-tolyl)₃, NBu₃, DMF

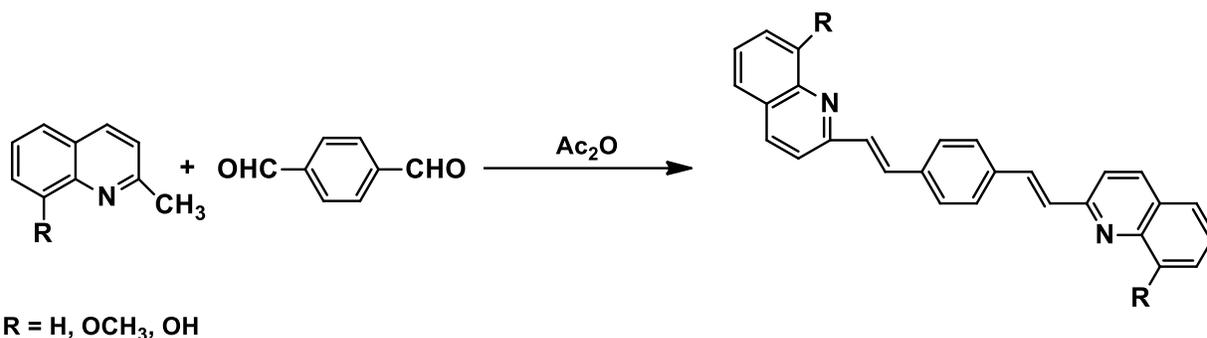
R=C₈H₁₇

ii= NaH/DME

Esquema 9. Síntesis de moléculas OPV.

ANTECEDENTES

Lixiang Wang et al. [25] efectuaron la síntesis de nuevos oligómeros fenilendivinilenbisquinolinas a partir de quinaldinas sustituidas en la posición 8 y dialdehídos aromáticos, por medio de reacciones de condensación de tipo Knoevenagel [Esquema 10]



Esquema 10. Ruta sintética para la obtención de oligómeros fenilendivinilenobisquinolinas.

El estudio de las propiedades ópticas y fotoluminiscentes de los nuevos oligómeros, demostraron que la emisión de color de los materiales resultantes, varía del azul al amarillo, y esta variación es dependiente de los sustituyentes (grupos π -donadores y π -aceptores) en ambos lados de las moléculas conjugadas y también depende de los centros aromáticos en la mitad de los esqueletos conjugados (Figura 8).

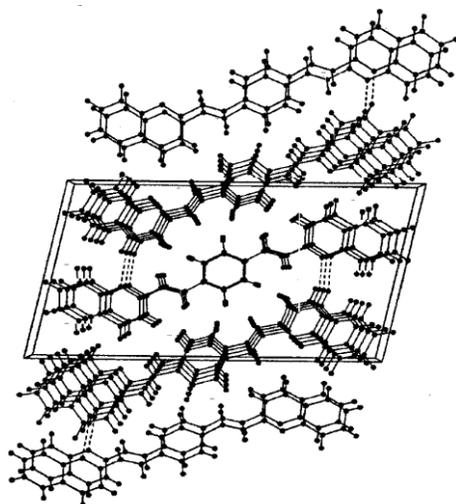


Figura 8. Diagrama de empaquetamiento molecular de 2,2'-(1,4-fenilendivinileno) bisquinolinas, en donde se muestran las interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno.

ANTECEDENTES

J. L. Brédas ^[26] reportó la síntesis de compuestos orgánicos que han mejorado las propiedades de no linealidad, estos resultados dieron origen a lograr controlar la geometría molecular de nuevos materiales. En estos sistemas π conjugados, una separación de carga se puede lograr a través de la deslocalización en la nube electrónica del sistema, esto significa que la respuesta óptica no lineal, no es solo intrínsecamente muy larga sino también muy rápida debido a que solo requiere del movimiento de electrones. Marder. y colaboradores ^[27] investigaron la relación entre la estructura geométrica, la estructura electrónica y la respuesta óptica obtenida que se encuentra presente en todos los sistemas orgánicos altamente conjugados.

Así mismo, compararon sistemas con el mismo número de carbonos conjugados, concluyendo que aquellos de cadena abierta mejoraron su hiperpolarizabilidad en comparación con los de anillos aromáticos, lo que dirige a un dramático mejoramiento en las propiedades ópticas no lineales, esto se puede observar en el figura 9.

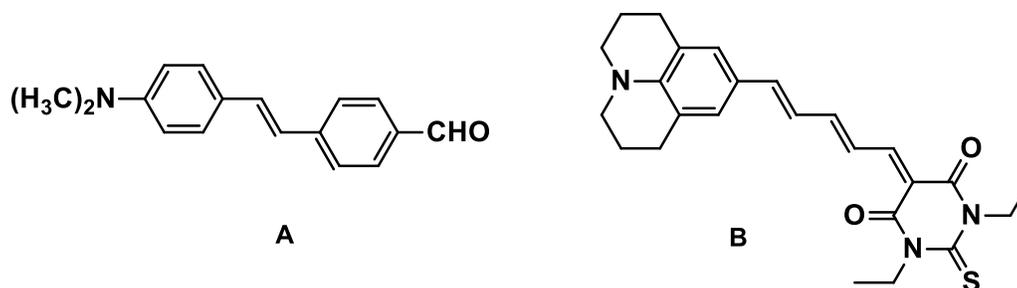


Figura 9. Moléculas A y B que poseen el mismo número de carbonos conjugados entre el donador amino y el aceptor carbonilo, sin embargo el compuesto B mejora la hiperpolarizabilidad 25 veces más que A.

Michael R. Wasielewski et al. ^[28] sintetizaron y estudiaron el comportamiento de una serie de compuestos derivados de la 2,2'-bipiridina observando un cambio en la conjugación del polímero ligante y del mismo polímero anclado a un ión metálico, en la figura 10 se muestran los polímeros sintetizados, que pueden ser ocupados para sensores en materiales.

ANTECEDENTES

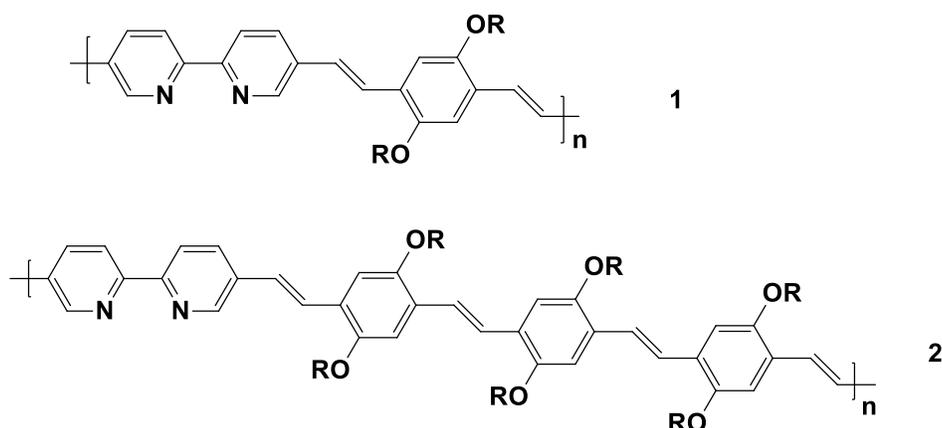
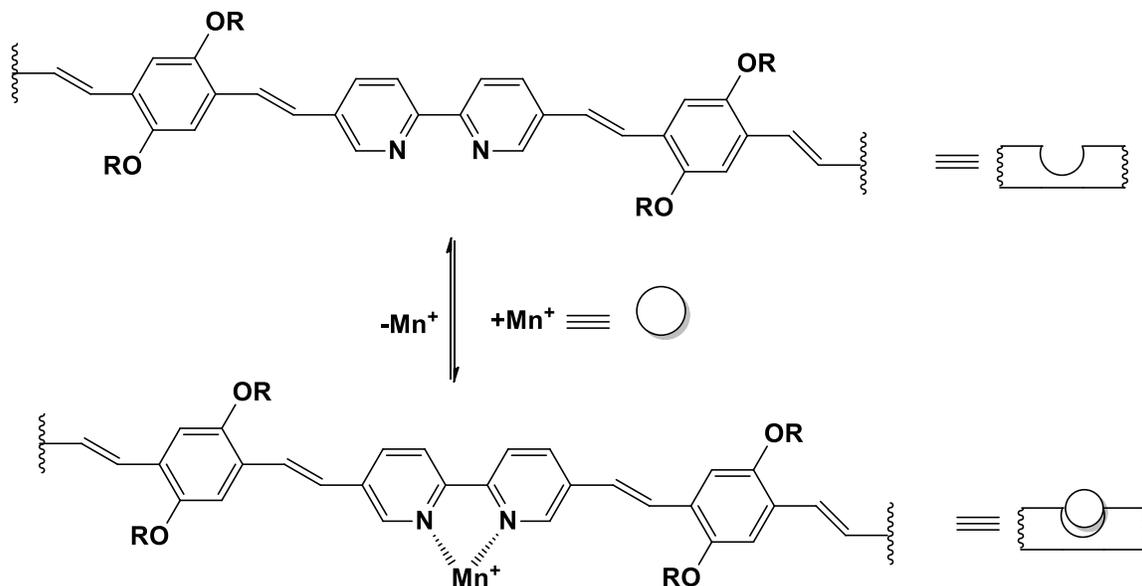


Figura 10. Polímeros sintetizados.

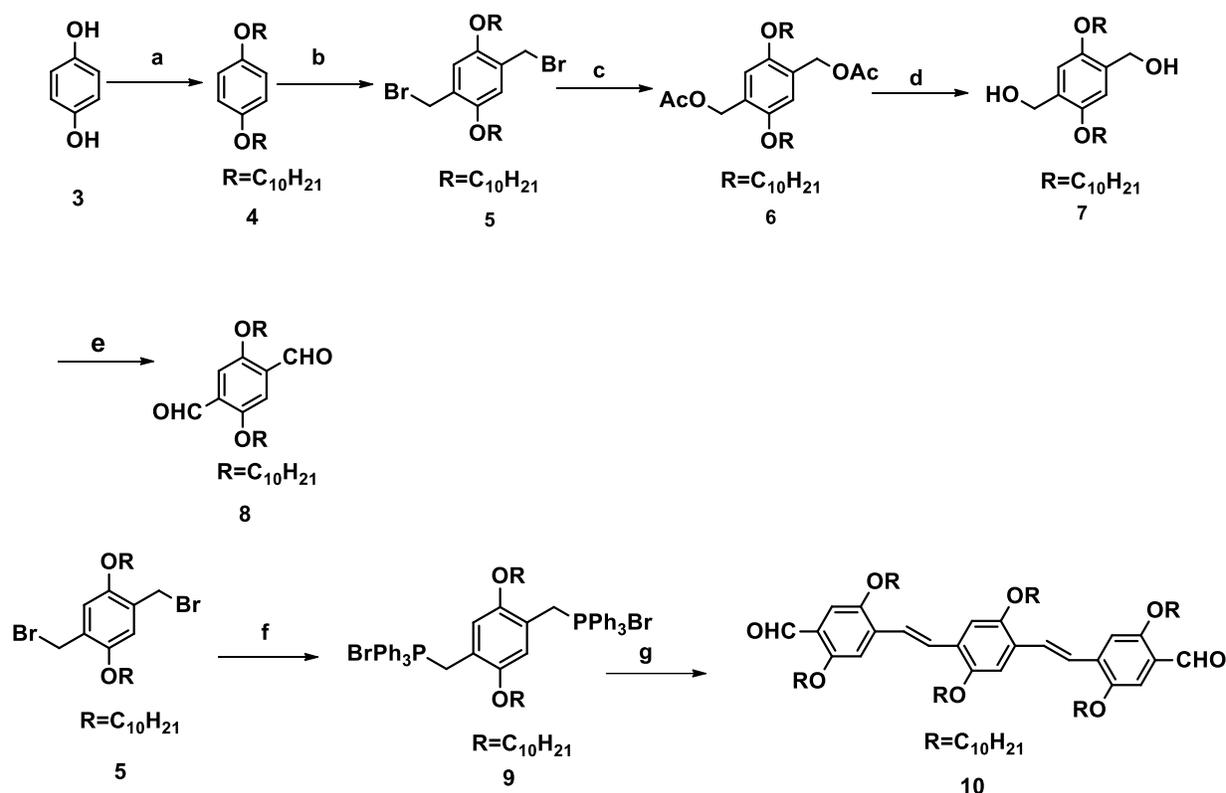
En el esquema 11 se observa la mejora de la conjugación a lo largo de la cadena principal del polímero la cual es inducida por la coordinación de iones metálicos.



Esquema 11. Incremento en la conjugación inducida por un ión metálico en el esqueleto del polímero y el correspondiente cambio de respuesta.

Es bien conocido que la 2,2'-bipiridina y sus derivados poseen la habilidad de coordinarse a un gran número de iones metálicos, por lo que los polímeros con esta molécula en su estructura pueden ser empleados como sensores de una amplia variedad de iones metálicos, en el esquema 12 se observa la síntesis del producto 10 el cual es utilizado para la síntesis de los polímeros 1 y 2.

ANTECEDENTES

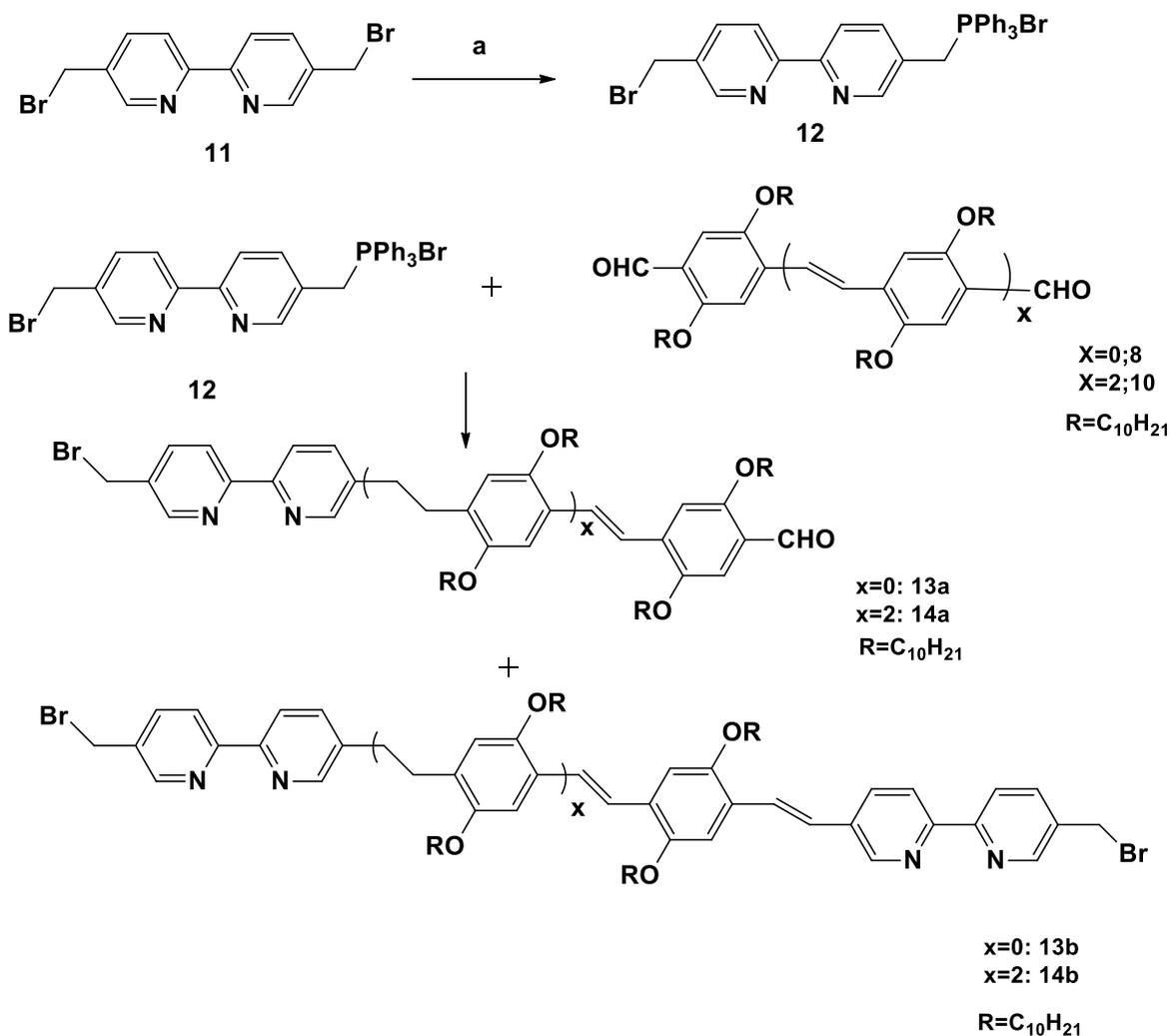


Esquema 12. Síntesis del producto **10** que es utilizado para preparar el polímero.

Condiciones de reacción a) Bromodecano, K_2CO_3 , acetonitrilo, reflujo 36 h, 85 %; b) paraformaldehído, HBr, 60 °C 2 h, 86%; c) KOAc, Bu_4NBr , acetonitrilo, reflujo, toda la noche, 100 %; d) $LiAlH_4$, THF, temperatura ambiente, 2 h, 99%; e) PCC, CH_2Cl_2 , temperatura ambiente, 2 h,

En otro bloque se lleva a cabo la síntesis del producto **13a** el cual sirve para la polimerización del polímero **1**, la síntesis del compuesto **13a** se lleva a cabo utilizando el 5,5'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina como materia prima la reacción se muestra en el (Esquema 13), los rendimientos reportados para la reacción fueron de **13a**: 49.1%; **13b**: 11.3%; **14a**: 25.3%, **14b**: 34.9%.

ANTECEDENTES

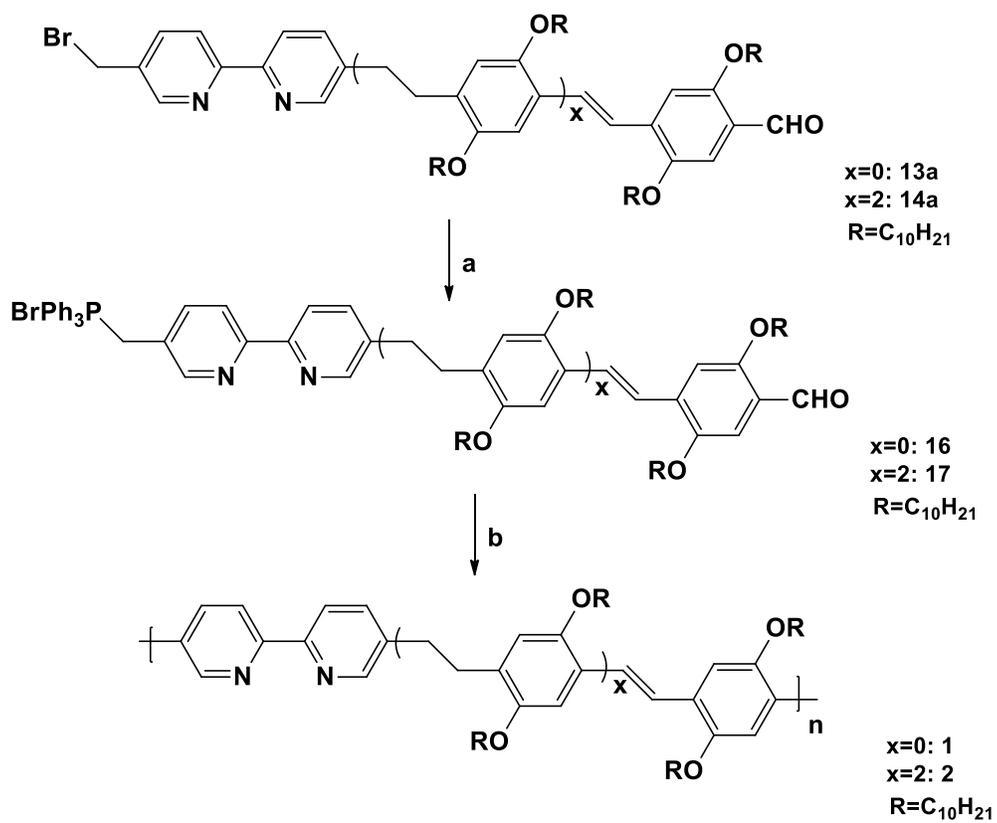


Esquema 13. Síntesis del compuesto 13b

Condiciones de reacción: (a) PPh_3 , tolueno reflujo por 2 h, (b) primero LiOEt , CH_2Cl_2 , temperatura ambiente, 3 h; posteriormente TsOH , tolueno, reflujo durante toda la noche.

El compuesto **13a** es utilizado como se muestra en el (Esquema 14) para preparar los polímeros **1** y **2**, se utiliza el siguiente procedimiento (a) Tolueno, reflujo durante 4 h; (b) primero LiOEt , CH_2Cl_2 , temperatura ambiente 98 h, **1**: 89.2%; posteriormente LiOEt , tolueno, reflujo, 48 h, **2**: 92.6%.

ANTECEDENTES



Esquema 14. Síntesis del polímero 1 y 2

OBJETIVOS

4 OBJETIVOS

4.1 General

Sintetizar mediante reacciones de condensación aldólica, un compuesto semiconductor de tipo ferrocenilchalcona; para estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

4.2 Específicos

- a) Sintetizar un compuesto de tipo ferrocenilchalcona.

- b) Caracterizar la estructura de la ferrocenilchalcona obtenida por espectroscopia de infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de ^1H) y Uv-visible.

- c) Determinar las propiedades eléctricas de la ferrocenilchalcona.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Materiales y reactivos

Las reacciones de acetilación del ferroceno se realizaron mediante una reacción de acetilación de Friedel y Craft, cuidando que el sistema estuviera cerrado para evitar contaminación y siguiendo las instrucciones que se describen en la sección 5.3 y 5.4. A continuación la síntesis de la ferrocenilchalcona se llevó a cabo mediante una condensación aldólica catalizada por ácido manteniendo el sistema de reacción cerrado para evitar contaminación del ambiente y utilizando las condiciones que se describen en la sección 5.5, para el empleo de material de vidrio y reactivos se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

Se utilizó material de vidrio y metal limpio y seco previamente tratado con acetona para evitar impurezas, la balanza en la que se pesó cada reactivo fue previamente calibrada,

Los disolventes utilizados como CH_2Cl_2 y metanol fueron tratados según la bibliografía utilizando en su caso hidruro de calcio y sulfato de sodio respectivamente, dejándolos 12 h en agitación para su posterior destilación y recuperación, así mismo el hexano y el éter se secaron y destilaron en presencia de un agente secante como CaH_2 e NaOH respectivamente .

La materia prima como ferroceno y 2,5-bisocil(oxi)tereftaldehido son de grado reactivo de la marca Aldrich y fueron utilizados sin ninguna purificación.

5.2 Equipos e instrumentación

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas de espectroscopia infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN de ^1H), Espectroscopia Ultravioleta-Visible y de Fluorescencia.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system, empleando una pastilla de KBr.

Los espectros de RMN de ^1H se obtuvieron en un equipo Varian de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich.

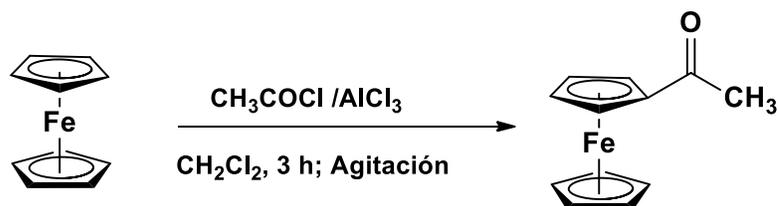
DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los espectros de ultravioleta-visible (Absorción y Transmitancia) se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-VIS modelo “Perkin Elmer, Lambda XLS” utilizando cloroformo grado HPLC como disolvente y blanco, utilizando una celda de cuarzo.

Los espectros de fluorescencia (emisión) se obtuvieron en un espectrofotómetro de fluorescencia modelo “Perkin Elmer LS 55” utilizando cloroformo grado HPLC como disolvente, utilizando una celda de cuarzo.

Las mediciones eléctricas se obtuvieron en un electrómetro modelo Electrometer/high resistance meter 6517B, utilizando cloroformo como disolvente para formar la película depositada por la técnica de centrifugado y obteniendo un espesor de película aproximado de 120nm.

5.3 REACCIÓN DE ACILACIÓN DE FRIEDEL Y CRAFT (ACETILACIÓN DEL FERROCENO).^[30]



Esquema 15. Síntesis del monoacetilferroceno

Procedimiento:

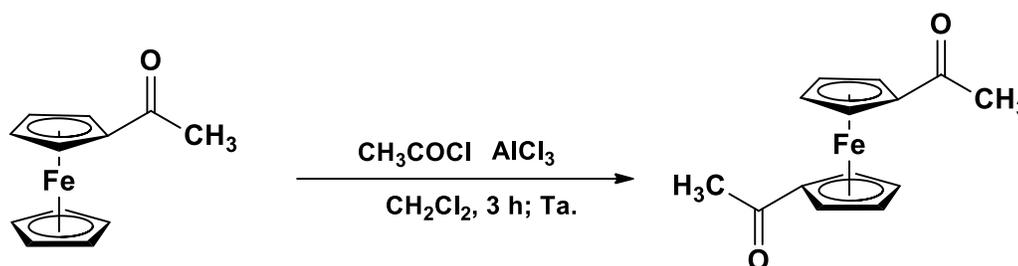
En un matraz bola de 100 mL se disolvieron 5 g; (0.0272 mol) de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$) en 40 mL de diclorometano (0.62 mol) (CH_2Cl_2). Posteriormente, en un vaso de precipitado de 50 mL se colocaron 10 mL de diclorometano (CH_2Cl_2), con (3.82 mL; 0.0535 mol) de cloruro de acetilo (CH_3COCl) y (7.16 g; 0.0537 mol) de $AlCl_3$ manteniendo la temperatura a $5^\circ C$. Con ayuda de un embudo de adición la mezcla se adicionada al matraz que contiene el ferroceno para iniciar la reacción.

Esta se mantiene en agitación durante 3 h a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de naranja a violeta. Terminando el tiempo de reacción, se agregaron 15 mL de una solución saturada de cloruro de sodio ($NaCl$) para neutralizar dicha solución.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La fase orgánica se separó y se agregó 1 g de (NaSO₄) para eliminar el agua en exceso, posteriormente el disolvente se evapora y se pesó el sólido obtenido. Obteniendo 4.89 g y un rendimiento de reacción de 79.5%

5.4 ACILACIÓN DE ACETILFERROCENO.^[30]



Esquema 16. Síntesis de acetilferroceno

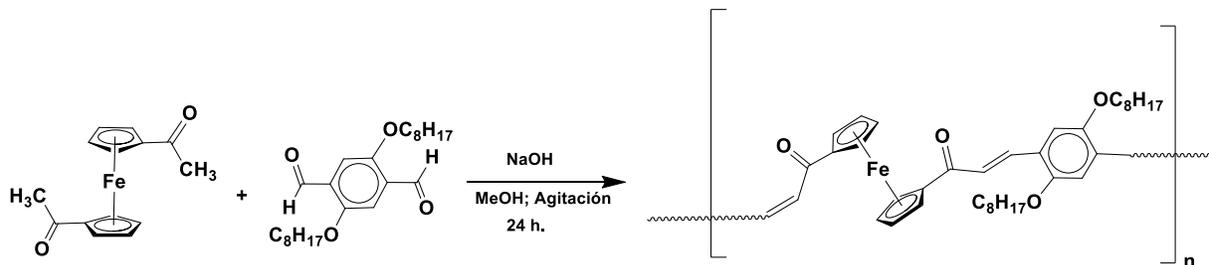
Procedimiento:

En un matraz bola de 100 mL se disolvieron 1.16 g; (0.005 mol) de monoacetilferroceno (C₁₂H₁₂FeO) en 40 mL de cloruro de metileno (CH₂Cl₂).

Posteriormente en un vaso de precipitado de 50 mL se adicionó con 10 mL de cloruro de metileno (CH₂Cl₂), (3.82 mL; 0.0535 mol) de cloruro de acetilo (CH₃COCl) y (7.16 g; 0.0537 mol) de tricloruro de aluminio (AlCl₃) manteniendo una temperatura de 5°C. Con la ayuda de un embudo de adición la mezcla preparada se adicionó al matraz que contiene el monoacetilferroceno y se agitó durante 3 h a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de naranja a violeta intenso. Terminando el tiempo de agitación, se adicionó una solución de cloruro de sodio (NaCl) saturada para neutralizar la mezcla de reacción. La fase orgánica se separó y se agregó 1 g de sulfato de sodio (NaSO₄) para eliminar el agua en exceso y posteriormente el disolvente se evaporó. Se obtuvieron 1.02 g y un rendimiento de reacción de 74 %. El producto obtenido se caracterizó por RMN de ¹H

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.5 SINTESIS DE LA FERROCENILCHALCONA.^[31]



Esquema 17. Síntesis de la ferrocenilchalcona

Procedimiento:

En un matraz bola se adicionó 0.034 g de diacetilferroceno (1.2498×10^{-4} mol) en 5 mL de THF, una vez estando completamente disuelto el diacetilferroceno se adiciona la solución de NaOH en metanol/H₂O (2.5mmol de NaOH en 15 mL de solución 1:1 de MeOH/H₂O).

La mezcla se agitó por 30 min. a 60 °C, al término de la reacción la mezcla obtenida se dejó enfriar y se adicionó 0.1 g de 2,5-biscotiloxitereftaldehido (2.5773×10^{-4}) disuelto en 4 mL de metanol, la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente manteniendo el sistema cerrado para evitar una posible contaminación.

A continuación se adicionó gota a gota 5 mL de HCl al 50 % utilizando agua destilada para realizar la mezcla, posteriormente se agitó por 30 min a una temperatura de 60 °C, el disolvente se dejó evaporar y el sólido obtenido se lavó 5 veces con porciones de 10 mL de metanol frío. El producto de reacción se pasó por una columna empleando gel de poliestireno como fase móvil y tolueno como eluyente, se obtuvieron 33.6 mg de un sólido café posteriormente se pasó por una columna de silica como fase móvil y una mezcla de éter hexano 1:1 como eluyente. Al finalizar la separación se obtuvieron 33.6 mg. El producto obtenido se caracterizó por RMN de ¹H y por espectroscopia IR

5.6 MEDICIONES ÓPTICAS

Las mediciones se desarrollaron en solución, donde 0.1 mg de la ferrocenilchalcona se disolvieron en 25mL de cloroformo. Posteriormente se lavaron las celdas de cuarzo para las mediciones ópticas usando el siguiente procedimiento:

Se preparó un solución de 50 mL de HCl al 50 % (utilizando agua destilada), la cual se vierte en un vaso de precipitado de 100 mL, posteriormente se adiciona a las celdas de cuarzo, se dejan en la solución 1 hora. Al finalizar el tiempo se extraen las celdas y se depositaron en un segundo vaso de precipitado con 30 mL de metanol para secar por completo la celda.

Una vez teniendo la celda de cuarzo, se secó utilizando MeOH y se realizaron las mediciones de UV-vis para obtener los espectros de absorción y transmitancia.

Para empezar a realizar las mediciones el equipo debe encenderse y esperar durante 15 min antes de realizar cualquier prueba, con la finalidad de que la lámpara se estabilice correctamente, transcurrido este tiempo el equipo se configuró en el intervalo de longitud de onda entre 250 y 500 nm, indicando el tipo de espectro que se desea obtener, ya sea el de transmitancia o absorbancia.

Posteriormente se configuró el equipo iniciando con la medición de nuestro blanco el cual será el disolvente en este caso (cloroformo), una vez tomada la lectura de referencia se adicionó la solución a la celda de cuarzo y se toma la lectura obteniendo la gráfica de absorción que se observa en la figura 19 de la sección de discusión y resultados.

Esta misma solución es ocupada para realizar mediciones en el espectrofotómetro de fluorescencia modelo “Perkin Elmer LS 55” para obtener el espectro respectivo de emisión.

Para utilizar este equipo es necesario encenderlo una hora antes esto con la finalidad que la lámpara se estabilice y las mediciones seas más confiables, Se utilizó el programa “FL Winlab” en donde se configuran los parámetros a utilizarse.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se establece el intervalo de barrido posteriormente se introduce la celda con la muestra y se indica que se realice la gráfica del espectro de excitación y posteriormente se indica que realice la gráfica de emisión a la longitud de onda donde se encuentre el máximo del espectro de excitación pudiendo observar que porcentaje de emisión de luz tiene el semiconductor orgánico con disolvente.

Al finalizar utilizamos la técnica de spin coating para depositar una película en un portaobjetos, esto con la finalidad de realizar las mediciones eléctricas del oligómero, esta técnica tiene el siguiente procedimiento.

En una centrifuga casera se colocó un portaobjetos con cinta para que este no se mueva de su lugar, la centrifuga se programa a que gire durante 30 segundos a 500 rpm mientras que la solución con el compuesto es adicionada utilizando una pipeta Pasteur, al finalizar el proceso se observa una película delgada en el porta objetos la cual es ocupada para realizar las mediciones eléctricas. Posteriormente se colocan dos electrodos metálicos que permitirán realizar aplicar una diferencia de potencial y medir la corriente que se genera dentro del material sintetizado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Caracterización estructural

6.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

6.1.1.1 Caracterización por IR-FT del diacetilferroceno

En la figura 11 se muestra el espectro de IR del diacetilferroceno. En la tabla 1 se muestran las vibraciones correspondientes al diacetilferroceno

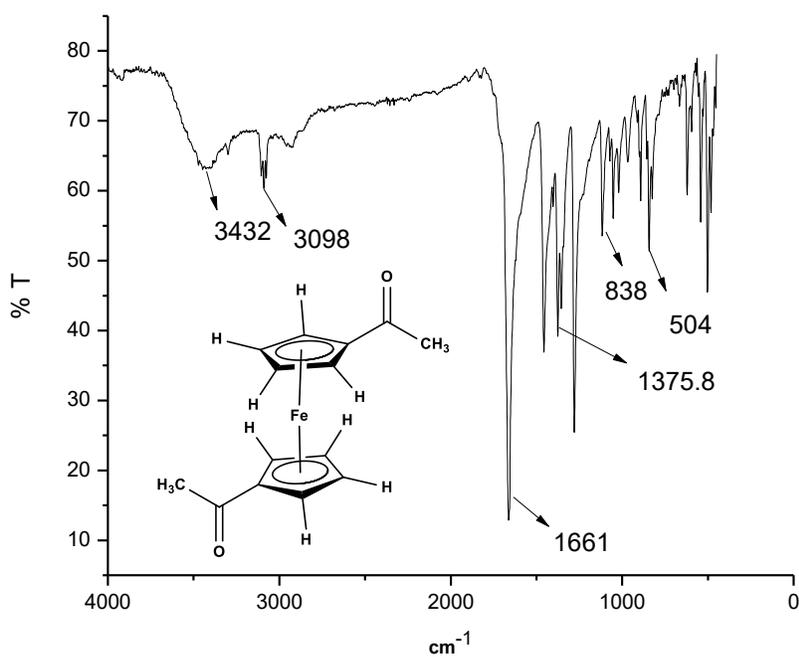


Figura 11. Espectro de IR del diacetilferroceno

Tabla 1. Bandas de vibración del diacetilferroceno

Vibración	V(cm ⁻¹)
C-H(aromáticos)(st)	3432,3098(d)
C=O(st)	1661(f)
CH ₃ (δ)	1375.8(m)
γ C=C (δ)	838,504(m)

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.1.2 Caracterización por IR-FT de la ferrocenilchalcona.

La figura 12 se muestra el espectro de IR de la ferrocenilchalcona junto con el 2,5-bisocetil(oxi)tereftaldehído. En la tabla 2 se muestran las vibraciones correspondientes a la ferrocenilchalcona.

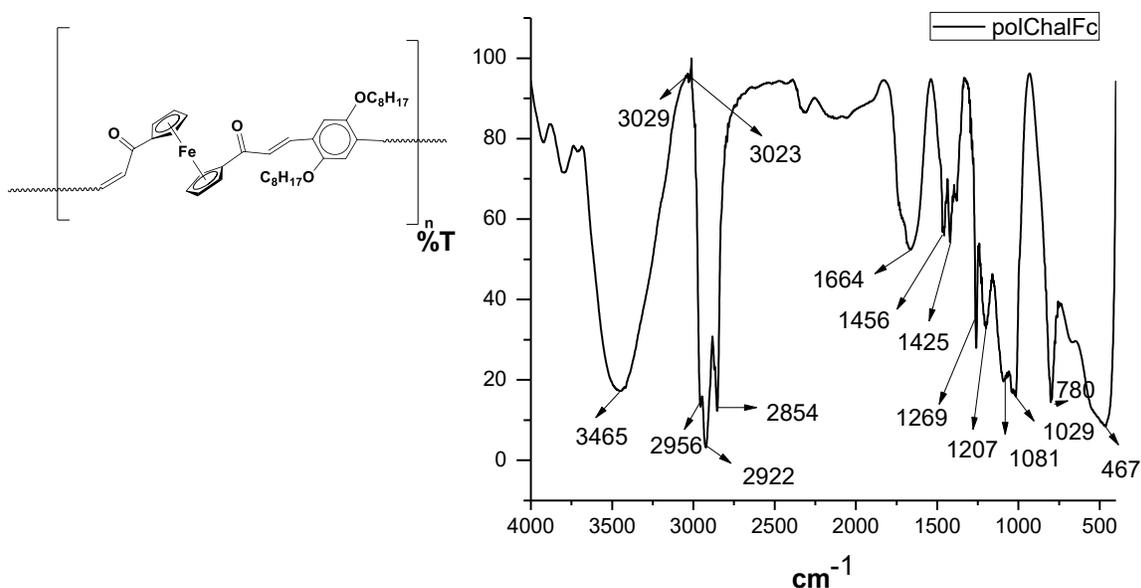


Figura 12. Espectro IR de la ferrocenilchalcona

Tabla 2. Bandas de vibración de la ferrocenilchalcona

Vibración	V(cm ⁻¹)
O-H(st) metanol	3465 (f)
C-H (st) (aromáticos)	3029, 3023 (md)
C-H (st) (alifáticos)	2956, 2922 (f)
C=O (st)(aldehído materia prima)	1664(m)
O=C (st) (cetona α , β -insaturada)	1456(m)
C-O-C (st)	1269(m)
γ C=C (δ)	1081, 1029(f)
Sustituyentes en los anillos	780

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

6.1.2.1 Espectro de RMN de ^1H del monoacetilferroceno.

En la figura 13 se muestra el espectro de RMN de ^1H del monoacetilferroceno, donde se muestra una señal simple (s) en 2.40 ppm que integra para 3 protones que son asignados a los protones del grupo metilo correspondiente al acetilo; en 4.20 ppm se observa una señal simple que se asignan a los 5 protones equivalentes del segundo anillo de ciclopentadienilo; en 4.41 ppm se observa una señal simple (que integra para 2 protones correspondiente a los hidrógenos H_A); por último en 4.77 ppm se observa una señal simple que se asignan a los 2 protones H_B en el anillo de ciclopentadienilo.

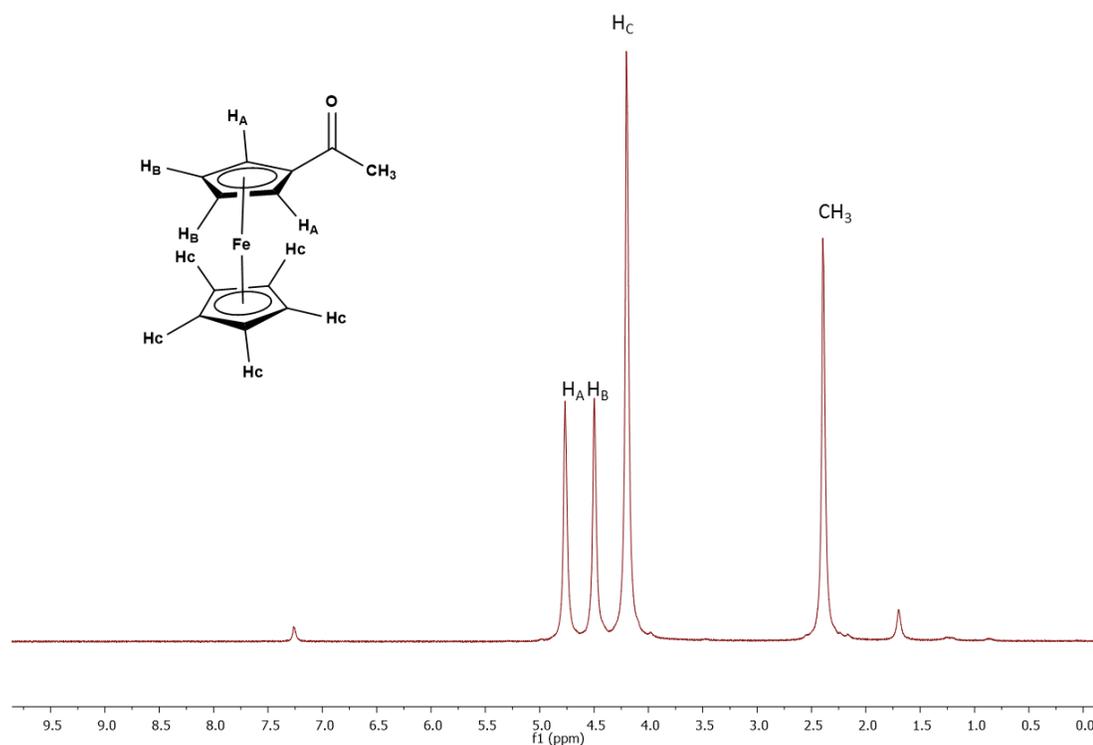


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del monoacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.2.2 Espectro de RMN de ^1H del diacetilferroceno

En la figura 14 se muestra el espectro de RMN de ^1H del diacetilferroceno, en el se observa un espectro de primer orden cuya señal simple en 2.34 ppm se asigna a los protones correspondientes al grupo metilo del acetilo; en 4.5 ppm se observa una señal simple que se corresponde a los 4 protones etiquetados como H_B y por último en 4.76 ppm se observan los protones etiquetados como H_A . El desplazamiento químico de estos últimos pueden deberse al ambiente químico que tienen con el grupo acetilo.

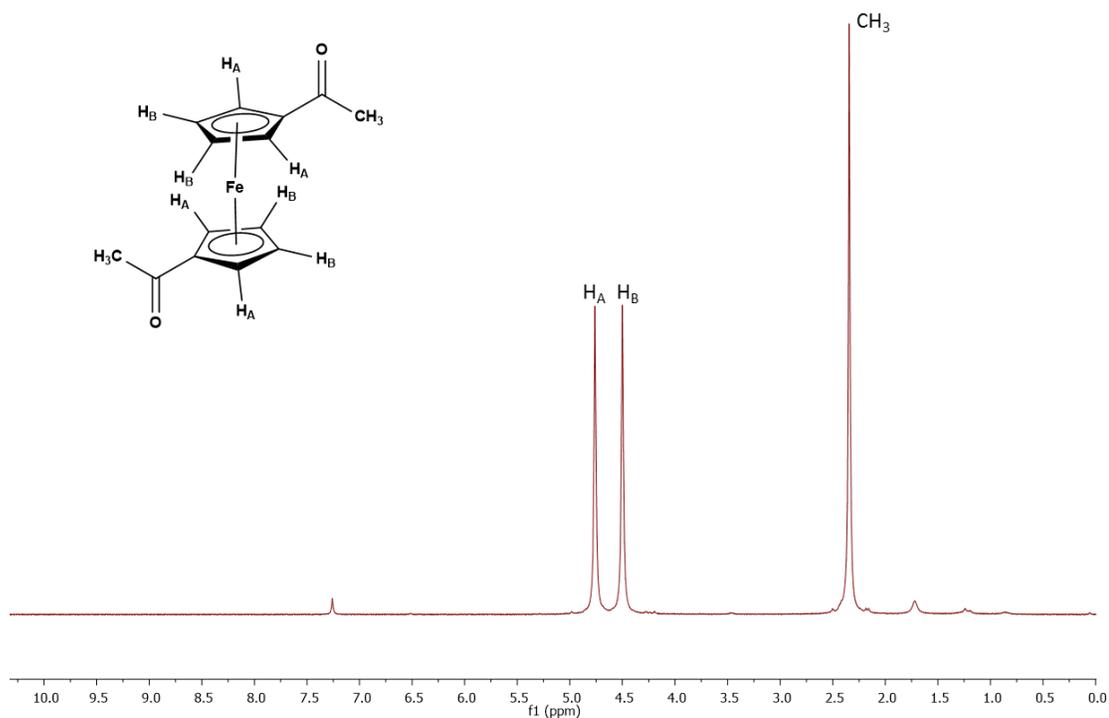


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del diacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.2.3 Espectro de RMN de ^{13}C del diacetilferroceno

En la figura 15 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del diacetilferroceno, en el se observa una señal en 30.9 ppm correspondiente al carbono alifático (CH_3), en 71.1 y 73.7 ppm se observan dos señales que se asignan al CH del anillo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$) y por último en 206.5 ppm se observa una señal que se corresponde al carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). Es importante mencionar que en dicho espectro se observan pequeñas señales en relación 1:3 lo cual nos hizo pensar en un principio la posibilidad de tener material de partida (del monoacetilado), sin embargo esa propuesta la eliminamos debido que al comparar los espectro de RMN de ^1H tanto del monoacetilado como del diacetilado no había ninguna señal que se correspondiera por tanto concluimos que la molécula se encuentra anclada y esto hace que se puedan definir los dos grupos carbonilos, los dos grupos CH y los grupos CH_3 de los correspondientes anillos de Cp.

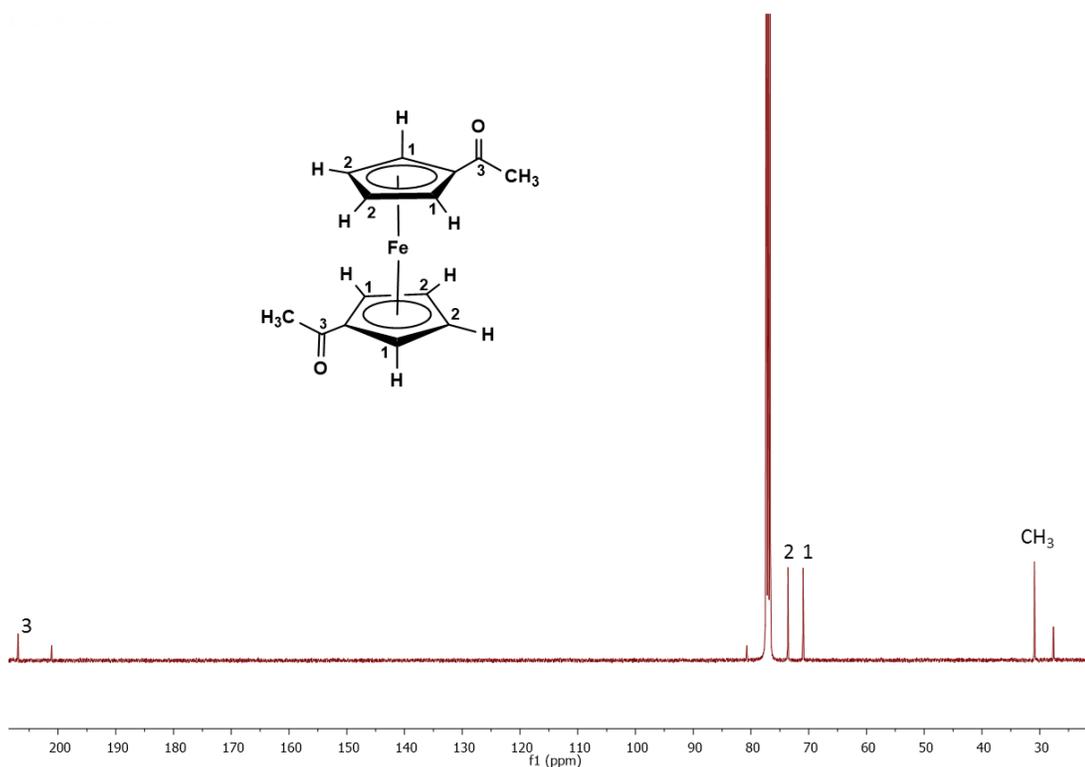


Figura 15 Espectro de RMN de ^{13}C del diacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.2.4 Espectro de RMN de $\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$ del diacetilferroceno

En la figura 16 se muestra el espectro de RMN de $\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$ en el que se observa una señal cuádruple en 30.9 ppm con una ($J_{\text{C-H}} = 131.8 \text{ Hz}$) que se corresponde al (CH_3) del grupo acetilo, en 72.7 ppm se observa una señal doble con una ($J_{\text{C-H}(\text{Cp})} = 177 \text{ Hz}$) que se corresponden a los C-H del anillo ciclopentadienilo (Cp), finalmente en 206.9 ppm se muestra una señal correspondiente al carbono cuaternario del $\text{C}=\text{O}$ del grupo acetilo.

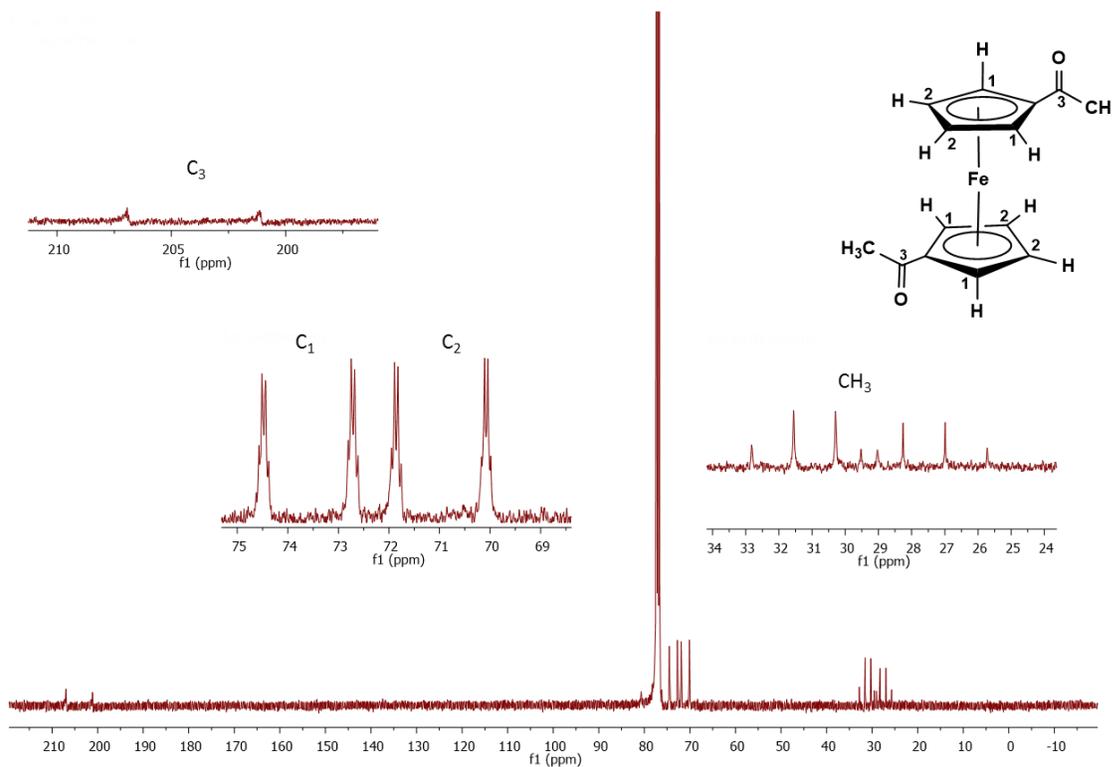


Figura 16. Espectro de RMN $\{^{13}\text{C}-\text{H}\}$ del diacetilferroceno en CDCl_3 a 400 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.2.5 Espectro de RMN de ^1H de la ferrocenilchalcona

La figura 17 muestra el espectro de RMN de ^1H para la ferrocenilchalcona, la cual no se pudo purificar debido a las complicaciones técnicas que muestra dicho compuesto. En el espectro de RMN de ^1H , se observa una señal en 10.4 ppm correspondiente a la función aldehídica del 2,5-bis(octiloxo)tereftaldehído que se utilizó como material de partida, entre 7-8 ppm se observan las señales simples que se corresponden a los protones arílicos (Ar-H) y vinílicos (CH=CH) del polímero, así mismo en 4.09 ppm se propone la existencia de los protones correspondientes al anillo Cp del ferroceno. No obstante la señal ancha que se muestra entre 3.5-4.3 ppm se sugiere la presencia de los protones metilénicos (CH_2) unidos al oxígeno (del grupo funcional éter), otra señal ancha entre 0.5-1.8 ppm se podrían localizar los grupos metilénicos (CH_2) correspondientes a la cadena restante; así mismo la señal en 0.87 ppm se asigna al (CH_3) de la cadena.

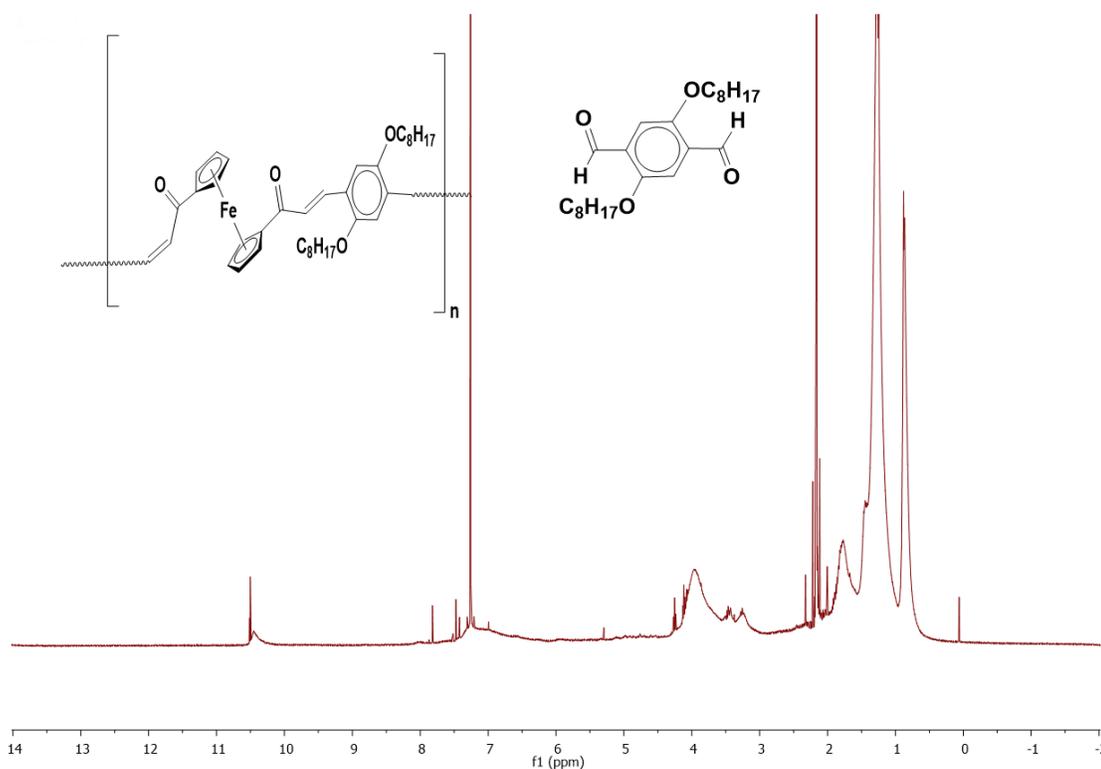


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H de la ferrocenilchalcona en CDCl_3 a 400 MHz.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.2 Caracterización óptica y eléctrica

Los resultados que se reportan se obtuvieron de acuerdo al análisis de los picos máximos de absorción y emisión de la ferrocenilchalcona conjugada.

6.2.1.- Grafica de absorción de la ferrocenilchalcona en solución

En la gráfica de la figura 18 se muestra el espectro de absorción lineal en solución. Los experimentos fueron realizados en una solución de CHCl_3 grado espectroscópico y la muestra utilizada fue de 0.1mg aforada a 25mL.

El espectro de absorción lineal (UV-Vis) presentó un pico principal en el rango de 325-355 nm, que se atribuye a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ debidas al esqueleto conjugado de la ferrocenilchalcona.

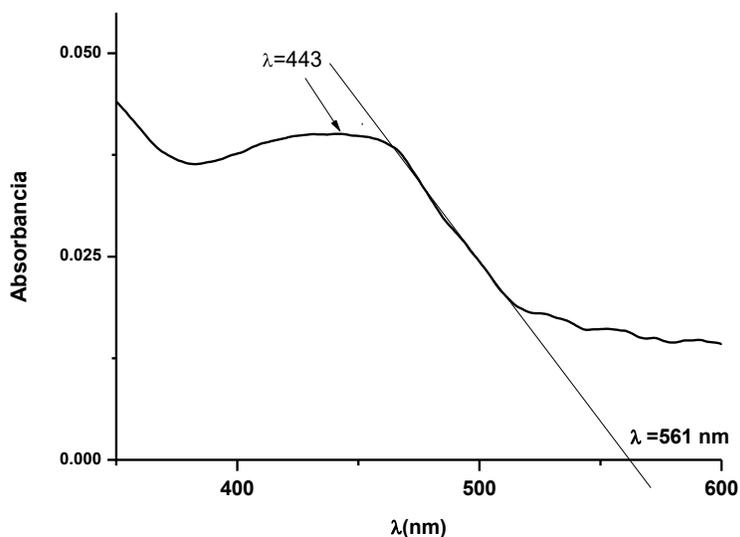


Figura 18. Grafica de absorción de la ferrocenilchalcona en cloroformo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El cálculo del band gap óptico se llevó a cabo mediante la ecuación de Planck y para identificar la longitud de onda se utiliza una tangente a la curva de absorción como se muestra en la figura 18. Esta recta se coloca intentando que toque la mayor cantidad de puntos posibles en la curva, la recta es indicativa a la longitud de onda de 485.7 nm cuyo valor es utilizado para calcular el gap óptico de la ferrocenilchalcona. Antes de realizar el cálculo, se infiere que el valor del Egap óptico debe estar en el rango de 1-3 eV esto es debido a que a 400 nm sería igual a un Egap de 3.1 eV y de 700 nm que sería igual a Egap de 1.7 eV es la región donde se lleva a cabo una absorción parcial de luz por parte de los electrones del material y que indicaría la posibilidad de que la ferrocenilchalcona pueda tener propiedades semiconductoras..

6.2.2 Calculo del E_{gap} óptico

Se lleva a cabo el cálculo del Egap óptico con la siguiente ecuación:

$$E_g^{opt} = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

E_g^{opt} = Brecha energética entre la banda de conducción (LUMO) y la banda de valencia (HOMO), se expresa en eV.

h = constante de Planck equivalente a 4.14×10^{-15} eV.

C = constante de la luz en el vacío la cual es estimada en 3×10^8 m/s

λ = Longitud de onda, se expresa en metros.

La longitud de onda fue de 10 nm menos el valor de la longitud de onda máxima en que se encuentra la absorbancia para el compuesto, los cálculos que se llevaron a cabo son los siguientes:

$$h = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV.}$$

$$C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$\lambda = 561 \times 10^{-9}$$

$$E_g^{opt} = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eV})(3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})}{561 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$E_g^{opt} = 2.21 \text{ eV}$$

Con base en este resultado obtenido se propone que el compuesto sintetizado pueda estar en el rango de semiconductores orgánicos cuyos valores de referencias aceptados deben estar en el intervalo de 1-3 eV.^[32]

6.2.3.- Espectro de emisión de la ferrocenilchalcona

En la figura 19 se muestra el espectro de emisión de la ferrocenilchalcona la cual presentó un rango de 391 a 587 nm y una banda ancha con un máximo en 453.3 nm. Utilizando los datos obtenidos con el espectro de emisión se calculó el rendimiento cuántico, del valor obtenido ($\phi = 0.044$) se determinó la fluorescencia en la ferrocenilchalcona.

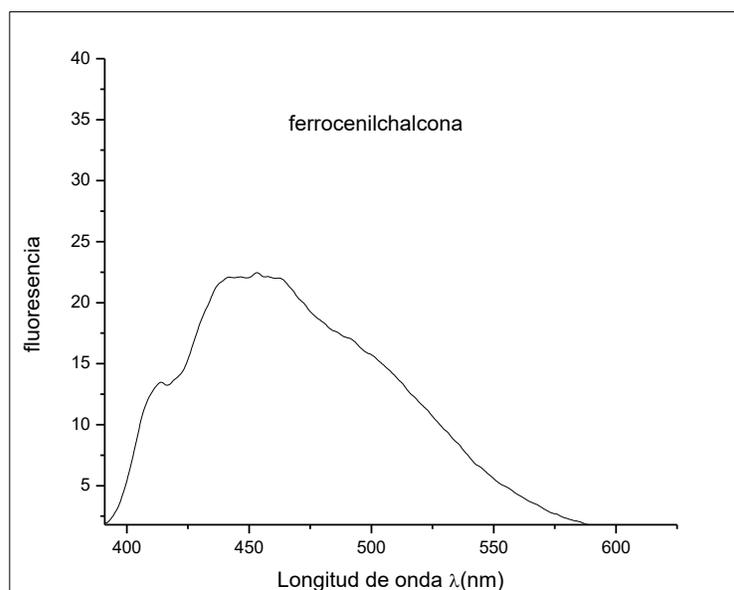


Figura 19. Espectro de emisión de la ferrocenilchalcona en cloroformo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.2.4 Cálculo del rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico, también llamado eficiencia cuántica de fluorescencia es la relación entre el número de sucesos que ocurren por fotón absorbido por el sistema, en otras palabras es la relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto al número total de moléculas excitadas. Las moléculas altamente fluorescentes, tienen eficiencias cuánticas que, en ciertas condiciones, se aproximan a la unidad, mientras que las especies no fluorescentes tienen eficiencias que son prácticamente cero.^[33]

Para el cálculo del rendimiento cuántico se utilizó como estándar el sulfato de quinina que es preparado con una solución de H₂SO₄.

El cálculo del rendimiento cuántico se realizó utilizando la siguiente ecuación.

$$\phi_m = \phi_{std} \left(\frac{A_{std}}{A_m} \right) \left(\frac{F_m}{F_{std}} \right) \left(\frac{\eta_{dis}}{\eta_{std}} \right)$$

Donde:

Φ_m = Rendimiento cuántico de la muestra.

Φ_{std} = Rendimiento cuántico del sulfato de quinina

A_{std} = Absorbancia del sulfato de quinina

A_m = Absorbancia de la muestra

F_m = Área bajo la curva de la muestra

F_{std} = Área bajo la curva del sulfato de quinina

η_{dis} = índice de refracción del cloroformo

η_{std} = índice de refracción del ácido sulfúrico (H₂SO₄)

$$\phi_m = 0.54 \left(\frac{0.05898}{0.074} \right) \left(\frac{3027.273326}{40961.202995} \right) \left(\frac{1.4476}{1.3342} \right)$$

$$\phi_m = 0.04406$$

El rendimiento cuántico de la ferrocenilchalcona fue de 4.4 %, lo anterior indica que el compuesto no es un buen candidato a realizar aplicaciones como diodo semiconductor, sin

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

embargo el Egap óptico que es de 2.55 eV sugiere que tiene buena fotoconductividad por lo que se propone que este compuesto podría ser utilizado en la elaboración de celdas solares.

6.2.5 Mediciones eléctricas

En la figura 20 se muestra la curva de corriente-voltaje medida para las muestras que se prepararon de la ferrocenilchalcona en cloroformo, depositando una película delgada de aproximadamente 120 nm sobre un sustrato de vidrio por la técnica de spin coating. Para poder medir la corriente eléctrica generada en el material debido a la diferencia de potencial aplicada, se colocaron dos electrodos metálicos sobre la muestra.

Estos electrodos fueron depositados utilizando metales de Wood que es una mezcla de metales que funden a temperatura de 70 °C. Se aplicó un rango de 0 a 0.5 volt y se pudo observar un cambio en un orden de magnitud en el valor de la corriente medida en el material. Para un voltaje aplicado de 0.5 V el valor de la corriente fue de 1.7E-10 A. Esto sugiere que puede ser candidato para fabricar algún dispositivo optoelectrónico ya que hay un cambio en la fotocorriente medida, así como considerando el valor del gap óptico reportado de 2.2 Ev.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

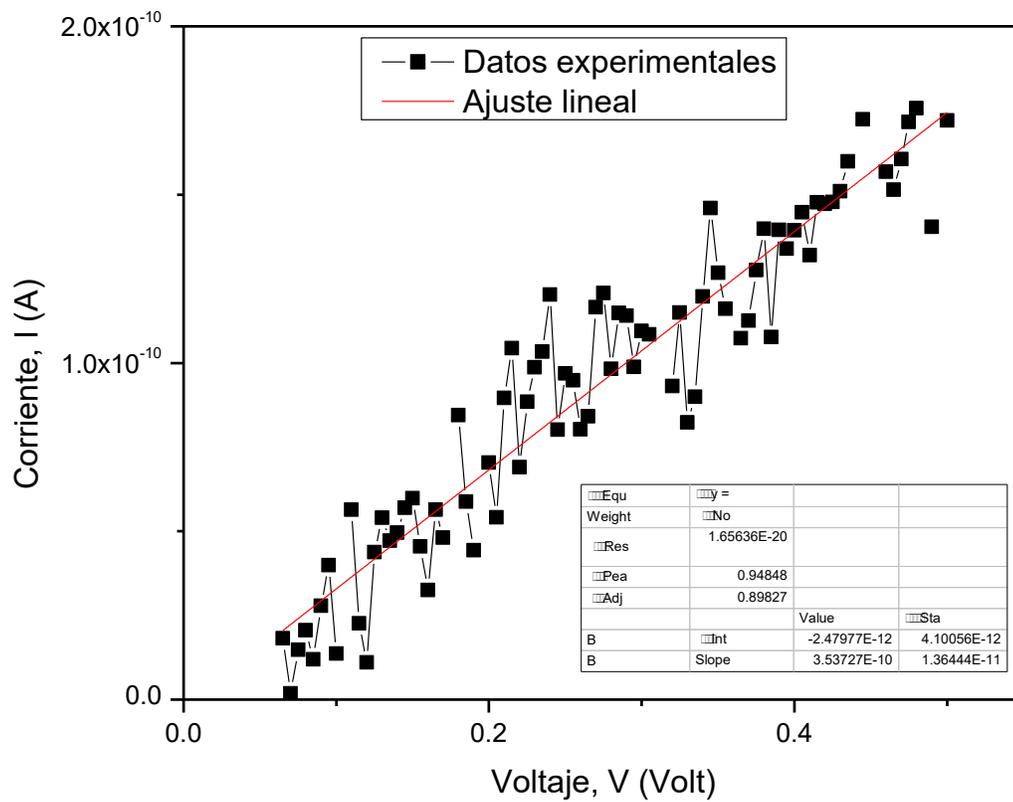


Figura 20. Curva de corriente-voltaje de la ferrocenilchalcona 1:2.

CONCLUSIONES

7 CONCLUSIONES

- En este proyecto se sintetizó el diacetilferroceno utilizando una reacción de acetilación de Friedel y Craft, el cual fue caracterizado por técnicas de FT-IR, RMN de ^1H , ^{13}C y (^{13}C - ^1H).
- Se sintetizó la ferrocenilchalcona vía condensación aldólica a partir del diacetilferroceno y del 2,5-biscotil(oxi)tereftaldehído la cual fue caracterizada por técnicas de FT-IR, RMN DE ^1H , UV-vis y fluorescencia, se verificó que el compuesto diera positivo a la prueba de conductividad eléctrica.
- Al obtener un rendimiento cuántico de 4% y su E_{gap} óptico de 2.55 eV la ferrocenilchalcona presenta un elevado potencial para la fabricación de celdas solares.
- Al medir su fotocorriente se obtuvo un valor de corriente de $1.7\text{E}-10$ A lo que confirma que la ferrocenilchalcona es candidato a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

REFERENCIAS

8 REFERENCIAS

- [1] IUPAC. (20 de marzo de 2016). polymer molecule. Obtenido de <http://goldbook.iupac.org/M03667.html>
- [2] H. Letheby, M. M. (1862). On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. Journal of the Chemical Society, 161- 163.
- [3] Carraher. C. E. Jr., C. U. (1985). Metal containing Polimers: An Introduction Plenum. New York: Plenum Press.
- [4] Schaefer., S. R. (1991). Organometallic Salts with Large Second-Harmonic-Generation. Organometallics, 1986-1901.
- [5] Morgado., J. A. (1996). Quimica Organometalica. México: UNAM.
- [6] Bernal, P. G. (2010). Síntesis de un poli(p-fenilenvinilideno) portador de quinolinas para el desarrollo de diodos emisores de luz. Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- [7] Richard B. K, A. G. (1988). Plastics That Conduct Electricity. SCIENTIFIC AMERICAN, 106-111.
- [8] Dilli, Z. (2009). Intrinsic and Extrinsic Semiconductors, Fermi-Dirac Distribution Function, the Fermi level and carrier concentrations. Supplement I, 1-8.
- [9] Saleem. A., F. L. (2010). SaFabrication of Extrinsicly Conductive Silicone Rubbers with High Elasticity and Analysis of Their Mechanical and Electrical Characteristics. Polymers, 200-210.
- [10] L. G. Wade, J. (. (2012). Química Orgánica. México: Pearson.
- [11] Kearly. T. J., P. P. (1951). A new type of organo-iron compound. Nature, 1039-1040.
- [12] Miller. S. A., Tebboth. J. A., Tremaine. J. F. (1952), J. Chem. Soc., 632-635
- [13] Wilkinson. G., Rosenblum. M., Whiting. M. C., Woodward. R. B. (1952), The structure of iron bzs-cyclopentadienyl, J. Am. Chem. Soc. 2125.

REFERENCIAS

- [14] Fisher. E. O., Pfab. W. Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a (1952), J. Chem. Sci., 337.
- [15] Kanis D. R., Ratner. M. A., Marks. T. J., (1990),), Description of Quadratic Optical Nonlinearities for Transition-Metal Organometallic Chromophores Using an SCF-LCAO MECI Formalism J. Am. Chem. Soc., 8203-8204.
- [16] Foucher D. A., Ziembinski R., Tang B. Z., Manners I., (1993) Synthesis, Characterization, Glass Transition Behavior, and the Electronic Structure of High Molecular Weight, Symmetrically Substituted Poly(ferrocenylsilanes) with Alkyl or Aryl Side, Macromolecules, 2878-2884.
- [17] Nelson J. M., Rengel H., Ian Manners (1993), Ring-Opening Polymerization of [ZIFerrocenophanes with a Hydrocarbon Bridge: Synthesis of Poly (ferroceny leth ylenes) J. Am. Chem. Soc., 1993, 7035-7036.
- [18] Neuse E. W., Trifan D. S., (1962), Polycondensation of Ferrocenylcarbinols and Substitution Orientation Efefc tsl, Macromolecules, 1952-1958.
- [19] Arimoto F. S., Haven A. C., (1955), Derivatives of Dicyclopentadienylironl, Macromolecules, 6295-6297.
- [20] Wright, M. E. Sigman M. S. (1992), Organometallic Nonlinear Optical Polymers. 3. Copolymerization of Bridged Bis(ferrocenyl) and Bis(cyanoacetate) Monomers via the Knoevenagel Condensation, Macromolecules, 6055-6058
- [21] Wright M. E., Toplikar E. G. (1992), Organometallic Nonlinear Optical Polymers. 2. Synthesis of Main-Chain Organometallic Polymers and a Structural Study of Ferrocene NLO-phores, Macromolecules, 1838-1839
- [22] Albagli D., Bazan G., Wrighton M. S., Schrock R. R., (1992) Well-Defined Redox-Active Polymers and Block Copolymers Prepared by Living Ring-Opening Metathesis Polymerization J. Am. Chem. Soc., 4150-4158.
- [23] Pope M., Kallmann H., Magnante P., Chem. Phys., 1963

REFERENCIAS

- [24] Todd Maddux, Wenjie Li, Luping Yu, Stepwise Synthesis of Substituted Oligo(phenylenevinylene) via an Orthogonal Approach J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 844-845
- [25] Liang F., Chen J., Cheng Y., Wang L., Jing X., (2003), Synthesis, characterization, photoluminescent and electroluminescent properties of new conjugated 2,2'-(arylenedivinylene)bis-8-substituted quinolines, J. Chem. Materials., 1392-1399.
- [26] Brédas J. L., (1994) Molecular Geometr y and Nonlinear Optics Science , 487-488.
- [27] Marder S. R., Cheng L.T., Tiemann B. G., Friedli A. C., Blanchard-Desce M., (1994), Organometallic Salts with Large Second-Harmonic-Generation, Organometallics, 1896-1901.
- [28] Wang B., Wasielewski v M. R..(1997), J. Am. Chem. Soc., 12-21.
- [29] Pedro G. B.,(2010) tesis licenciatura, Síntesis de un poli(pfenilenvinilideno) portador de quinolinas para el desarrollo de diodos emisores de luz.
- [30] Newirth T. L., Srouji N., (1959), Acetylation of Ferrocene, Journal of Chemical Education, 454-456.
- [31] BERNAL, S. Y. (Febrero de 2013). síntesis y caracterización de nuevos copolímeros semiconductores. San Nicolás de los Garza, Nuevo Leon, México.
- [32] Bredas J. L., Beljonne D., Coropceanu V., Cornil J.,(2004), Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture, American Chemical Society, 4971–5003.
- [33] IUPAC, J.W. Verhoeven , (1996), Glossary of terms used in photochemistry, “Pure and applied chemistry”, 62.