



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE
PELÍCULAS DELGADAS DE DERIVADOS
DE FERROCENO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A:

MARIO ALBERTO RUIZ FARFÁN

TUTOR: DR. JOSÉ G. LÓPEZ CORTÉS





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría (No. de registro 194288) y al proyecto No. 46824-Q.

A la DGAPA-PAPIIT-UNAM por el apoyo otorgado al proyecto de investigación de maestría.

Al Dr. Cecilio Álvarez, Dr. Antonio Campero, Dr. José G. López, Dr. Antonio Muñoz, Dr. Armando Ortiz, Dra. Rebeca Sosa, Dr. Celso Velazquez

A la Q. Eréndira García Ríos encargada del laboratorio de Infrarrojo, al I. Q. Luis Velasco y al M. en C. Javier Pérez encargados del laboratorio de Espectroscopia de Masas y al M. en C. César I. Sandoval Chávez del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Química de la UNAM por su asistencia técnica.

Al Dr. Victor Ugalde de la Facultad de Química por sus comentarios a esta tesis.

Al H. Jurado por su valiosa colaboración a esta tesis.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	- 1 -
RESUMEN.....	- 2 -
OBJETIVOS.....	- 3 -
ANTECEDENTES.....	- 4 -
Compuestos Ferrocénicos	- 4 -
Técnica sol-gel	- 6 -
Películas delgadas	- 11 -
Películas delgadas dopadas con compuestos ferrocénicos	- 13 -
METODOLOGÍA DE SÍNTESIS.....	- 14 -
Reactivos utilizados	- 14 -
Síntesis de derivados ferrocénicos	- 14 -
Técnica sol-gel (películas delgadas). Matrices de SiO₂ dopadas con compuestos ferrocénicos	- 21 -
Preparación de sustratos	- 22 -
Estudio espectrofotométrico de derivados ferrocénicos en solución	- 23 -
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	- 24 -
Infrarrojo	- 24 -
Raman	- 27 -
Resonancia magnética nuclear	- 28 -
Espectrometría de Masas	- 29 -
Absorción	- 30 -
Fluorescencia	- 35 -
Ultravioleta Visible	- 38 -
Elipsometría	- 39 -
Microscopio de Fuerza Atómica	- 41 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	- 43 -
Compuestos ferrocénicos	- 43 -
Películas delgadas de compuestos ferrocénicos 4a-4d	- 69 -
Ferrocenilpropenonas	- 74 -
Estudio de propiedades ópticas en solución	- 81 -
Espectros de emisión	- 86 -
Películas delgadas de ferrocenilpropenonas	- 92 -
CONCLUSIONES.....	- 94 -

RESUMEN

Los compuestos ferrocénicos son excelentes bloques constructores de nuevas moléculas, debido a su estabilidad térmica, hacia los ácidos y a la mayoría de bases, además de ser un compuesto aromático y tener propiedades electrónicas importantes, estos compuestos tienen aplicación en varias ramas de la ciencia como la modificación de materiales, catálisis asimétrica, quimio y biosensores entre otros.

Por otro lado, el sol gel es una técnica por la cual se pueden preparar geles, vidrios y materiales cerámicos a bajas temperaturas. Esta técnica es utilizada en la preparación de películas delgadas mediante el método de inmersión en una matriz de sol gel dopada con compuestos ferrocénicos pudiendo ser de gran aplicación para la modificación de propiedades eléctricas y ópticas en el vidrio, con la finalidad de ser utilizado en sensores químicos o biosensores así como en materiales fotoactivados en celdas fotoelectroquímicas.

Otra de las aplicaciones de gran estudio en la técnica de sol-gel son los recubrimientos en vidrio, utilizando espesores delgados economizando su proceso de fabricación en objetos con geometría variada modificando las propiedades ópticas del vidrio.

En esta tesis se presenta la síntesis de compuestos ferrocénicos tanto de sales de amonio como ferrocenilproponas las cuales fueron incorporadas en una matriz de SiO_2 para ser depositadas en una película delgada. El dopaje se monitoreó por diferentes técnicas espectroscópicas, realizando además el estudio de propiedades ópticas en solución de los compuestos ferrocénicos.

Se obtuvieron resultados interesantes debido a que las señales de fluorescencia en espectros de emisión de las ferrocenilproponas sintetizadas en este trabajo son diferentes a los informados en la literatura, así como la incorporación exitosa de compuestos ferrocénicos en una matriz de SiO_2 .

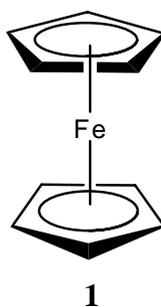
OBJETIVOS

- Sintetizar nuevos compuestos ferrocénicos iónicos con el propósito de obtener una buena adherencia en una película delgada.
- Sintetizar compuestos ferrocénicos α,β -insaturados para incorporarlos en una matriz de SiO₂.
- Dopar una matriz de sol-gel con los compuestos ferrocénicos sintetizados
- Preparar películas delgadas por el método de inmersión utilizando una matriz de gel dopada con los compuestos ferrocénicos preparados.
- Controlar el dopaje en la película utilizando técnicas espectroscópicas.
- Estudiar las propiedades ópticas de los compuestos ferrocénicos α,β -insaturados.

ANTECEDENTES

Compuestos Ferrocénicos

El ferroceno (**1**) es una molécula compuesta por dos anillos ciclopentadienilo unidos por una fuerte interacción covalente con un átomo de hierro ocupando dos planos paralelos, probablemente la principal característica de este compuesto organometálico es su habilidad de donar o ceder electrones, dependiendo de la posición, el número y naturaleza de sus sustituyentes.^[1]



Esquema 1. Estructura del ferroceno

El ferroceno fue sintetizado por primera vez por Kealy y Pauson en 1951^[2], aunque su estructura correcta fue determinada por Wilkinson^[3] hasta 1975. Entre las cualidades más importantes de este compuesto se encuentran la estabilidad térmica, a ácidos y a la mayoría de bases; es un compuesto aromático y como tal, su reactividad más importante es a través de la sustitución electrofílica aromática.

Una metodología útil para preparar derivados ferrocénicos es utilizando el ferrocenuro de litio.^[4] La síntesis de compuestos ferrocénicos es importante debido a sus interesantes propiedades electrónicas^[5], así como por sus aplicaciones en la ciencia de

^[1] Togni, A.; Hayashi, T, *Ferrocenes*, VCH Publishers: Weinheim, **1995**.

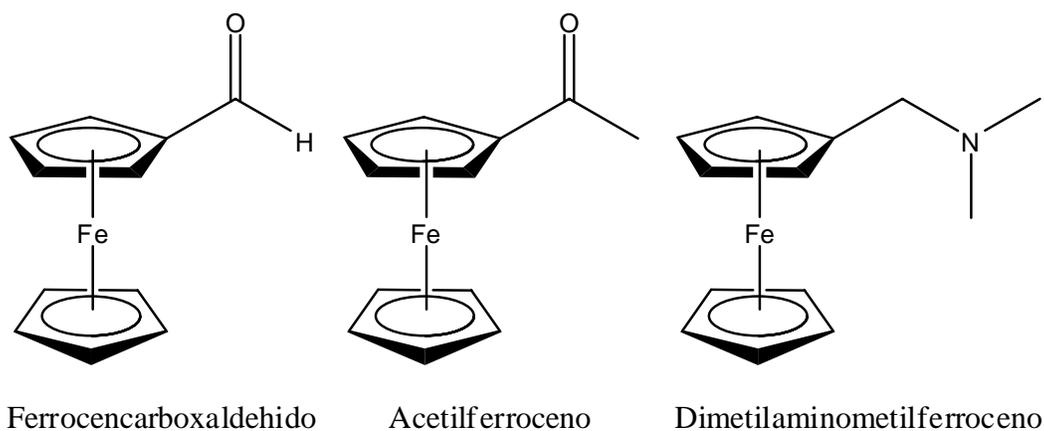
^[2] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature*, **1951**, *168*, 1039.

^[3] Wilkinson, G. J. *Organomet. Chem.*, **1975**, *100*, 273.

^[4] Guillaneux, D.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2502. Rebiere, F.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *Tet. Letters*, **1990**, *31*, 3121.

^[5] Engratkul, C.; Sita, L. R. *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 541.

materiales^[1], catálisis asimétrica^[6], biosensores^[7], componentes de sistemas fotoquímicos complejos^[8], entre otras. Si bien existe una gran variedad de compuestos ferrocénicos, la mayoría de ellos se prepara usando sus derivados comerciales más comunes entre los cuales se encuentran el ferrocencarboxaldehído, acetilferroceno y (dimetilaminometil)ferroceno como se muestran en el esquema 2:



Esquema 2. Derivados comerciales del ferroceno

Es conocido que las propiedades ópticas del vidrio pueden ser modificadas al ser cubiertos con una película delgada que contiene una matriz de gel de sílice dopado con diferentes compuestos orgánicos o inorgánicos.^[9] Los sustratos son muy importantes para la obtención de películas de buena calidad por lo que deben ser preparados de forma adecuada. Los recubrimientos obtenidos por la técnica sol-gel, consisten en una película depositada sobre un sustrato a partir de una disolución líquida, modificando la reflectividad de la superficie del sustrato, alterando su rigidez o química de superficie. Estos recubrimientos tienen espesores que van desde 20 nm hasta 50 μm ^[10]. Los recubrimientos de sol-gel tienen moléculas precursoras de organosilanos, con una terminación de silicio hidrolizable y un segmento orgánico. En los vidrios comunes, se une covalentemente los grupos silanol presentes en la superficie del vidrio con los oligómeros presentes en el sol.

^[6] Richards, C. J.; Locke, A. J. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9, 2377.

^[7] Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 71.

^[8] Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, 132, 137.

^[9] Thander, A.; Mallik, B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 521.

^[10] Arfsten, N. J.; Eberle, A.; Otto, J.; Reich, A. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1997**, 8, 1099.

Técnica sol-gel

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es muy pequeña (~1-1000 nm), la fuerza gravitacional es despreciable y sus interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, como las Van der Waals y cargas en la superficie.^[11] En particular para esta tesis es importante definir un sol; un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.^[11] En el llamado proceso sol-gel, los precursores para preparar un coloide son compuestos susceptibles a las reacciones de hidrólisis como el tetraetoxisilano (TEOS), butóxido de titanio, isopropóxido de zirconio, etc., que tienen un metal o metaloide rodeado de varios ligantes.^[12]

El sol-gel es una técnica de síntesis química para preparar geles, vidrios y materiales cerámicos a bajas temperaturas como se muestra en la figura 1. El método se puede llevar a cabo utilizando dos diferentes técnicas: la inorgánica (utilizando sales metálicas) y la orgánica (utilizando alcóxidos metálicos). En el caso de alcóxidos metálicos se parte de precursores orgánicos $M_x(OR)_y$, en donde M es cualquier átomo metálico y R un grupo alquílico.^[13]

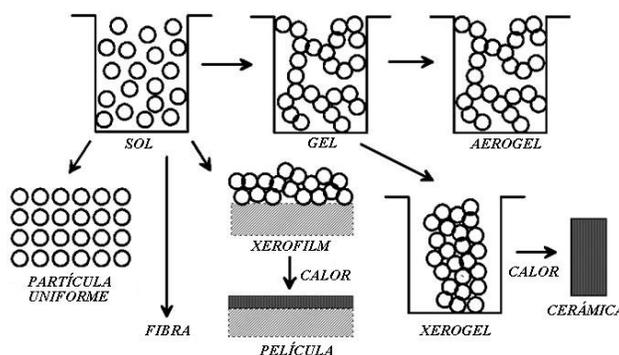


Figura 1. Tecnología y productos del sol-gel

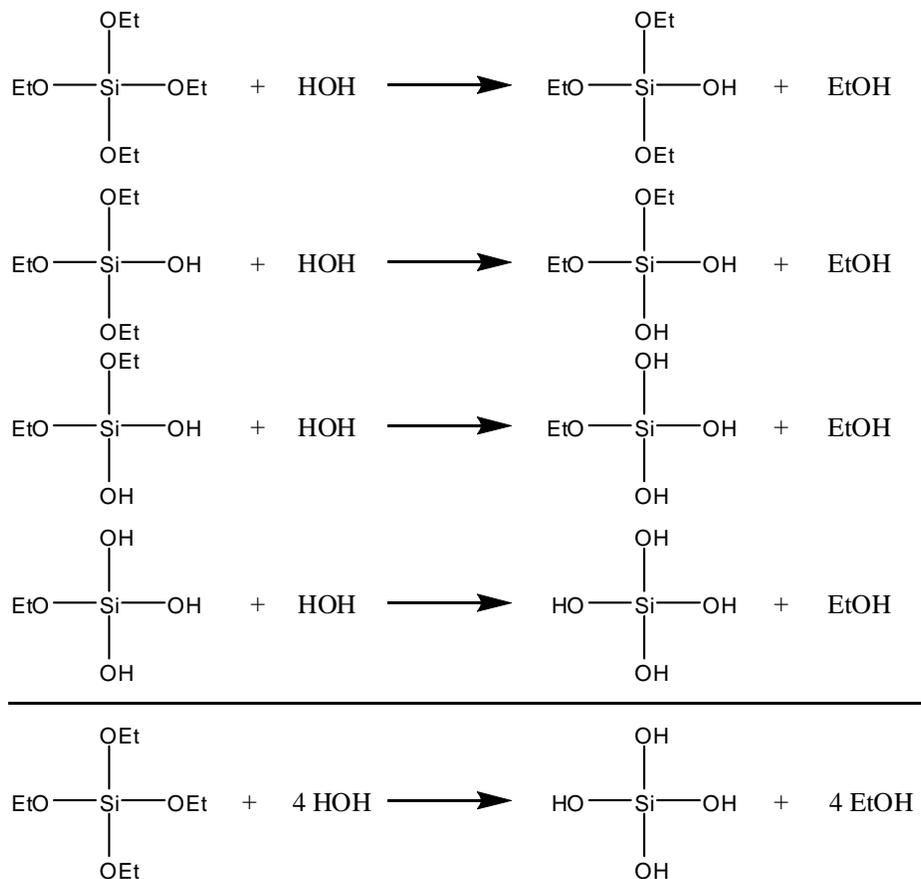
^[11] Davis, J. T.; Rideal, E. K. *In Interfacial Phenomena*; Academic Press: New York, **1963**.

^[12] Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, C199.

^[13] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Ch.*, **1988**, 18, 259.

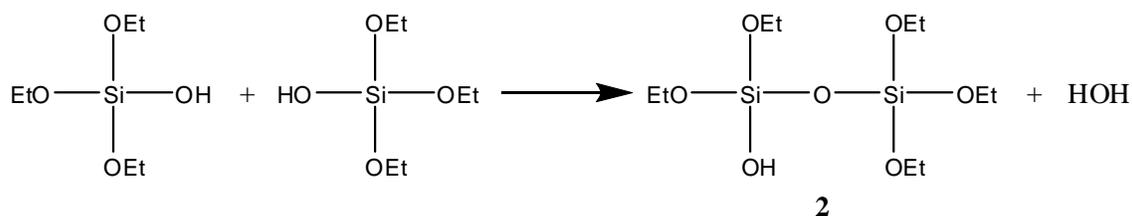
Estos alcóxidos sufren fácilmente reacciones de hidrólisis-condensación que inducen la obtención de oligómeros. Al aumentar su tamaño, éstos se convierten en polímeros que gelifican cuando su peso molecular es suficientemente elevado.

Las reacciones químicas que describen de manera general el procedimiento se pueden escribir esquemáticamente de la siguiente manera, escogiendo como ejemplo particular el del alcóxido de mayor interés actualmente, el $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS):



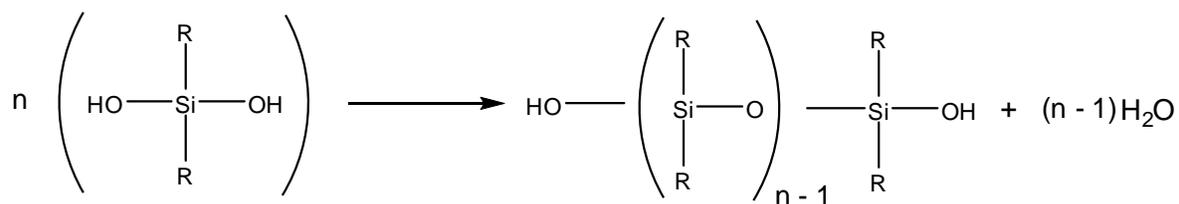
Esquema 3. Reacción química del TEOS en la polimerización

Como se observa, estas reacciones consecutivas de hidrólisis darán como resultado final el $\text{Si}(\text{OH})_4$ que podríamos escribir también como H_4SiO_4 (ácido ortosilícico), que nunca ha sido aislado. En vez de eso, prácticamente de manera simultánea con la primera reacción se inician reacciones de polimerización, que empiezan con la formación de dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. Ejemplificaremos estas reacciones de condensación con la formación del dímero **2**:



Esquema 4. Formación del dímero de silicio

La repetición de estas reacciones de condensación es la que forma los oligómeros que al transformarse en polímeros de mayor peso molecular provocan la gelificación del sol. Este tipo de reacción continua para construir largas moléculas que contienen silicio por el proceso de polimerización formando cadenas como se muestra en el esquema 5. Como los dos tipos de reacciones anteriores se llevan a cabo simultáneamente, el estudio detallado de su cinética es extremadamente complejo.



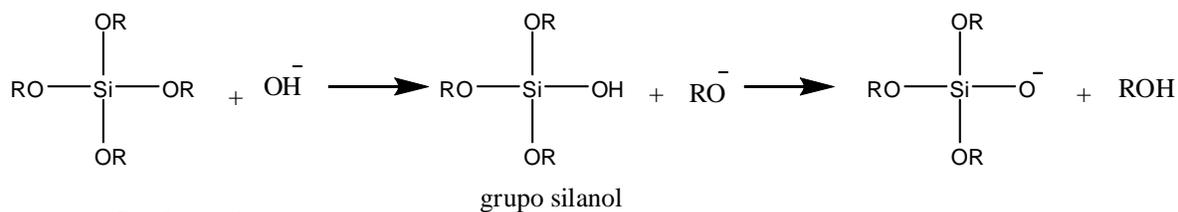
Esquema 5. Cadena de polimerización de la sílice

Así mismo, las reacciones sol-gel pueden ser llevadas a cabo por medio de una catálisis ácida o básica. Debido a que el silicio es un átomo más electronegativo que la mayoría de los elementos metálicos, el TEOS se hidroliza de manera bastante más lenta que los otros alcóxidos metálicos.^[14]

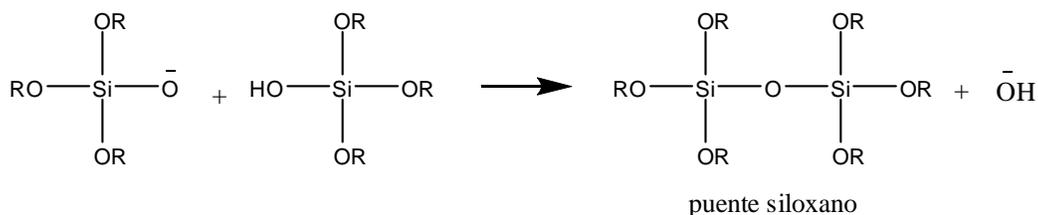
La catálisis básica facilita la oxidrilación del alcóxido y acelera la desprotonación de silanoles:

^[14] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley: New York, 1955.

Hidrólisis:



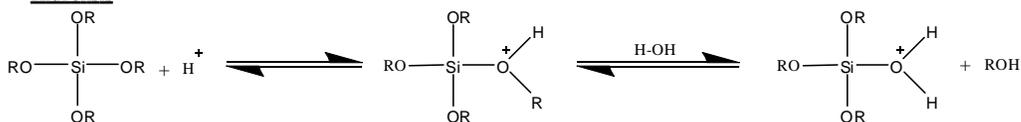
Condensación:



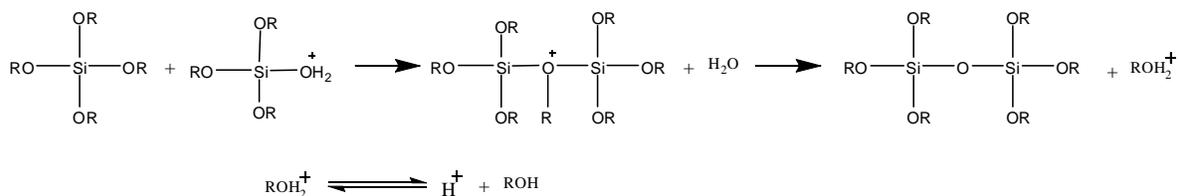
Esquema 6. Reacciones en catálisis básica

La protonación de un grupo alcóxido favorece su eliminación mediante la catálisis ácida. Además la aparición de una carga positiva en el estado de transición refuerza el poder nucleofílico de la molécula de agua.

Hidrólisis



Condensación



Esquema 7. Reacciones en catálisis ácida

La elección del tipo de catálisis influye en la morfología del polímero obtenida. Por ejemplo, en catálisis ácida el estado de transición es positivo y estabilizado por los sustituyentes donadores de electrones. Como el efecto donador de los grupos OR es más importante que el de los OH y el de los siloxanos, se favorecen las reacciones en los extremos de las cadenas.

La tecnología de la técnica sol-gel ha ido en aumento por desarrollar sensores y biosensores gracias a su simplicidad y versatilidad.^[15] Un sensor químico es capaz de dar información química de forma continua en tiempo real de una muestra;^[16] por otro lado, los sensores ópticos representan a un grupo de sensores químicos en donde la radiación electromagnética es usada para generar señal analítica a un elemento transductor. Este sensor se basa en varios principios ópticos (absorbancia, reflectancia, luminiscencia, fluorescencia) detectados en diferentes regiones del espectro (UV, visible, IR, NIR) permitiendo hacer mediciones no sólo por la intensidad de la luz si no también por sus propiedades relativas. En particular, las películas de sol-gel son ampliamente reconocidas como una estrategia prometedora para la eficiencia y el bajo costo en producción en masa.^[15]

En la actualidad, los sensores ópticos basados en sol-gel miden el pH de soluciones ofreciendo ventajas significativas sobre electrodos de pH comerciales. Otro uso es la detección de oxígeno y otros gases como el CO₂, un gas de gran importancia para procesos industriales y biológicos.

En la última década, el número de investigadores interesados en explorar el campo de electrónicos orgánicos ha ido en aumento, debido al uso en materiales semiconductores orgánicos como una alternativa al bajo costo como el silicio.^[17] Entre las aplicaciones de mayor uso se encuentran los transistores de películas delgadas (TOFTs),^[18] diodos que emiten luz (OLEDs),^[19] celdas fotovoltaicas,^[20] etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RF-ID)^[21] como integración al bajo costo y al amplia área de electrónicos. Las principales ventajas de usar un compuesto orgánico son el costo y el procesamiento.

^[15] Jerónimo, P. C. A.; Araújo, A. N.; Conceição, M.; Montenegro, B. S. M. *Talanta*, **2007**, 72, 13.

^[16] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 1247.

^[17] Murphy, A. R.; Fréchet, M. J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1066.

^[18] Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365. Bao, Z.; Rogers, J. A.; Katz, H. E. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1895.

^[19] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539. Kovac, J.; Petermai, L.; Lengyel, O. *Thin Solid Films* **2003**, 433, 22.

^[20] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15. Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533.

^[21] Crone, B.; Dodabalapur, A.; Gelperin, A.; Torsi, L.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Bao, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2229. Someya, T.; Katz, H. E.; Gelperin, A.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3079.

Los materiales orgánicos son fácilmente modificados y compatibles, depositados por técnicas en solución eliminando la necesidad de un proceso más costoso como la litografía y deposición por alto vacío.^[17]

Películas delgadas

Una las aplicaciones de mayor relevancia del proceso de sol-gel son los recubrimientos en vidrios debido a su extensa diversidad de propiedades. Las aplicaciones para dicho proceso han aumentado en los últimos años obteniendo así recubrimientos interiores y exteriores en objetos complejos, con espesores tan pequeños que permiten economizar su proceso de fabricación cubriendo áreas grandes y uniformes. Normalmente se tienen recubrimientos con una buena aplicación a baja temperatura pero en ocasiones es necesario aplicarle un tratamiento térmico para densificarlo.^[22] Este tratamiento es usado por ejemplo en las partes automotrices, contenedores para temperaturas calientes o frías u otros artículos de vidrio como lámparas.^[23] Dependiendo del uso del material, se requiere de una técnica de recubrimiento adecuada para tener una buena calidad ya sea por fase gaseosa, vacío o de mojado.

En la actualidad no se tienen métodos estandarizados en recubrimientos por medio de mojado para recubrimientos transparentes y opacos; los recubrimientos opacos han sido ocupados para fines decorativos usando técnicas de pintura, en cambio, los recubrimientos transparentes en forma de pinturas orgánicas nunca tuvieron una aplicación práctica. Las verdaderas aplicaciones que se encontraron para este tipo de recubrimientos se deben a sus efectos antirreflejantes, conductivos o coloridos entre otros.^[24]

Como prerrequisito general para obtener un recubrimiento por mojado en vidrio con alta calidad óptica, se requiere de un laboratorio limpio, la disolución debe ser filtrada previamente para evitar contaminantes y el vidrio debe estar preparado para el depósito. Entre las técnicas de mojado se encuentra el método de inmersión (dip coating), de

^[22] González-Hernández, J.; Pérez-Robles, J. F. *Super. y Vacío*, **2000**, *11*, 1.

^[23] Yoldas, B. E. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **1975**, *54*, 286.

^[24] Jones, R. W. *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, The institute of metals: London, **1989**.

vaporizador (spray coating), de flujo (flow coating), de centrifugación (spin coating), de capilaridad (capillary coating), de rollo (roll coating) de pintado (printing technique), químico (chemical coating) entre otros.^[25]

La técnica de inmersión es un proceso por el cual el vidrio es sumergido en un líquido y después se retira de la disolución con temperatura, velocidad y atmósfera controladas. El espesor del recubrimiento es definido normalmente por la velocidad, la viscosidad y densidad por la ecuación Landau-Levich.^[26] Recientemente, el proceso de inmersión se ha desarrollado con ángulo dependiente controlando el espesor obteniendo recubrimientos ópticos con alta precisión. También se han hecho inmersiones en superficies no planas como lentes, contribuyendo en la resistencia a ralladuras sobretodo en sustratos de plástico.^[22]

El aspecto tecnológico más importante en el proceso de sol-gel es escoger la solución ideal para preparar películas delgadas por cualquier proceso como inmersión (dipping), centrifugación (spinning) o rociado (spraying).^[27] Otro método utilizado en la industria es el método de vaporización para lacas orgánicas; este método ofrece mejores ventajas comparados con el sistema de inmersión porque la rapidez de inmersión es de 1 m/min y el de vaporizador es hasta 10 veces más rápido, evitando el desperdicio de la solución y los recipientes del mismo son más pequeños haciéndolos adecuados para una línea de proceso. Se ha refinado equipo del proceso de vaporizador como atomizadores que hacen una capa más uniforme sin golpear la superficie al momento de aplicarlo.

En el método de flujo, el líquido se vierte en el sustrato con un ángulo determinado y su espesor va a depender de la viscosidad de la solución y del ángulo en el sustrato.

En el método de centrifugación, el sustrato gira a través de un eje perpendicular al área de recubrimiento. Este método fue desarrollado a partir de sustratos con una simetría rotacional. Meyerhofer propone una muestra semi-empírica del espesor final de la película

^[25] Blesa, M. A. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, Grafica 12 y 50: La Plata, **2001**.

^[26] Landau, L. D.; Levich, B. G. *Acta Physiochim.*, **1942**, *17*, 42.

^[27] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel science*, Academic Press Inc: USA, **1990**, 787-795.

en el proceso de centrifugación variando los parámetros de velocidad angular, viscosidad y la tasa de evaporación del disolvente.^[27]

Películas delgadas dopadas con compuestos ferrocénicos

Los sistemas poliméricos en forma de películas delgadas dopadas con compuestos ferrocénicos han mostrado propiedades físico-químicas y electroquímicas importantes para el estudio de nuevos tipos de conducción eléctrica así como para el uso de materiales fotoactivados en celdas fotoelectroquímicas,^[28] etc. Otros estudios de películas delgadas de polímeros dopados con derivados ferrocénicos que contienen moléculas de cloroformo en su estructura han mostrado una variación en su fotoexcitación con respecto al tiempo el cual depende además de la concentración del ferroceno en la película.^[29] Por otro lado, las películas delgadas basadas en sol-gel tienen gran importancia por sus propiedades ópticas en sensores químicos y biosensores, esto es muy importante dado que al modificar la composición del sol-gel e incorporar diversos sistemas macromoleculares, las propiedades de las películas pueden variar totalmente.^[30]

^[28] Basak, D.; Mallik, B, *Synth. Met.*, **2004**, *146*, 151.

^[29] Mallik, B.; Thander, A.; Kumar, M. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2005**, *61*, 485.

^[30] Doherty III, W. J.; Armstrong, N. R.; Saavedra, S. S. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3652.

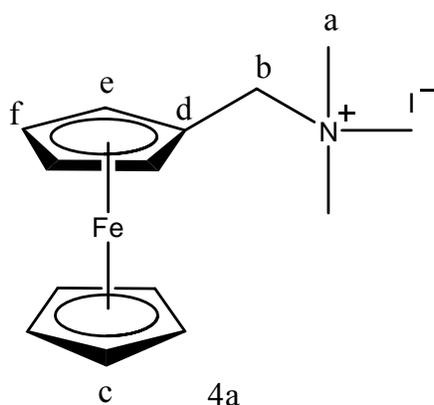
METODOLOGÍA DE SÍNTESIS

Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados para la síntesis de derivados ferrocénicos son los siguientes: acetonitrilo deuterado, acetonitrilo, benceno, éter anhidro $\geq 99\%$, tetrahidrofurano anhidro 99.9%, (dimetilaminometil)ferroceno 96%, yoduro de metilo 99%, *tert*-butillitio 1.7 M solución en pentano, clorotrimetilsilano $\geq 99\%$, clorotrifeniilsilano 96% y clorotributilsilano 97%. Los reactivos empleados para la preparación del sol-gel son: ácido clorhídrico 36.5%, peróxido de hidrógeno 30%, tetraetilortosilicato 98% (TEOS). Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa y son marca Sigma Aldrich. Los sustratos utilizados para la deposición de películas fueron: portaobjetos 25 x 75 mm (Madesa) y cubreobjetos de 22 x 50 mm (Madesa).

Síntesis de derivados ferrocénicos

Yoduro de ferrocenilmetiltrimetilamonio (compuesto **4a**)

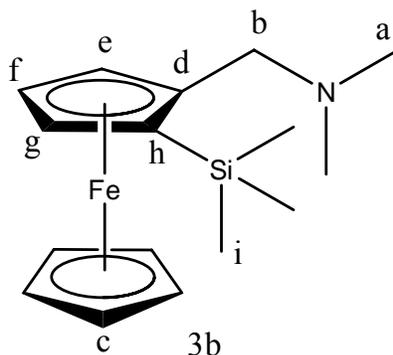


En un matraz de bola de 50 ml se adicionan 2 ml (10.1 mmol) de (dimetilaminometil)ferroceno en 40 ml de éter anhidro y 3.2 ml (51.4 mmol) de yoduro de metilo. La mezcla de reacción se deja en agitación bajo atmósfera de N₂ a temperatura ambiente durante 3 horas.

Una vez transcurrido el tiempo, se filtra la suspensión en un embudo con membrana porosa y se lava con 20 ml hexano anhidro. Se obtiene 3.85 gr (10 mmol) de un sólido color amarillo claro con punto de descomposición de 169-170 °C (98.9%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.17 (s, 9H, Ha), δ 4.17 (s, 7H, Hc, He), δ 4.48 (s, 2H, Hf), δ 4.78 (s, 2H, Hb). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** δ 52.5 (Ca), δ 66.9 (Cb), δ 69.5 (Cc), δ 70.5 (Ce), δ 72.2 (Cf). **EM – FAB⁺ m/z (%):** [M⁺] 258 (75), [M⁺ – NC₃H₉] 199 (100).

(±)-2-(trimetilsilil)-*N,N*-dimetilaminometilferroceno (compuesto **3b**)

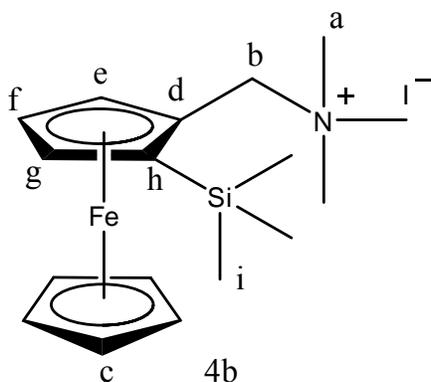


En un matraz de bola de 50 ml se disuelve 1 ml (5.05 mmol) de (dimetilaminometil)ferroceno en 15 ml de éter anhidro bajo atmósfera de N₂; la disolución se coloca en un baño de hielo por 10 minutos. Una vez pasado este tiempo, se adicionan gota a gota 3 ml (5.1 mmol) de *tert*-butillitio formándose un precipitado color naranja. Se permite que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se mantiene la agitación por 15 minutos. Por otro lado, en un vial se prepara una solución de 0.7 ml (5.52 mmol) de clorotrimetilsilano en 2 ml de éter anhidro en atmósfera de N₂. La disolución del vial es transferido al matraz de bola mediante una cánula y se deja reaccionar por 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se transfiere a un embudo de separación y se lava con 20 ml de una disolución saturada de bicarbonato de sodio y tres veces con 20 ml de H₂O destilada. La fase orgánica se concentra al vacío y se purifica por la técnica de cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como eluyente una

mezcla de hexano-acetato de etilo 50:50. Después de la purificación se obtienen 1.09 gr (3.46 mmol) de un aceite café (69%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.31 (s, 9H, Hi), δ 2.14 (s, 6H, Ha), δ 2.99 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Hb), 3.46 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Hb), δ 4.04 (s, 1H, Hg), δ 4.09 (s, 5H, Hc), δ 4.24 (s, 1H, Hf), δ 4.31 (s, 1H, He). **EM – IE m/z (%):** $[\text{M}^+]$ 315 (90), $[\text{M}^+ - \text{SiC}_3\text{H}_9]$ 242 (100).

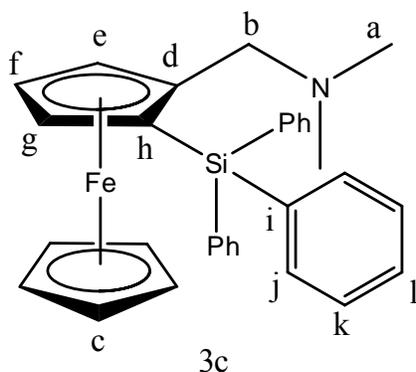
Yoduro de (\pm)-2-(trimetilsilil)-ferrocenilmetiltrimetilamonio (compuesto **4b**)



Se prepara de forma similar que el compuesto **4a** utilizando como materia prima 0.346 gr (1.1 mmol) del compuesto **3b**. El sólido obtenido del filtrado también presenta un color amarillo en un rendimiento al 90% y con punto de descomposición de 164.2-165.2 °C.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.24 (s, 9H, Hi), δ 3.23 (s, 9H, Ha), δ 3.94 (d, $J = 13$ Hz, 1H, Hb), δ 4.10 (s, 1H, Hg), δ 4.19 (s, 5H, Hc), δ 4.47 (s, 1H, Hf), δ 4.85 (s, 1H, He), δ 5.34 (d, $J = 13$ Hz, 1H, Hb). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm):** δ 1.3 (Ci), δ 52.9 (Ca), δ 67.8 (Cb), δ 70 (Cc), δ 73.7 (Cf), 73.9 (Ch), δ 76.3 (Ce), 76.9 (Cd), δ 77 (Cg). **EM – FAB $^+$ m/z (%):** $[\text{M}^+]$ 330 (30), $[\text{M}^+ - \text{NC}_3\text{H}_9]$ 271 (100).

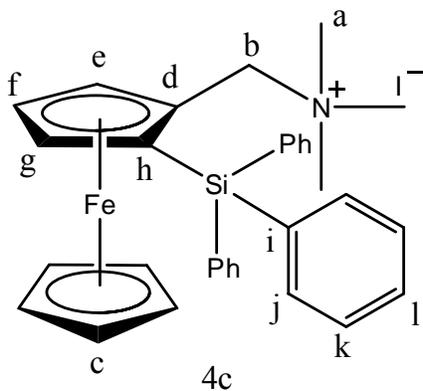
(\pm)-2-(trifenilsilil)-*N,N*-dimetilaminometilferroceno (compuesto **3c**)



Se sintetiza de manera similar que **3b** con la modificación de adicionar 1.49 gr (5.05 mmol) de clorotrifeniilsilano en 10 ml de éter anhidro en agitación y atmósfera de N₂. El tiempo para completar esta reacción es de 24 horas. En esta ocasión después de la purificación se obtuvo 0.5 gr (1 mmol) de un aceite café (20%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.80 (s, 6H, Ha), δ 2.86 (d, *J* = 13 Hz, 1H, Hb), δ 3.01 (d, *J* = 13 Hz, 1H, Hb), δ 4.07 (s, 5H, Hc), δ 4.17 (s, 1H, He), δ 4.40 (s, 1H, Hf), δ 4.51 (s, 1H, Hg), δ 7.40-7.42 (m, 3H, Hk, Hl), δ 7.73 (d, 2H, Hj). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** δ 45 (Ca), δ 59 (Cb), δ 66.6 (Cd), δ 69.4 (Cc), δ 70.5 (Cf), δ 74 (Cg), 76.7 (Ce), δ 91.2 (Ch), 127.6 (Ck), δ 127.9 (Cl), 135.3 (Ci), δ 136.5 (Cj). **EM – IE m/z (%):** [M⁺] 501 (90), [M⁺ – SiC₁₈H₁₅] 242 (100).

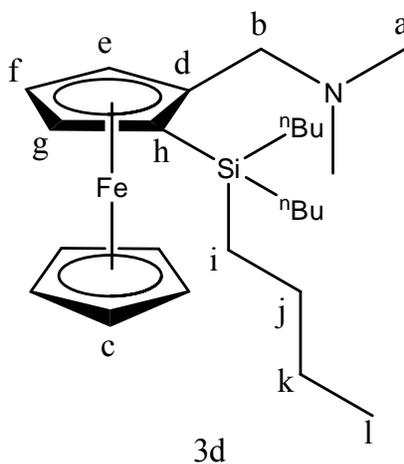
Yoduro de (±)-2-(trifenilsilil)-ferrocenilmetiltrimetilamonio (compuesto **4c**)



Se prepara de manera similar que **4a** pero utilizando 0.175 gr (0.35 mmol) del compuesto **3c**. El sólido obtenido del filtrado también presenta un color amarillo en un rendimiento al 84.4% y con punto de descomposición de 172.6-173.3 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.76 (s, 9H, Ha), δ 3.46 (d, *J* = 13 Hz, 1H, Hb), δ 4.09 (s, 5H, Hc), δ 4.44 (s, 1H, Hg), δ 4.70 (s, 5H, Hf), δ 4.97-5.01 (m, 2H, Hb, He), δ 7.35-7.57 (m, 15H, Hj, Hk, Hl). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** δ 52.4 (Ca), δ 66.2 (Cb), δ 67.8 (Ch), δ 70.7 (Cc), δ 74.6 (Cf), 76.1 (Ce), δ 78.4 (Cd, Cg), 128.4 (Ck), δ 130.3 (Cl), δ 134.4 (Ci), δ 136.2 (Cj). **EM – FAB⁺ m/z (%):** [M⁺] 516 (15), [M⁺ – CH₃] 500 (10), [M⁺ – NC₂H₆] 457 (100), [M⁺ – C₆H₅] 379 (55).

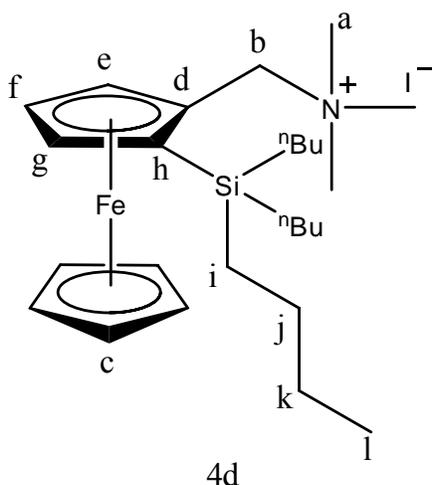
(±)-2-[tri(*n*-butil)silil]-*N,N*-dimetilaminometilferroceno (compuesto **3d**)



Su preparación es igual que para **3b** pero adicionando 1.35 ml (5.05 mmol) de clorotributilsilano en 5 ml de éter anhidro en agitación y atmósfera de N₂ dejando por 36 horas la reacción. Se obtiene un aceite café después de su purificación con un rendimiento al 38%.

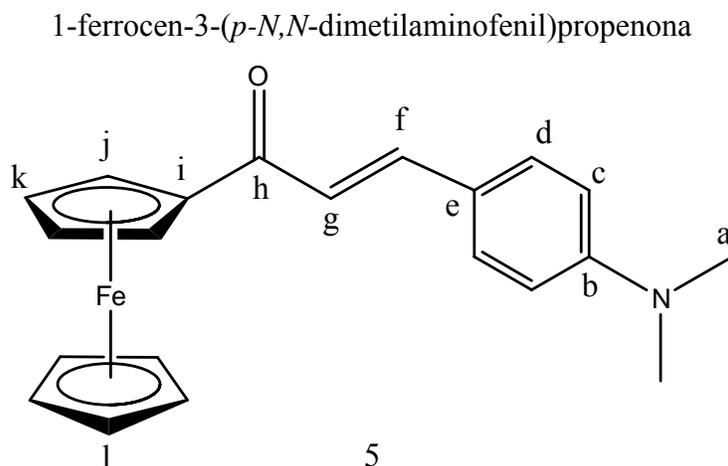
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.85-0.94 (m, 5H, Hi, Hl), δ 1.37 (sa, 2H, Hj, Hk), δ 2.11 (s, 6H, Ha), δ 2.95 (d, *J* = 12 Hz, 1H, Hb), δ 3.42 (d, *J* = 12 Hz, 1H, Hb), δ 4.02 (s, 1H, Hg), δ 4.08 (s, 5H, Hc), δ 4.25 (s, 5H, Hf), δ 4.31 (s, 1H, He).

Yoduro de (±)-2-[tri(*n*-butil)silil]-ferrocenilmetiltrimetilamonio (Compuesto **4d**)



Su preparación es igual que **4a** pero utilizando 0.347 gr (0.79 mmol) del compuesto **3d**. El sólido obtenido del filtrado también presenta un color amarillo en un rendimiento al 68% con punto de descomposición de 166.2-166.8 °C.

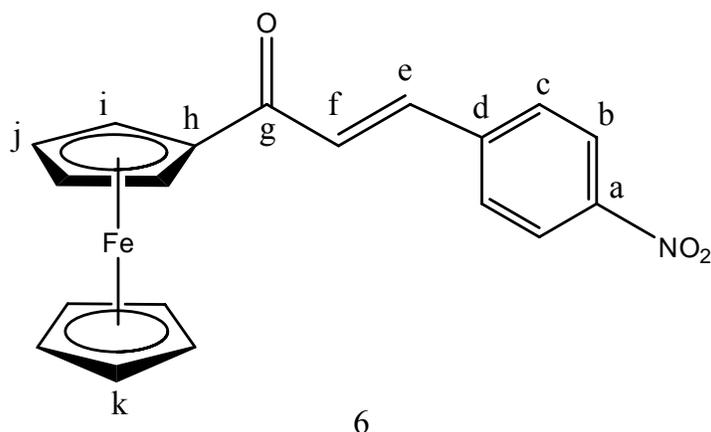
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.64-0.82 (m, 15H, Hi, Hl), δ 1.1-1.4 (m, 12H, Hj, Hk), δ 3.25 (s, 9H, Ha), δ 3.83 (d, *J* = 12 Hz, 1H, Hb), δ 4.09-4.3 (m, 6H, Hc, Hg), δ 4.5 (s, 1H, Hf), δ 4.86 (s, 1H, He), δ 5.43 (d, *J* = 12 Hz, 1H, Hb). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** δ 13.8 (Cl), δ 14.3 (Ck), δ 26.5 (Cj), δ 26.8 (Ci), δ 52.8 (Ca), 68.2 (Cb), δ 70.2 (Cc), 72.2 (Ch), δ 73.8 (Cf), δ 75.8 (Ce), δ 76.8 (Cd), δ 77.5 (Cg). **EM – FAB⁺ m/z (%):** [M⁺] 456 (10), [M⁺ – CH₃] 440 (12), [M⁺ – NC₂H₆] 397 (100), [M⁺ – C₄H₉] 341 (35), [M⁺ – C₈H₁₈] 227 (10).



En un matraz de bola de 50 ml se adicionan 0.88 gr (22 mmol) de NaOH en 15 ml de alcohol etílico anhidro por 15 minutos y después se pone en baño de hielo adicionando 0.66 gr (4.4 mmol) de 4-dimetilaminobenzaldehído disuelto en 8 ml de alcohol etílico anhidro y se mezcla por 10 minutos hasta llegar a una temperatura de 0°C. Después se adiciona gota a gota 1 gr (4.4 mmol) de acetilferroceno disuelto en 10 ml de alcohol etílico anhidro y se deja en agitación por 30 minutos. Se retira el baño de hielo y se deja la reacción por 8 horas. Se retira la reacción, se concentra al 85%, al resto se adiciona CH₂Cl₂ en un embudo de separación y una solución de cloruro de sodio saturada. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se concentra y se purifica por la técnica de cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice. Después de la purificación se obtiene 0.2 g (0.56 mmol) de un sólido color rojo-vino (14%). Su punto de fusión es de 138.8–140 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.03 (s, 6H, Ha), δ 4.19 (s, 5H, Hl), δ 4.53 (s, 2H, Hk), δ 4.90 (s, 2H, Hj), δ 6.96 (d, *J* = 16 Hz, 1H, Hg), δ 6.71 (d, *J* = 9 Hz, 1H, Hc), δ 7.55 (d, *J* = 9 Hz, 1H, Hd), δ 7.76 (d, *J* = 16 Hz, 1H, Hf). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** δ 40.3 (Ca), δ 69.7 (Cj), δ 70.1 (Cl), δ 72.4 (Ck), δ 81.4 (Ci), δ 112 (Cc), 118.1 (Cg), δ 122.9 (Ce), δ 130.1 (Cd), δ 141.8 (Cf), δ 151.9 (Cb), δ 193.2 (Ch). **EM – IE m/z (%):** [M⁺] 359 (100), [M⁺ – C₅H₅] 294 (15).

1-ferrocen-3-(*p*-nitrofenil)propenona



Se prepara de la misma manera que **5** pero se disuelve 0.66 gr (4.4 mmol) de 4-nitrobenzaldehído en 8 ml de alcohol etílico anhidro. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se concentra y se purifica por la técnica de cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice. Después de la purificación se obtiene 1.245 g (3.45 mmol) de un polvo color vino (78%). Su punto de fusión es de 184.6–185.8 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.24 (s, 5H, Hk), δ 4.67-4.93 (m, 4H, Hi, Hj), δ 7.23 (sa, 1H, Hf), δ 7.79 (sa, 3H, Hc, He), δ 8.28 (sa, 2H, Hb). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** δ 69.9 (Ci), δ 70.3 (Ck), δ 73.4 (Cj), δ 80.3 (Ch), δ 124.3 (Cb), δ 126.7 (Cf), 128.8 (Cc), δ 137.8 (Ce), δ 141.6 (Cd), δ 148.4 (Ca), δ 192.2 (Cg). **EM – IE m/z (%):** [M⁺] 361 (100), [M⁺ – NO₂] 315 (15).

Técnica sol-gel (películas delgadas). Matrices de SiO₂ dopadas con compuestos ferrocénicos

Se prepararon disoluciones sol-gel dopadas a diferentes concentraciones con los diferentes compuestos ferrocénicos para hacer depósitos de películas delgadas por la técnica de inmersión. El sol se preparó en una proporción molar [1:2:6] de [Si(OC₂H₅)₄:H₂O:C₂H₅OH] respectivamente y la concentración correspondiente del derivado ferrocénico. Las matrices de SiO₂ se prepararon con la siguiente metodología: se pesa la cantidad correspondiente del compuesto ferrocénico 0.001-0.010g (0.002-0.02

mmol), se adiciona 5.83 ml (99.9 mmol) de alcohol etílico en agitación por 3 minutos; posteriormente se adiciona 3.79 ml (16.65 mmol) de TEOS en agitación por 10 minutos más. Al final se adiciona 0.53 ml (33.3 mmol) de H₂O destilada gota a gota agitando por 20 minutos más. La disolución se tapa con parafilm haciendo una perforación con una aguja y se hacen los depósitos en sustratos ya preparados después de 13 días.

Preparación de sustratos

Antes de realizar la inmersión de las películas se debe realizar la limpieza de sustratos de vidrio, ya que es de gran importancia debido a que si no se tiene una superficie limpia y libre de alguna impureza, la película depositada en la misma va a ser de mala calidad por falta de adherencia al sustrato. Es importante limpiar el sustrato (vidrio) con agua y jabón para remover cualquier impureza a la vista humana para después sumergirlo en una solución de HCl, H₂O₂ y H₂O destilada en una proporción volumétrica [1:1:5] por 45 minutos a 80° C y enjuagar después en H₂O destilada a la misma temperatura para evitar un choque térmico drástico. Al final los sustratos son calentados por 30 minutos en una estufa a 400° C con el fin de eliminar cualquier impureza activa en la superficie.

Los sustratos ya preparados fueron colocados en el equipo para la deposición de películas por inmersión como se muestra en la siguiente figura:

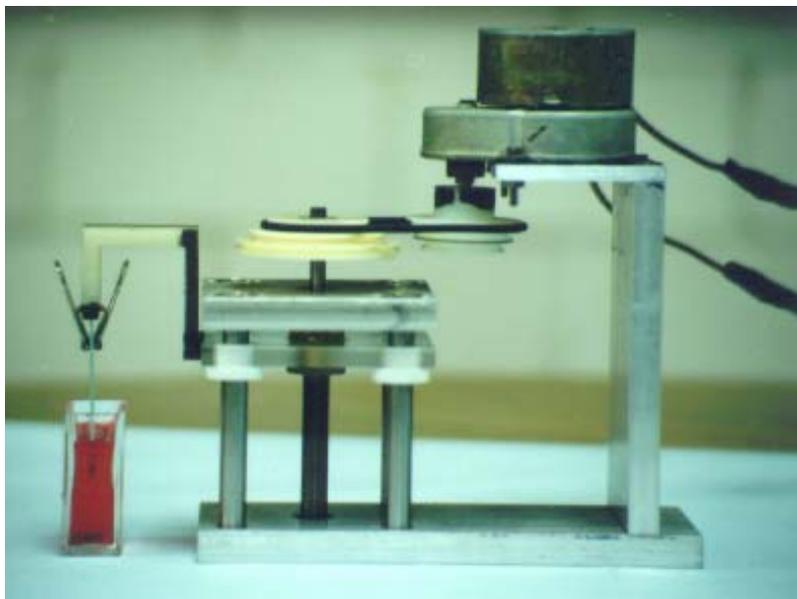


Figura 2. Equipo para la deposición de películas por inmersión

El procedimiento para la deposición de películas es la siguiente: el sustrato es sumergido en un sol que contiene el alcóxido dopado con una de las sales de ferroceno a una velocidad de inmersión de 0.4 cm/min.

Una vez que la película esta seca y adherida al sustrato, se hacen mediciones de IR-ATR, perfilometría, UV-Vis y fluorescencia.

Estudio espectrofotométrico de derivados ferrocénicos en solución

Las mediciones de los espectros de UV y fluorescencia se realizaron en una celda de 3ml de cuarzo con cubierta de PTFE. Se prepararon soluciones en concentraciones 1×10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 4×10^{-4} M, 5×10^{-4} M, 8×10^{-4} M y 1.1×10^{-3} M utilizando como disolvente acetonitrilo.

Así mismo, se preparó una solución de 4×10^{-4} M de los distintos compuestos ferrocénicos en diferentes solventes como acetonitrilo, acetonitrilo deuterado, éter y benceno para comparar el efecto del solvente sobre el compuesto ferrocénico.

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo ofrecen una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos. La espectroscopia de infrarrojo permite la localización e identificación de virtualmente todos los grupos funcionales, pues muestran absorciones específicas y características en la región de infrarrojo (IR). De los métodos espectrales estudiados, IR es el único que permite la determinación directa del grupo funcional.

Un espectro IR es único para un compuesto dado, por lo que la espectroscopia IR es un método excelente para confirmar la estructura de un compuesto desconocido, siempre que se conozca el mismo compuesto a partir de otras fuentes. Es poco probable que dos compuestos orgánicos cualesquiera posean espectros IR idénticos, tanto en posición como en intensidad de los picos. Un ejemplo, del uso de la espectroscopia IR estriba en la síntesis en el laboratorio, si un espectro IR es completamente idéntico con el que procede de una fuente natural, entonces los dos compuestos son idénticos y la síntesis resulta satisfactoria.

Los espectros de infrarrojo son complejos y a menudo difíciles de interpretar completamente. En la espectroscopia de infrarrojo se debe poder reconocer e identificar ciertas bandas de absorción características de diversos grupos funcionales. La mejor forma de aprender espectroscopia IR es observando e interpretando numerosos espectros.

La espectroscopia en el infrarrojo mide los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética.

Los movimientos vibratorios posibles de una molécula dependen de dos cosas:

- 1) La masa de los átomos que forman un enlace.

2) La naturaleza del enlace en sí, esto es, su energía de enlace.

Las energías asociadas a los modos vibratorios de las moléculas se pueden ilustrar mediante un sistema de bolas y un resorte, que también se mueven con diversas vibraciones de estiramiento y flexiones. Los átomos (o bolas) de mayores masas se mueven con menos frecuencia, y cuanto más fuerte es el enlace (o resorte), más rápido es el movimiento. Se puede derivar una relación matemática de la física clásica, al asociar la frecuencia de vibraciones de un enlace dado, a la fuerza de enlace. La relación la siguiente:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu^*}}$$

donde:

ν = frecuencia de absorción en cm^{-1}

C = velocidad de la luz (3×10^{10} cm/seg)

κ = Constante de fuerza de enlace.

μ^* = masa reducida de dos átomos que constituyen el enlace; es decir

$\mu^* = (m_1 + m_2) / (m_1 + m_2)$, donde m_1 y m_2 son las masas de los átomos.

La relación establece que la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la constante de enlace, κ , la constante de enlace es particular para un enlace dado, así como característico de él. En el modelo anterior, la constante de fuerza puede asemejarse al estiramiento y resistencia del resorte. Asimismo, la frecuencia es directamente proporcional a la frecuencia de absorción. Del mismo modo cuanto más fuerte sea el enlace (κ), mayor será la frecuencia de absorción.

La frecuencia del movimiento depende no sólo de la fuerza del enlace y de los átomos que intervienen, sino también del ambiente y de la molécula completa. Si se golpea un sistema de bolas y resortes, el movimiento del sistema completo aumenta al igual que el de una bola dada. Lo mismo ocurre en las moléculas; cuando le llega la radiación electromagnética, en la radiación IR a un enlace, la amplitud de vibración de este enlace

aumenta. Pero existe una importante diferencia entre el modelo de bolas y resortes y los enlaces y moléculas: todas las energías posibles cambian la amplitud de una bola unida a un resorte, mientras que un enlace en una molécula se ve afectado, (esto es aumenta su nivel de energía) sólo cuando una radiación IR con una cierta energía choca con el enlace. Dicho de otra manera, las energías asociadas con los enlaces están cuantizadas en la misma forma que lo están los electrones en los átomos; sólo ciertas energías afectan ciertos enlaces. En el momento en que la energía correcta choca golpea un enlace, la amplitud de una vibración en particular aumenta repentinamente en una cierta cantidad; el cambio no es gradual como cuando se incrementa el cambio sobre el sistema de bolas y resortes. El espectrofotómetro cambia la frecuencia y por tanto, la energía de la radiación IR continuamente y cuando la energía de la radiación que pasa por la muestra, es exactamente igual a la energía necesaria para flexionar o estirar un cierto enlace, la muestra absorbe dicha energía.

En general, las absorciones IR entre $5,000$ y $1,250\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a los de estiramiento vibratorio de diversos grupos funcionales. La correlación entre el enlace que se ve afectado y la radiación IR. Un cuidadoso análisis de la región de $5,000$ a $1,250\text{ cm}^{-1}$ proporciona considerable información acerca de los grupos funcionales en una molécula. La presencia o ausencia de un grupo funcional dado, a menudo se puede deducir a partir de este análisis con ayuda de datos dados. Sin embargo, hay que recordar que la presencia de ciertos otros grupos funcionales en la molécula, o incluso unido a un grupo funcional dado, puede afectar a su posición en el espectro IR y llevar así a una conclusión incorrecta con respecto a su ausencia.

Las bandas de absorción observadas entre $1,250$ y 500 cm^{-1} del espectro IR generalmente son resultado de una compleja combinación de excitación de vibración y de rotación de la molécula completa. Gran parte de esta absorción se debe a la flexión que requiere menos energía de estiramiento, hay numerosas direcciones en la que puede ocurrir una flexión leve, lo que da lugar a numerosas absorciones IR. El espectro en la región $1,250$ a 500 cm^{-1} es característico y único para el caso de cada compuesto y a menudo recibe el nombre de región de huella digitales. Hay poca posibilidad de que dos moléculas tengan las

mismas absorciones (posición e intensidad) en la región de huellas digitales; aún cuando pueden ser bastante semejantes en la región del grupo funcional.

El equipo utilizado para la espectrofotometría de Infrarrojo (IR) en esta tesis es de la marca Perkin-Elmer 283B utilizando una pastilla de KBr.

Raman

Las espectroscopias Raman e infrarroja conforman la espectroscopia vibracional y como tal están relacionadas con las vibraciones moleculares.

Ambos efectos producen transiciones entre niveles vibracionales cuantizados siendo, sin embargo, diferentes los mecanismos que inducen dichas transiciones. Así, en el IR la molécula absorbe energía y salta de un nivel vibracional a otro, mientras que en el efecto Raman no se produce absorción. El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de luz. Esta diferencia en los mecanismos de excitación molecular lleva entre otros efectos a la existencia de distintas reglas de selección. En otras palabras la espectroscopia Raman no reemplaza la infrarroja y viceversa. Por el contrario ambas espectroscopias son complementarias.

Es un hecho bien conocido que un modo normal de vibración puede ser Raman activo e infrarrojo inactivo y viceversa, de forma que en el estudio de la estructura y dinámica de una molécula es necesario obtener ambos espectros.

La espectroscopia Raman estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre niveles cuánticos. Pero la colisión entre el fotón y molécula también puede dispersar al fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión.

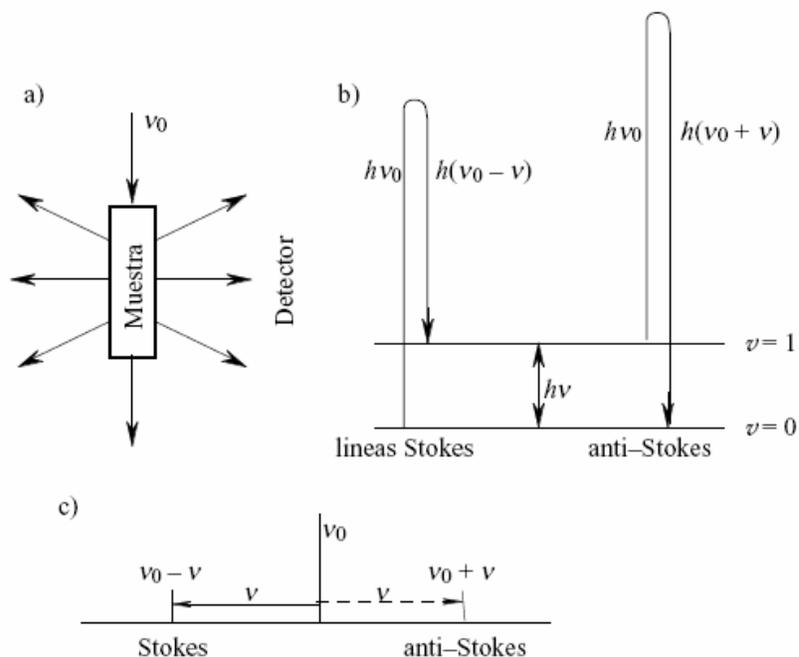


Figura 3. a) Radiación electromagnética de frecuencia ν_0 dispersada parcialmente por la muestra. b) Efecto Raman. La energía de una parte de los fotones dispersados disminuye en $h\nu$ debido a su transferencia de energía a la muestra en forma vibracional (líneas de Stokes). Si los niveles vibracionales excitados están suficientemente poblados, es posible observar también la dispersión de fotones cuya energía ha aumentado en $h\nu$ (líneas de Anti-Stokes). c) En el detector se observa una banda intensa en ν_0 , debida a la luz dispersada sin efecto Raman, y otra banda (línea de Stokes) mucho más débil a una frecuencia $\nu_0 - \nu$, donde ν corresponde a una frecuencia vibracional. A veces es posible observar, aunque mucho más débil, la línea Anti-Stokes a $\nu_0 + \nu$.

Resonancia magnética nuclear

Para explicar las propiedades de ciertos núcleos, es necesario suponer que giran alrededor de un eje y de este modo tienen la propiedad de espín. Los núcleos con espín tienen un momento angular p . Además, la componente observable máxima de este momento angular está cuantizada y debe ser un múltiplo entero o semientero de $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. El número máximo de componentes de espín o valores de p para un núcleo en particular, depende de su número cuántico de espín I .

Se encuentra entonces que un núcleo tendrá $2I + 1$ estados discretos. La componente del momento angular de estos estados en cualquier dirección elegida tendrá los valores de $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$. en ausencia de un campo externo, los distintos estados tienen energías idénticas.

Los cuatro núcleos que han sido de más interés para químicos orgánicos y bioquímicos son ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P .

Para obtener los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se utilizó un espectro Jeol Eclipse +300 a 300.53 MHz y 75.58 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. El disolvente empleado fue cloroformo deuterado (CDCl_3). Los desplazamientos químicos (δ) se encuentran reportados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. La multiplicidad de las señales encontradas en los espectros de RMN ^1H se encuentran indicadas como señal simple (s), simple ancha (sa), doble (d), triple (t) y múltiple (m) usando como referencia la señal debida al disolvente (CDCl_3).

Espectrometría de Masas

El espectro de masas es un registro de números de las diferentes clases de iones, los números relativos de cada uno son característicos de cada compuesto, incluyendo sus modificaciones isoméricas. Las principales ventajas de la espectrometría de masas como técnica analítica, son su gran sensibilidad en comparación con otros métodos y su especificidad en la identificación de materiales desconocidos o para la confirmación de la presencia de compuestos probables. Además, la espectrometría de masas ha contribuido notablemente a una comprensión profunda de la cinética y los mecanismos de la descomposición unimolecular de las moléculas.

No existe un espectrómetro de masas universal. Algunos diseños y configuraciones se presentan mejor que otros gracias a la resolución de ciertos problemas. Sin embargo, todos los instrumentos cuentan con las siguientes partes principales: (1) un sistema de alimentación de la muestra; (2) una fuente de iones; (3) un sistema analizador de los iones;

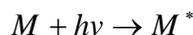
(4) un detector de iones; (5) un sistema de registro del espectro; (6) una cámara de vacío y un sistema de bombeo y (7) un sistema de energía electrónica y control.

En el caso de la espectrometría de Masas se utilizó un equipo JEOL JMSAX505 usando la técnica de impacto electrónico (IE) a un potencial de ionización de 70 eV y de bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺).

Absorción

Normalmente, la transmitancia y la absorbancia, no pueden medirse en el laboratorio, ya que la disolución del analito debe mantenerse en algún tipo de recipiente transparente o cubeta. En las dos interfases aire/pared de la cubeta, así como en las dos interfases pared/disolución tienen lugar reflexiones. La atenuación del haz resultante es primordial, donde se muestra que aproximadamente el 8.5 por 100 de un haz de luz amarilla se pierde por reflexión en su paso a través de una cubeta de vidrio llena de agua. Además, la atenuación del haz puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, a veces, de la absorción por las paredes del recipiente. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara, generalmente, con la potencia del haz transmitido por una cubeta idéntica que sólo contiene disolvente.

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera de ellas consiste en una excitación electrónica como se muestra en la ecuación:



El producto de la reacción entre M y el fotón $h\nu$ es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada es breve (10^{-8} a 10^{-9} s), su existencia termina por alguno de los distintos procesos de relajación. La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor; es decir,



La relajación puede ocurrir también por la descomposición de M^* dando lugar a nuevas especies; dicho proceso se denomina reacción fotoquímica. En otros casos la relajación origina la fluorescencia o fosforescencia. Es importante destacar que el tiempo de vida de M^* es, generalmente, tan pequeño que su concentración en cualquier momento es normalmente despreciable. Además, la cantidad de energía térmica desarrollada en la relajación no es, habitualmente, detectable. Por ello, las medidas de absorción crean una mínima perturbación del sistema en estudio excepto cuando tiene lugar la descomposición fotoquímica.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio. La espectroscopia de absorción molecular es válida para identificar grupos funcionales en una molécula, sin embargo, las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible determinan cuantitativamente compuestos que contienen grupos absorbentes.

Las primeras etapas de un análisis fotométrico o espectrofotométrico incluyen el establecimiento de condiciones de trabajo y preparación de una curva de calibrado relacionando la absorbancia con la concentración. Las medidas de absorbancia espectrofotométricas hacen normalmente a una longitud de onda correspondiente a un pico de absorción, ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto, consiguiéndose, así, la máxima sensibilidad. Además, la curva de absorción es, a menudo, plana en esta región; bajo estas circunstancias, se puede esperar una buena observancia de la ley de Beer. Finalmente, las medidas son menos sensibles a las incertidumbres que surgen de las limitaciones del instrumento para reproducir con precisión la longitud de onda seleccionada. Las variables que suelen influir en el espectro de absorción de una sustancia incluyen la naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, las concentraciones de electrolito y la presencia de sustancias interferentes. Los efectos de estas variables deben conocerse; y deben elegirse las condiciones para el análisis de manera que la absorbancia no se vea prácticamente afectada por las pequeñas e incontroladas variaciones en sus magnitudes.

Para que el análisis espectrofotométrico sea exacto, es necesario el uso de cubetas contrastadas de buena calidad. Éstas deben calibrarse con regularidad, una frente a la otra, para detectar las diferencias que pueden surgir por ralladuras, ataques por ácidos y desgaste por el uso. Es igualmente importante el uso de técnicas de limpieza y secado de las cubetas adecuadas. Ericsson y Surles^[1] recomiendan la siguiente secuencia de limpieza por ambas caras externas de las cubetas. Antes de la medida, las superficies de la cubeta se limpian con un papel para lentes empapado con metanol de calidad para espectrometría. El papel se sostiene con una pinza; después de la limpieza, el metanol se evapora, dejando las superficies de la cubeta libres de contaminantes. Los autores mostraron que este método era muy superior al procedimiento usual de limpieza de las superficies de la cubeta con papel para lentes seco, el cual aparentemente deja pelusas y películas en la superficie.

Los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Modelo Lambda-5, (figura 4). Este aparato está equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y otra de deuterio, ambas permiten obtener un espectro de absorción en un intervalo de 190 nm a 900 nm, en sólidos cristalinos y amorfos. El equipo cuenta con un juego de filtros (FW) montados sobre un soporte circular (controlado por medio de un motor de pasos) y de un brazo en el que se encuentra fijo un espejo 100% reflejante M_2 y en el que también se encuentra una pequeña perforación. De tal manera que al moverse en forma sincronizada, el sistema de filtros y el brazo, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que incide finalmente sobre la muestra en estudio.

En este equipo, se selecciona la radiación de incidencia proporcionada por la lámpara de halógeno, el brazo se coloca como se muestra en la figura, el cual por un lado bloquea la radiación que proviene de la lámpara de deuterio (DL) mientras que la que proviene de la lámpara de halógeno (HL), se refleja en el espejo M_2 (colocado en el brazo) en dirección de otro espejo 100% reflejante, M_1 haciendo que la luz pase por el orificio del brazo e incidiendo finalmente sobre alguno de los filtros colocados en FW. Cuando el brazo M_2 se levanta, la radiación de la lámpara de deuterio DL incide sobre el espejo M_1 , de

^[1] Erickson, J. O.; Surles, T. *Amer. Lab.* **1976**, 8, 50.

donde es reflejada para incidir finalmente sobre algunos de los filtros de FW después de pasar a través del orificio del brazo.

Después de que la radiación seleccionada (de la lámpara de HL o DL, respectivamente) pasa a través de alguno de los filtros de FW, esta se enfoca por medio de la lente FL para que pase a través de la ventana SA. Entonces es colimada y reflejada por el espejo M₃ para que incida sobre la rejilla de reflexión G₁. Aquí se produce la dispersión del haz de luz y, con esto, la formación de un espectro.

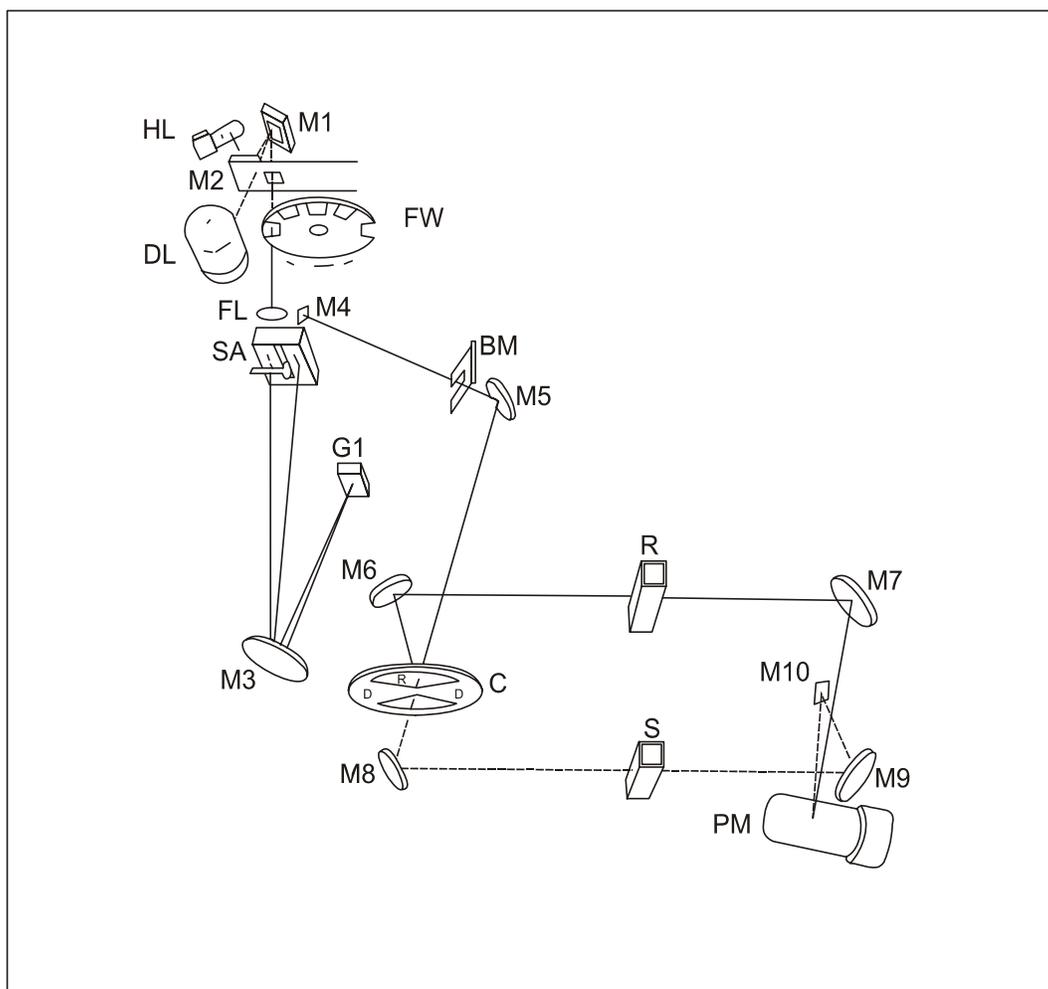


Figura 4. Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro de absorción Perkin-Elmer λ -5.

La posición de la rejilla de reflexión permite seleccionar la parte del espectro que se refleja nuevamente sobre M₃, pasando nuevamente por una de las ventanas en SA. Con esto, se elige (finalmente) un haz de luz monocromático. El haz de luz monocromático pasa

a través de SA y se refleja en M_4 y M_5 , respectivamente. El haz incide sobre un disco C en el cual se tiene un orificio S y se ha colocado un espejo 100% reflejante R. Cuando el disco C esta en una posición tal que el haz que proviene de M_5 incide sobre su superficie R, se refleja éste hacia el espejo M_6 con lo que se obtiene un haz de referencia. Por otra parte, cuando el haz de M_5 incide sobre el disco C, cuando este se encuentra en una posición tal que permite su paso a través del orificio S, el haz incide sobre el espejo M_8 para obtener el haz de la muestra. Los haces (de referencia y el de la muestra) pasan a través de las rejillas de referencia y de la muestra, respectivamente, y son reflejados por los espejos M_7 y M_9 , respectivamente. De esta manera el haz de referencia es reflejado directamente sobre el detector del equipo (un tubo fotomultiplicador) mientras que el haz de muestreo se refleja primero sobre el espejo M_{10} y después incide sobre el fotomultiplicador PM.

Cabe señalar que el camino óptico recorrido por los dos haces resulta ser el mismo en el equipo λ -5, con lo que se garantiza la óptima detección de los espectros de absorción. La señal detectada por el fotomultiplicador, es procesada en el λ -5 por medio de una micro computadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde al valor de la densidad óptica (O.D.) de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente definida por:

$$O.D. = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

La cual proviene de la definición de transmitancia que esta definida como,

$$T = \frac{I}{I_0}$$

esta definición combinada con la ley de Beer-Lambert La cual establece que cuando un haz de luz monocromática incide en forma perpendicular a un medio absorbedor, la razón de la radiación absorbida por el medio de espesor b, es proporcional a la intensidad de la radiación; esto es,

$$-\frac{dI}{I} = \alpha db$$

De donde se obtiene, integrando y cambiando los logaritmos en base 10, en donde $I = I_0$, cuando $b = 0$, resulta,

$$2.303 \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha b$$

en donde la absorbancia, A, se define como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

y el coeficiente de absorción, α , resulta,

$$\alpha = \frac{2.303 O.D.}{\Delta x} (cm^{-1})$$

Fluorescencia

La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos gaseosos, líquidos y sólidos, tanto sencillos como complejos. El tipo más sencillo de fluorescencia se presenta en el vapor atómico diluido. Después de 10^{-8} a 10^{-5} s, los electrones vuelven al estado fundamental emitiendo radiación de estas dos mismas longitudes de onda en todas las direcciones. Este tipo de fluorescencia, en la cual la radiación absorbida es reemitida sin cambio de frecuencia, se conoce como radiación de resonancia o fluorescencia de resonancia.

Muchas especies moleculares también presentan fluorescencia de resonancia, sin embargo, es mucho más frecuente encontrar bandas de fluorescencia molecular centradas en longitudes de onda más largas que la línea de resonancia. Este desplazamiento hacia longitudes de onda más largas, o menores energías, es denominada desplazamiento Stokes.

La velocidad a la cual se absorbe un fotón de radiación es enorme, el proceso requiere 10^{-15} a 10^{-14} s. Por otro lado, la emisión fluorescente, tiene lugar a una velocidad significativamente más lenta. El tiempo de vida del estado excitado se relaciona inversamente con la absorptividad molar del pico de absorción correspondiente al proceso de excitación. Por tanto, para absorptividades molares comprendidas entre 10^3 y 10^5 , los tiempos de vida del estado excitado son de 10^{-9} a 10^{-7} s. Para sistemas débilmente absorbentes, donde la probabilidad del proceso de transición es más pequeña, los tiempos de vida pueden ser tan largos como de 10^{-6} a 10^{-5} s. La velocidad promedio de una

transición triplete a singulete es menor que la correspondiente transición singulete a singulete. Por ello, la emisión fosforescente requiere tiempos comprendidos entre 10^{-4} y 10 s o superiores.

La desactivación de un estado electrónico excitado puede incluir la interacción y la transferencia de energía entre la molécula excitada

Los espectros de fluorescencia se llevaron a cabo en un fluorómetro Perkin- Elmer LS-5, equipado con una lámpara pulsada de Xenón de 10W y 10 μ s de ancho de pulso. En la figura 5 se muestra un esquema que permite describir el principio básico de operación del sistema LS-5. La luz de excitación de este sistema proviene de una lámpara de Xenón pulsada de 10 W. La luz de esta lámpara es colimada por el espejo M_1 y la refleja hacia la entrada de un monocromador, que se emplea para seleccionar la longitud de onda de la luz que incide sobre la muestra. La luz de excitación seleccionada por el monocromador incide sobre un “divisor de haz” de tal manera que, aunque la mayor parte de la luz pasa a través de él para incidir sobre la muestra, después de ser reflejada por los espejos M_2 y M_3 , una pequeña fracción se refleja por el divisor de haz para ser empleada como referencia por el sistema de detección. Para asegurar que, independientemente de la respuesta espectral del fotomultiplicador de referencia, la señal (de referencia) esté relacionada con la intensidad de la luz con que se está excitando a la muestra, este haz (el de referencia nuevamente) se hace incidir sobre una celda que contiene un colorante (rodhamina 101) que absorbe en la región de 230 nm a 630 nm y que fluoresce alrededor de los 650 nm, con una eficiencia cuántica constante.

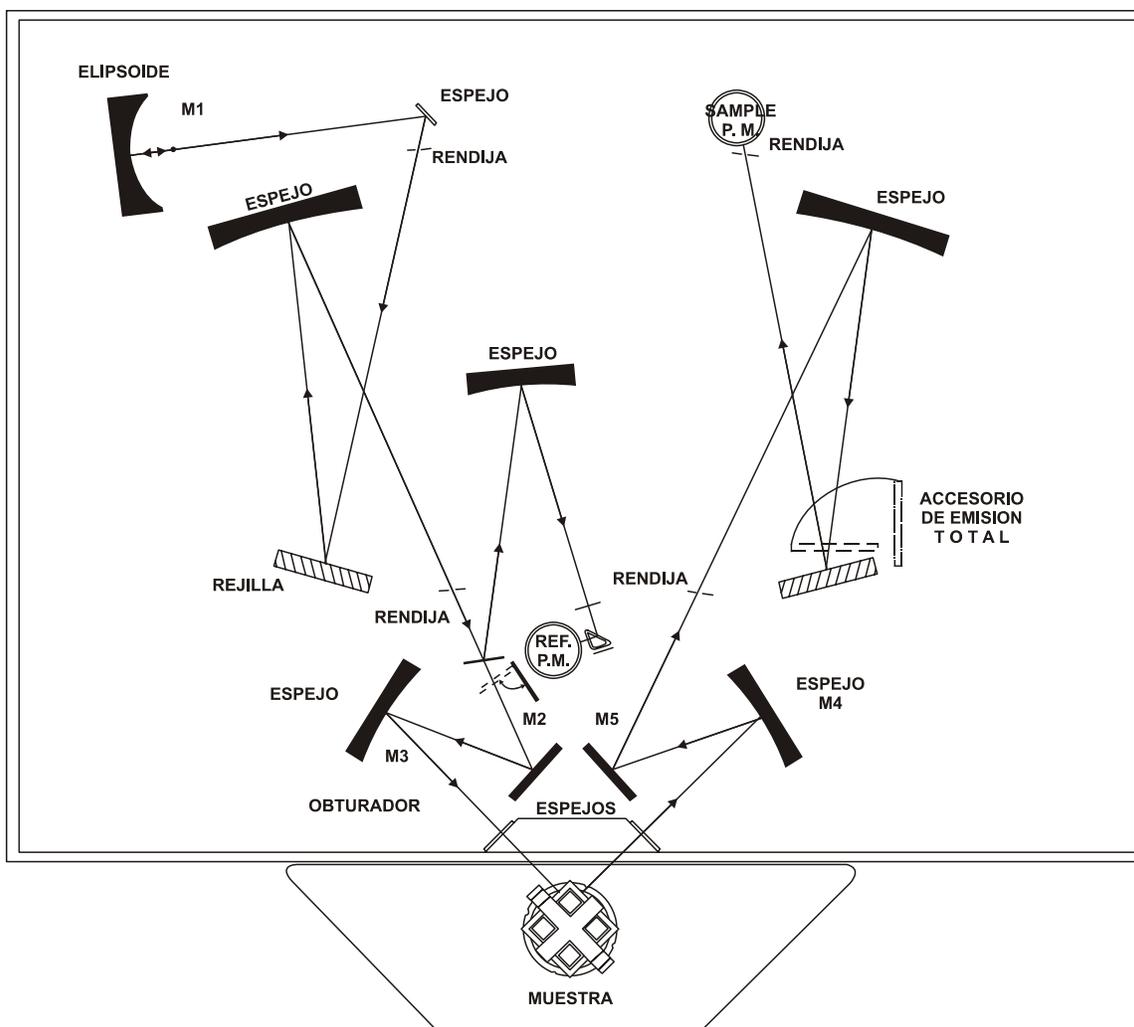


Figura 5. Diagrama del sistema óptico del fluorómetro Perkin- Elmer LS-5.

Como consecuencia de la desexcitación, la muestra emite radiación electromagnética en el rango del UV-VIS-IR. Esta es enfocada por los espejos M₄ y M₅ a la entrada de un segundo monocromador que permite determinar la longitud de onda de esta radiación, la cual es detectada por un segundo tubo fotomultiplicador. Dado que en este equipo se puede controlar independientemente la operación de los monocromadores, el de excitación y el de emisión, se pueden obtener los espectros de emisión y de excitación, respectivamente, de cada uno de los compuestos sintetizados en este trabajo.

Ultravioleta Visible

La mayoría de complejos de metales de transición tienen colores característicos, es decir, poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda de la zona visible del espectro electrónico. Esta absorción se extiende generalmente a las zonas vecinas del infrarrojo y del ultravioleta próximo. Por este motivo aunque a veces se habla de espectroscopia visible es mucho mejor hablar de espectroscopia electrónica, para así abarcar las tres zonas mencionadas.

La absorción de la radiación electromagnética de estas zonas es debida a la excitación de un electrón desde un orbital molecular (que corresponde a un término o nivel energético) a otro de energía superior. Si la radiación utilizada tuviera energía suficiente para arrancar un electrón, ionizando al complejo, el fenómeno correspondería a la llamada espectroscopia fotoelectrónica.

La espectroscopia electrónica considera radiaciones electromagnéticas que permiten excitar los electrones desde términos o niveles fundamentales a otros excitados sin provocar la ionización del complejo.

Uno de los aspectos más importantes de una determinada banda de absorción es su carácter permitido o no permitido, ya que la intensidad de esta banda depende de este carácter. La intensidad se mide con un espectrómetro mediante la llamada absorbancia molar. El valor de la absorbancia molar (A) es:

$$A = \epsilon c l$$

donde:

A = absorbancia medida

c = concentración molar,

l , el paso de la luz en cm

ϵ = coeficiente de absorción molar característico de cada complejo.

En general, los coeficientes de extinción molar (ϵ) varían considerablemente. En los casos de bandas intensas pueden encontrarse valores de ϵ_{\max} de 10^4 - 10^5 , mientras que para bandas muy débiles la ϵ_{\max} puede valer únicamente 10^2 .

Elipsometría

Para la medición del espesor en películas delgadas se utilizó un perfilómetro, sin embargo, existen técnicas alternativas que se explican a continuación.

La elipsometría se define como la determinación del estado de polarización de una onda electromagnética monocromática.^[2] Es una técnica de caracterización óptica que determina e interpreta los cambios producidos en el estado de polarización de la luz al ser reflejada en la superficie en un material. La elipsometría es una técnica para medir el espesor, índice de refracción y coeficiente de extinción en películas delgadas con alta sensibilidad al estado de la superficie, pudiéndose detectar capas finas de pocos Å de espesor en superficies rugosas, interfaces, gradientes de materiales y mezclas de diferentes materiales en la superficie de un material.^[3,4] En la figura 6 se muestra un esquema de un elipsómetro convencional.

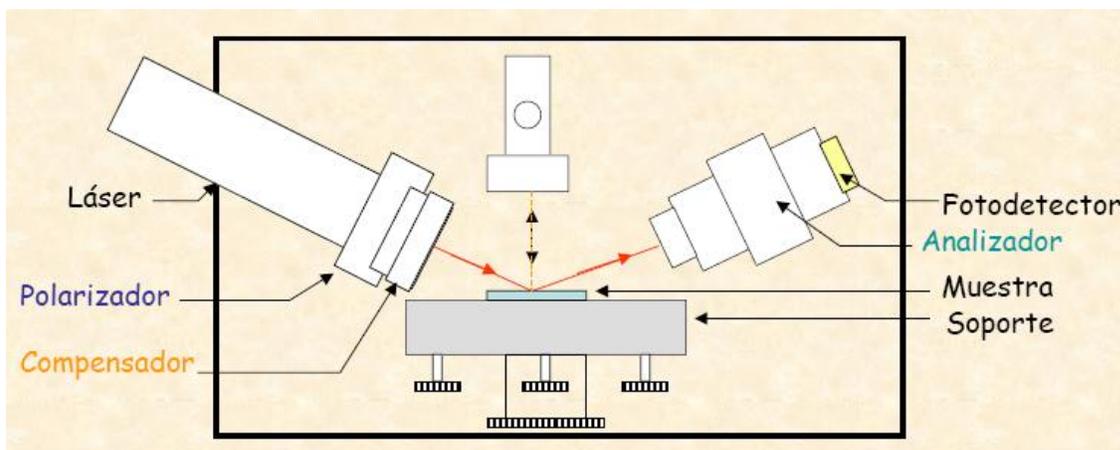


Figura 6. Diagrama de un elipsómetro convencional.

^[2] Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized light*, North-Holland: Amsterdam, 1977.

^[3] Aspens, D. E. *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic; New York, 1985.

^[4] Aspens, D. E.; Studna, A. A. *Phys. Rev.* 1983, B27, 985.

Los espesores entre 0.1 nm y 100 μm pueden ser medidos así como películas con índice de refracción con una sensibilidad mejor al 5×10^{-4} . El mejor coeficiente de extinción puede ser medido con una sensibilidad similar para materiales con coeficiente de absorción en el rango de 10-100 cm^{-1} .

Existen varios tipos de elipsómetros donde su diferencia es la forma de determinar los ángulos Ψ y Δ , los más comunes se describen a continuación:

a) Elipsómetros de cero

Están formados por un polarizador, compensador, muestra, analizador y detector. Este tipo de elipsómetros se utilizan mediante un giro adecuado del compensador para reestablecer la fase obteniéndose de esta forma luz linealmente polarizada girando el analizador hasta que la intensidad transmitida sea nula. Una gran ventaja es el no necesitar detectores lineales con la intensidad de luz que reciben, pero es poco útil al no poder efectuar medidas a diferentes longitudes de onda ya que se necesitaría disponer de diferentes compensadores para cada longitud de onda o de un compensador bien calibrado.

b) Elipsómetros fotométricos

Este tipo de elipsómetros alguna propiedad de los elementos ópticos es variada periódicamente, para obtener a la salida una señal periódica en el tiempo. Los aparatos más comunes para el estudio son los llamados de analizador rotatorio. Consisten de un polarizador, muestra, analizador rotatorio y detector. La luz es reflejada en la muestra y es elípticamente polarizada; esta luz atraviesa a un polarizador cuyo eje de transmisión gira a una frecuencia constante. La luz transmitida que es detectada en una señal periódica en el tiempo corresponde cuando el eje de transmisión del polarizador coincide con el eje mayor de la elipse.^[5,6]

^[5] Ohring, M. *Materials Science of thin films. Deposition and Structure*, Academic Press, San Diego, **2002**.

^[6] Bubert, H. Jenett, H. *Surface and thin film analysis. Principles, instrumentation, applications*. Wiley VCH, Weinheim, **2003**.

Microscopio de Fuerza Atómica

Otro método para medir el espesor en películas delgadas es utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de nanoNewtons) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible con punta de cristal de forma piramidal.

Cuando el cantilever está muy cerca de la superficie de la muestra detecta fuerza atómica a través de torsión. La dirección del haz de láser es reflejado por la parte posterior del cantilever cambiando la torsión del mismo. Un cantilever mide alrededor de $200\ \mu\text{m}$ con una punta muy aguda de cristal en su extremo. El barrido de la muestra es en las tres direcciones, mientras que el cantilever detecta con gran detalla la superficie mandando la señal a una computadora. Su resolución puede ser menor a $1\ \text{nm}$ y gracias a su pantalla de visualización se pueden distinguir detalles en la superficie con una amplificación de varios millones. Un diagrama de un MFA típico se muestra a continuación:

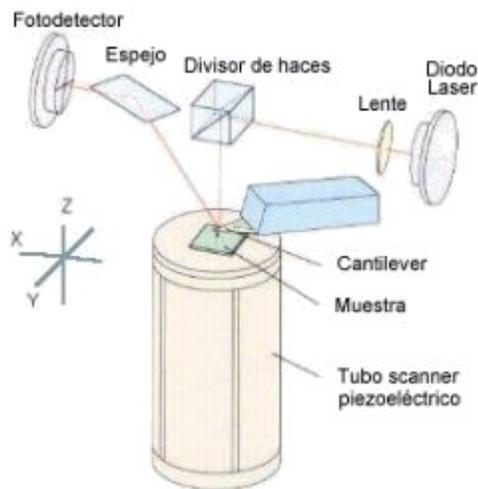


Figura 7. Diagrama de un Microscopio de Fuerza Atómica.

Se pueden tener diferentes modos de trabajo como:

Modo de contacto: Se provee retroalimentación ya que hay una repulsión constante entre el cantilever y la muestra. Es el modo más común de barrido.

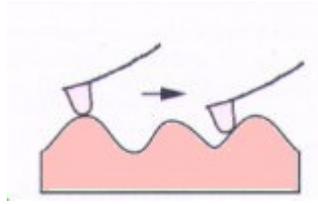


Figura 8. Modo de contacto en MFA

Modo de altura constante: Como su nombre lo indica la altura del cantilever es constante midiendo su torsión y pudiendo hacer el barrido a gran velocidad.

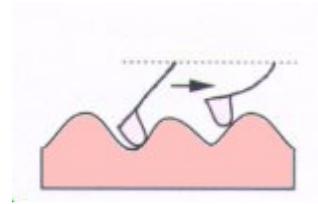


Figura 9. Modo de altura constante en MFA

Modo sin contacto: También se provee retroalimentación y su atracción entre la muestra y el cantilever es constante vibrando cerca del punto de resonancia. Se tiene una resolución menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra.

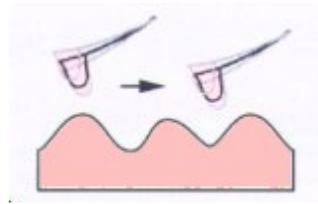


Figura 10. Modo sin contacto en MFA

Modo dinámico: Se tiene retroalimentación pero hay muy poco rozamiento haciendo este método ideal para muestras que se mueven con facilidad.^[5,6]

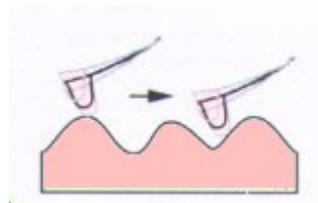


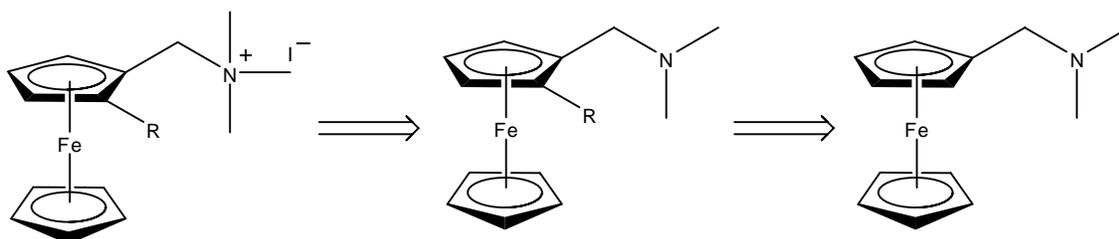
Figura 11. Modo dinámico en MFA

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Compuestos ferrocénicos

Uno de los compuestos utilizados como dopantes en matrices de SiO₂ es el ferroceno debido a que en trabajos previos se ha visto que modifica las propiedades ópticas del vidrio.^[1] Con base en lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo llevar a cabo la preparación de diferentes compuestos ferrocénicos tanto covalentes como iónicos para dopar matrices de gel de sílice y depositar películas delgadas en sustratos por medio de un proceso de inmersión, modificando las propiedades físicas del vidrio.

Con el propósito de obtener una buena adherencia de los dopantes al vidrio y con el conocimiento de que una molécula cargada se adhiere mejor a la superficie del sustrato a utilizar, se pretenden sintetizar yoduros de diferentes compuestos ferrocénicos. La preparación de las sales de amonio derivadas del ferroceno se llevó a cabo mediante el siguiente esquema retrosintético:

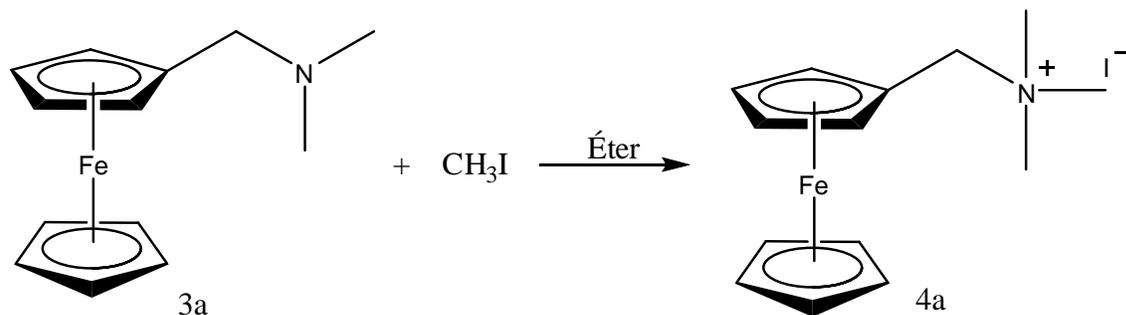


Esquema 8. Esquema retrosintético de los compuestos sintetizados

Como se muestra en el esquema 8, la síntesis consiste fundamentalmente de dos etapas, la primera de ellas es la obtención de diferentes compuestos ferrocénicos 1, 2 disustituidos en los cuales uno de sus sustituyentes es un organosilano, esta síntesis se puede realizar a partir del (dimetilaminometil)ferroceno (**3a**), un compuesto comercial y como segundo paso la formación de sus sales de amonio.

^[1] Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.

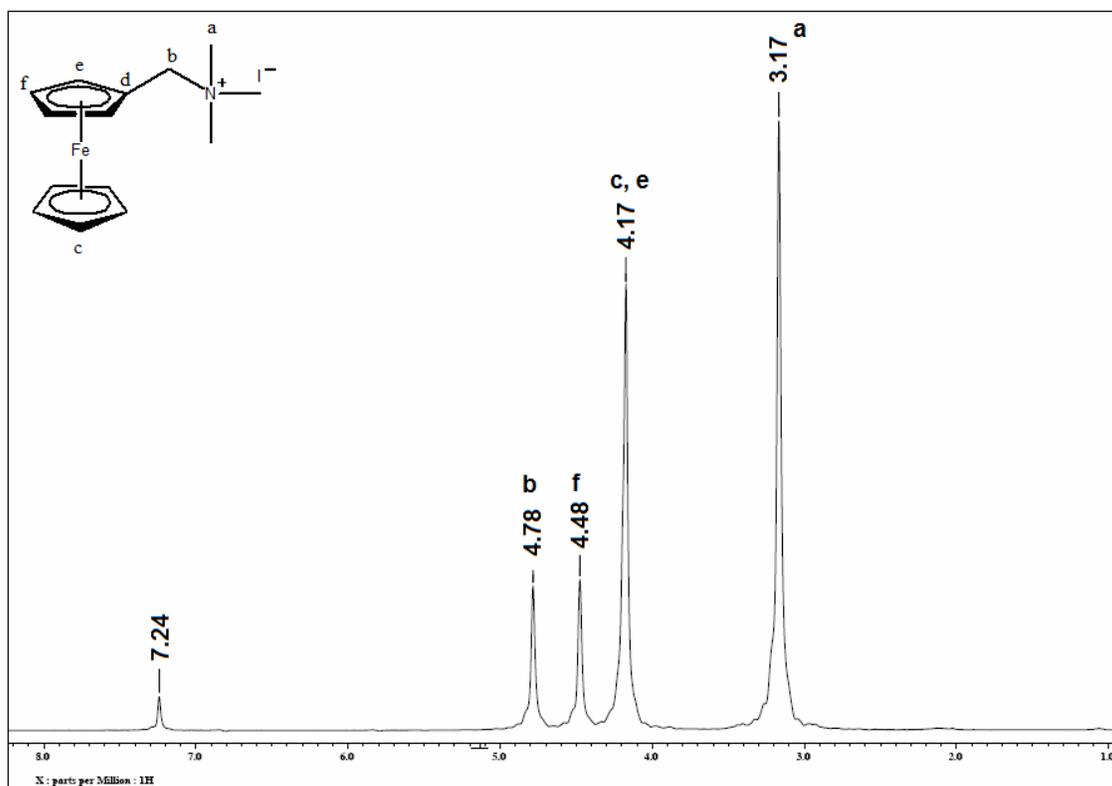
El compuesto **4a** fue sintetizado en un 98.9 %, por una reacción de sustitución nucleofílica entre el dimetilaminometilferroceno y el yoduro de metilo, en el cual el par de electrones del átomo de nitrógeno en la amina reacciona con el átomo de carbono en el yoduro de metilo expulsando al yoduro (esquema 9), el cual será el contraión de la sal de amonio formada.



Esquema 9. Síntesis del compuesto 4a

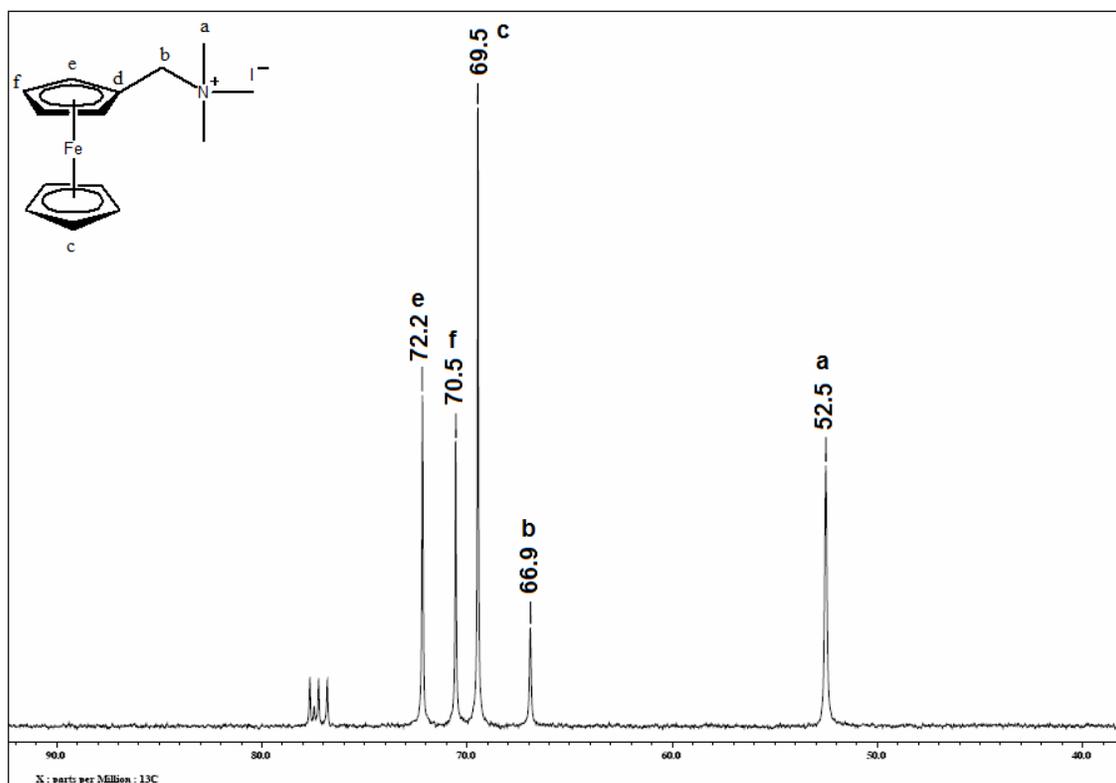
El sólido amarillo obtenido fue caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas. El espectro de RMN ^1H para el compuesto **4a** (espectro 1) presenta una señal simple en 3.17 ppm que integra para 9 H y pertenece a los protones de los grupos metilo (Ha); en la señal simple que integra para 7 H en 4.17 ppm se encuentran incluidos los 5 protones del ciclopentadienilo no sustituido (Hc) y 2 protones del anillo ciclopentadienilo sustituido (He); los otros dos protones de este anillo se encuentran en una señal simple en 4.48 ppm (Hf); por último, la señal simple que integra para 2 H en 4.78 ppm corresponde a los dos átomos de hidrógeno del grupo metileno (Hb). Cabe mencionar que el patrón de señales observadas en el espectro es característico en los compuestos ferrocénicos monosustituidos.^[2]

^[2] Sandoval, Chávez, C. I. “Síntesis de ω -(trialquilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer”, Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM-México, 2006.

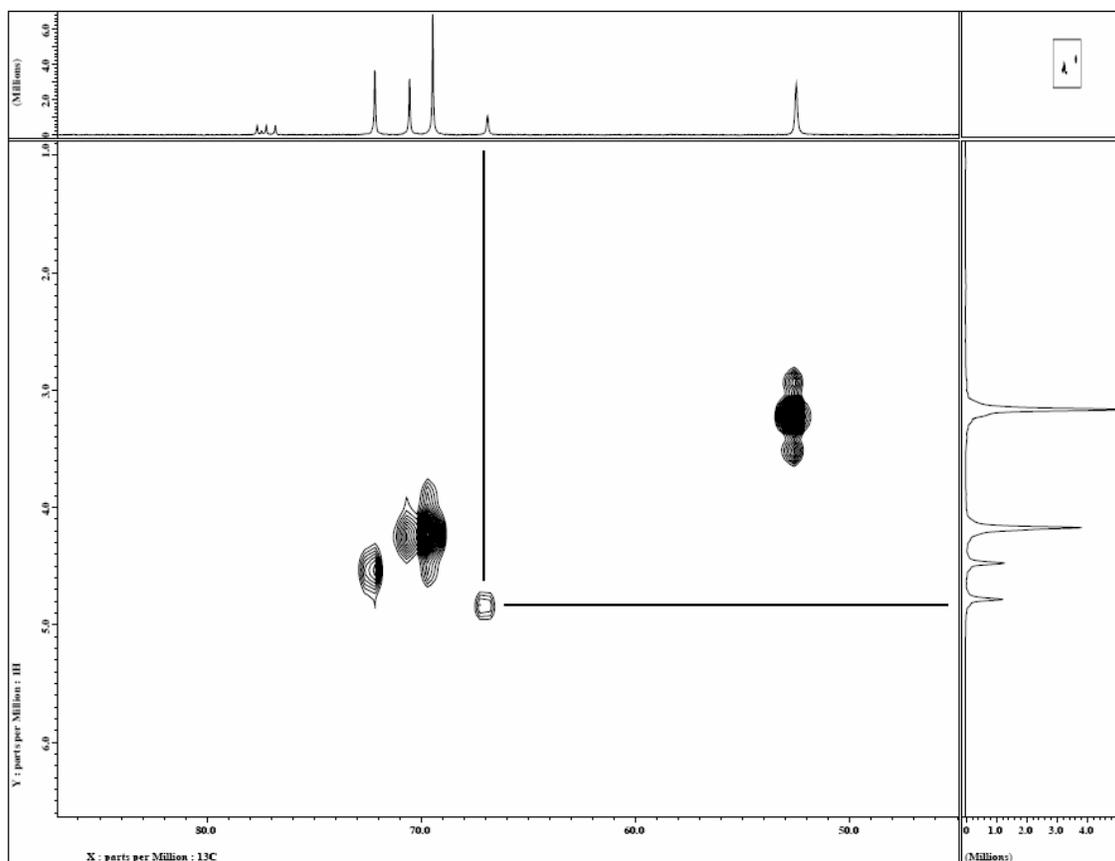


Espectro 1. Espectro de RMN ¹H para el compuesto 4a

Por otro lado, en el espectro de RMN ¹³C (espectro 2) tenemos una señal en 52.5 ppm que corresponde a los átomos de carbono de los 3 grupos metilo (Ca); en 66.9 ppm se encuentra una señal que se asigna al metileno unido al átomo de nitrógeno (Cb), la asignación para este átomo de carbono se corroboró mediante un espectro de RMN tipo HETCOR (espectro 3) en donde se observa la correlación de la señal de Cb con la señal en 4.78 ppm del espectro de RMN de ¹H. La señal en 69.5 ppm se asigna a los 5 átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo no sustituido (Cc); por último las señales en 70.5 y 72.2 ppm corresponden a los grupos metino del anillo ciclopentadienilo sustituido (Ce y Cf respectivamente). Es importante mencionar que la señal de carbono *ipso* (Cd) no se observa en el espectro probablemente debido a que se encuentra traslapada con una de las señales debidas al ciclopentadienilo sustituido.



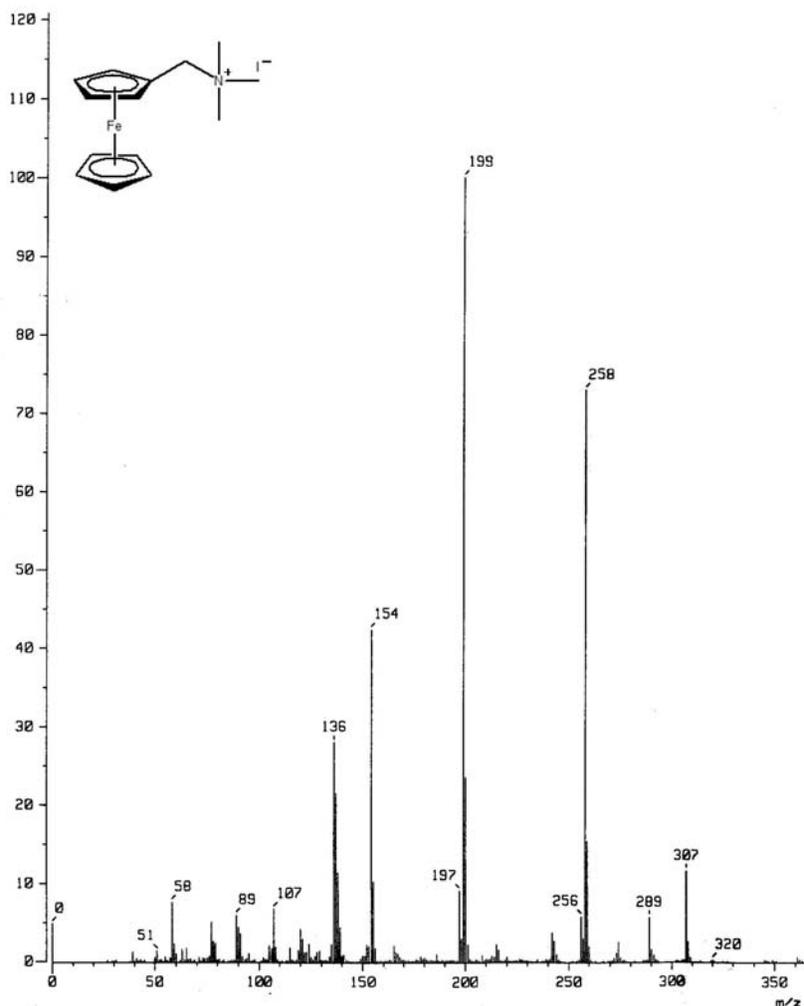
Espectro 2. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 4a



Espectro 3. Espectro de RMN tipo HETCOR para el compuesto 4a

En el espectro de masas tipo FAB⁺ (espectro 4), como era de esperarse, solamente se observa el ión correspondiente al catión en 258 m/z , ésto es característico en los compuestos iónicos en donde solamente se observa la parte positiva de la molécula.^[3] El pico base se forma mediante la pérdida del fragmento que corresponde a la trimetilamina formándose el catión ferrocénico en 199 m/z que es característico en los compuestos ferrocénicos.

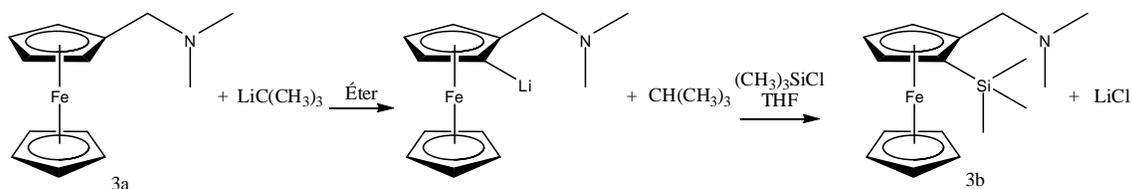
^[3] López, Cortés, J. G. “Evidencias del mecanismo de reacción en la síntesis de análogos de cristal violeta”, Tesis de doctorado, Facultad de Química UNAM-México, 2001.



Espectro 4. Espectro de masas para el compuesto 4a

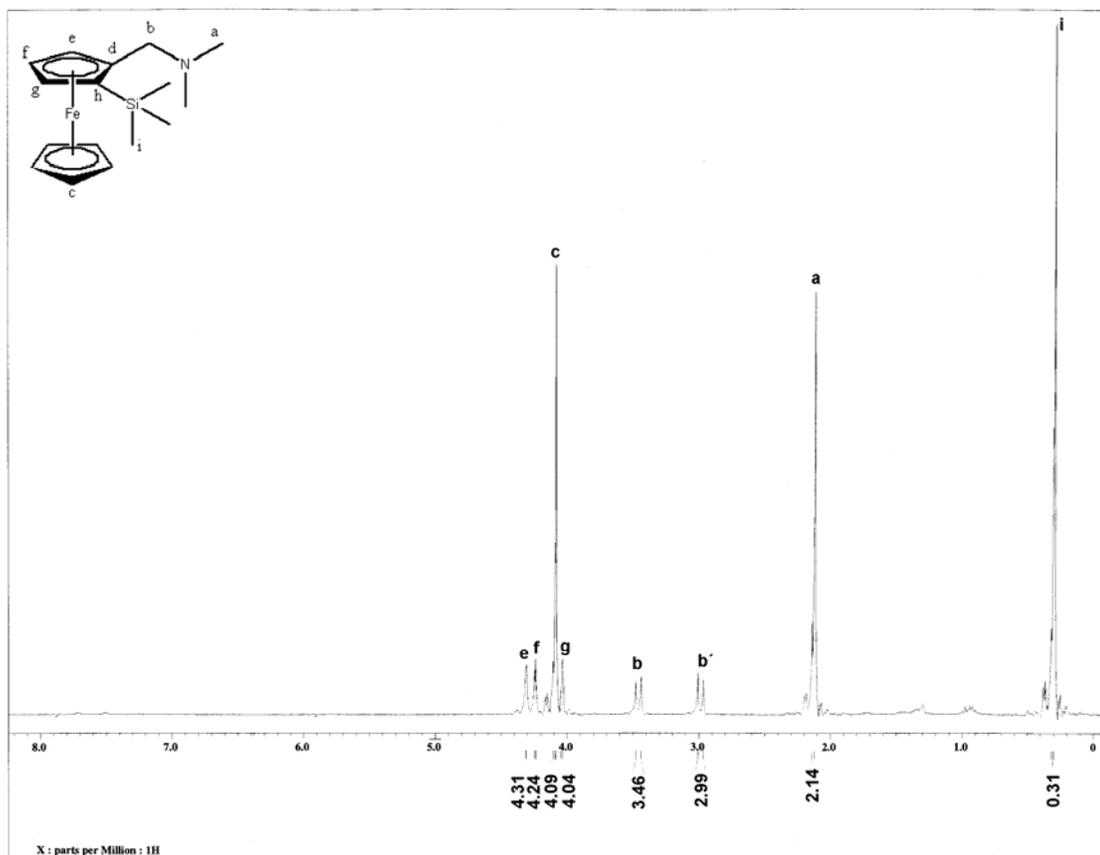
Una vez obtenido **4a** se llevó a cabo la síntesis de **3b** por una secuencia multipasos (esquema 10). Primeramente para sintetizar el compuesto deseado se obtiene el ferrocenuro de litio del aminoferroceno correspondiente por una reacción ácido-base, utilizando como base *tert*-butillitio, cabe destacar que el ferrocenuro se estabiliza por coordinación del litio con el par de electrones de la amina.^[4] Una vez obtenido este anión se hace reaccionar con el cloruro de trimetilsilicio para producir **3b** por una reacción de sustitución nucleofílica.

^[4] Xiao, L.; Kitzler, R.; Weissensteiner, W. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8912. Gornitzka, H.; Besser, S.; Herbst-Irmer, R.; Kilimann, U.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 9.



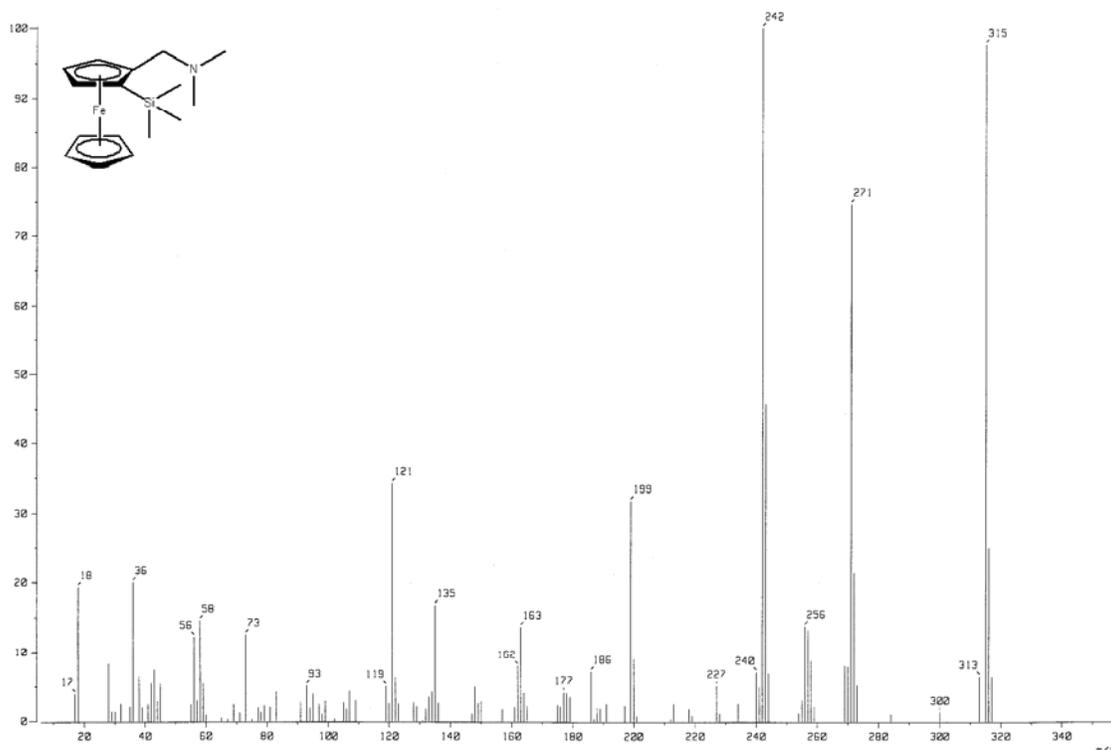
Esquema 10. Síntesis del compuesto **3b**

El compuesto **3b** obtenido de la reacción anterior se caracterizó por RMN ^1H (espectro 5) en donde se observa una señal simple en 0.31 ppm e integra para 9 H corresponde a los protones del trimetilsilicio (Hi), esta es la señal más importante del espectro porque nos indica que el grupo trimetilsilicio se adicionó al ferroceno como se esperaba. En 2.14 ppm se tiene una señal que integra para 6 H asignada a los dos metilos de la amina (Ha). En 2.99 y 3.46 ppm se tienen dos dobletes con $J = 12$ Hz que integran para un protón cada uno, estas señales son debidas a los protones del metileno (Hb). En 4.04, 4.24 y 4.31 ppm se tienen señales que integran para un protón cada una asignados a los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo sustituido (Hg, Hf y He respectivamente). Por último se tiene la señal en 4.09 ppm que integra para 5 H que corresponde a los 5 átomos de hidrógeno del anillo ciclopentadienilo no sustituido (Hc).



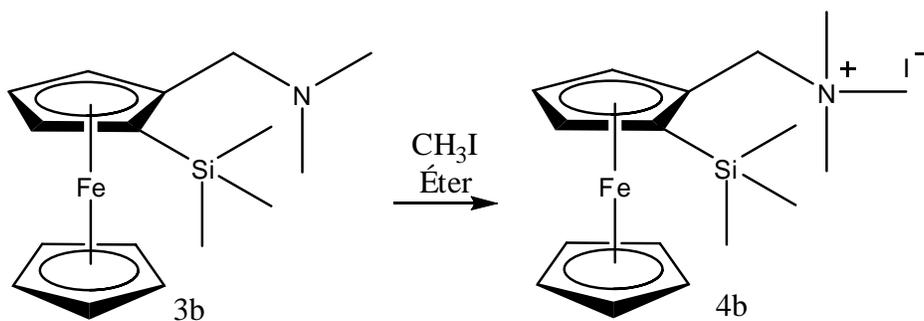
Espectro 5. Espectro de RMN ¹H para el compuesto 3b

En su espectro de masas tipo IE del compuesto **3b** (espectro 6) se observa el fragmento del ión molecular en 316 m/z así como la pérdida de un protón generando un fragmento en 315 m/z , además se observa el pico base en 242 m/z generado a partir de la pérdida del fragmento del trimetilsilano.



Espectro 6. Espectro de masas para el compuesto **3b**

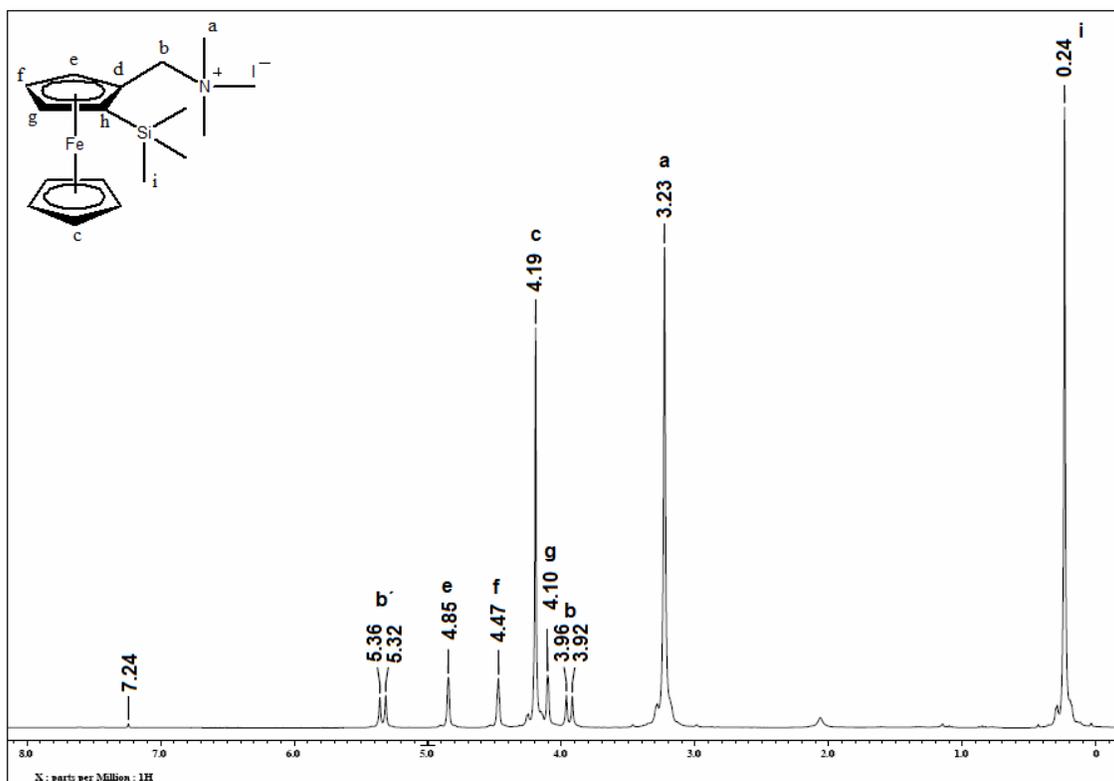
Una vez caracterizado el compuesto **3b**, se hizo reaccionar con el yoduro de metilo con el propósito de obtener la sal de amonio correspondiente (**4b**), dado que este compuesto es el que nos interesa para nuestro trabajo de tesis en la formación de películas delgadas (esquema 11).



Esquema 11. Síntesis del compuesto **4b**

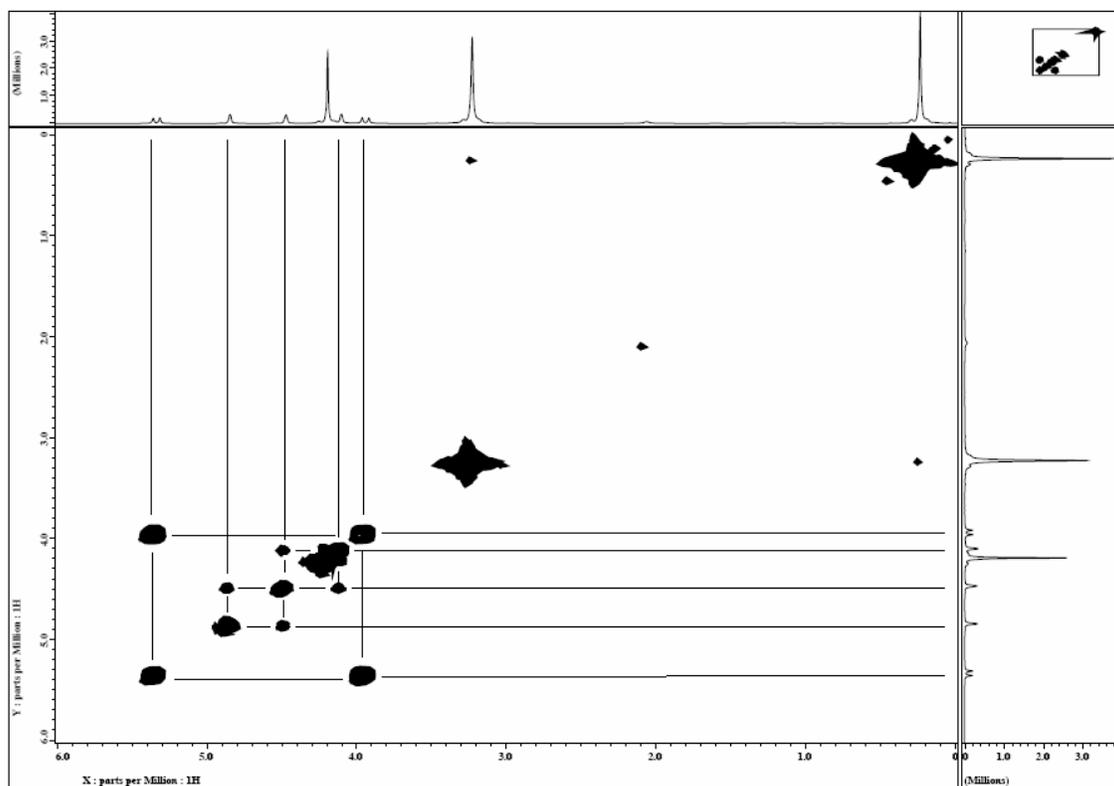
Se caracterizó el compuesto **4b** por RMN ^1H (espectro 7) teniendo una señal simple que integra para 9 H en 0.24 ppm asignada a los protones de los 3 grupos metilo del átomo de silicio (Hi); en 3.23 ppm se ve una señal simple con valor de integral igual a 9

correspondiente a los protones de los 3 grupos metilo (Ha); en 3.94 y 5.34 ppm se observan dos señales dobles acopladas que integra cada una para 1 H con un valor J de 13 Hz, asignadas a los dos protones del grupo metileno (Hb); estos protones pueden diferenciarse debido a la presencia del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; se observa igualmente que una de ellas se encuentra muy desplazada hacia frecuencias bajas debido a la formación de la sal de amonio que ejerce una fuerza de atracción electrónica. En 4.19 ppm se observa una señal simple que integra para 5 H correspondiente al anillo ciclopentadienilo no sustituido (Hc). En 4.10, 4.47 y 4.85 ppm hay tres señales simples que se asignan para Hg, Hf y He respectivamente; esta asignación fue corroborada con el espectro de RMN tipo COSY (espectro 8) en el cual se ve una correlación entre Hf y los dos protones He y Hg sin que exista correlación entre ellos; estudios previos^[5] han demostrado que el comportamiento generalizado donde $\delta\text{H}_\alpha > \delta\text{H}_\beta$ (esquema 12), el cual confirma la asignación propuesta.

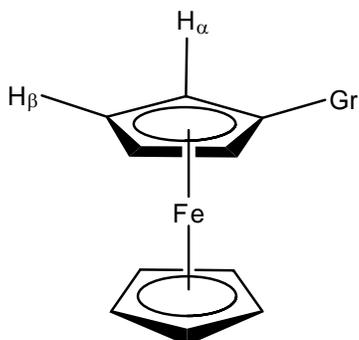


Espectro 7. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 4b

^[5] Rausch, M. D.; Siegel, A. J.; *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *17*, 117.



Espectro 8. Espectro de RMN tipo COSY para el compuesto 4b



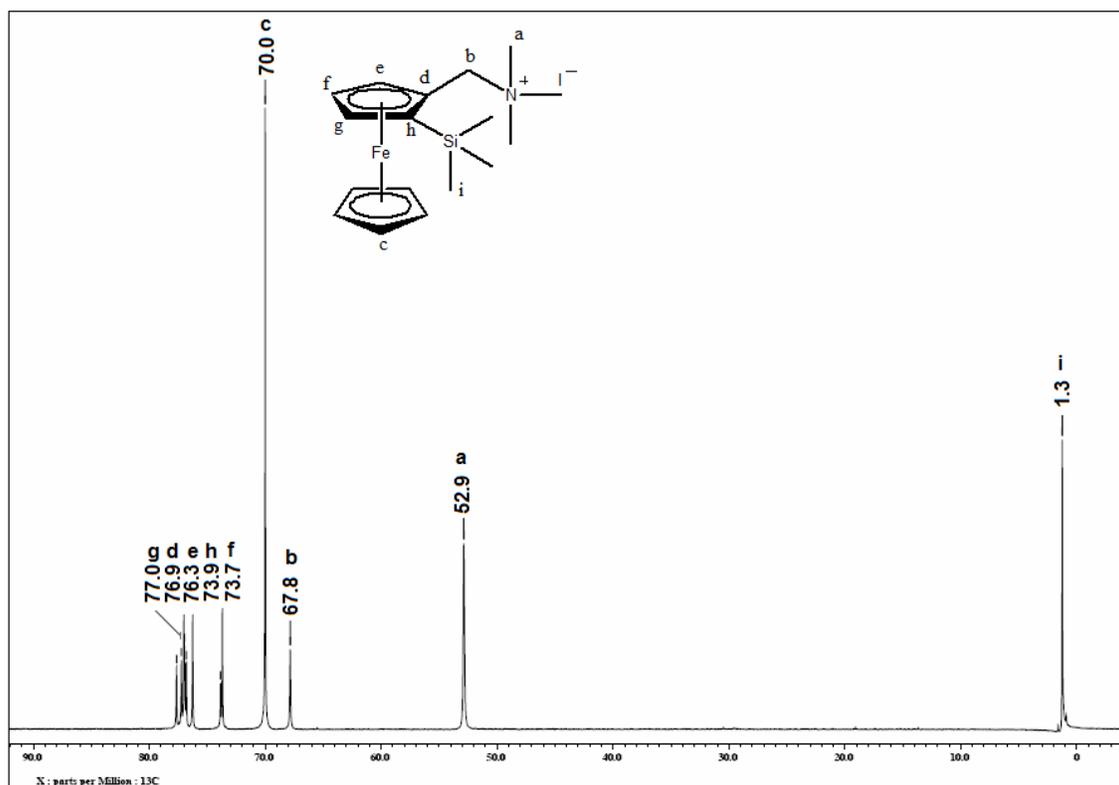
Grupo (Gr)	δH_{α}	δH_{β}
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{I}$	4.70	4.38
CHO	4.81	4.60
COCH_3	4.79	4.52

Esquema 12. Asignación de átomos de en RMN ^1H de compuestos ferrocénicos

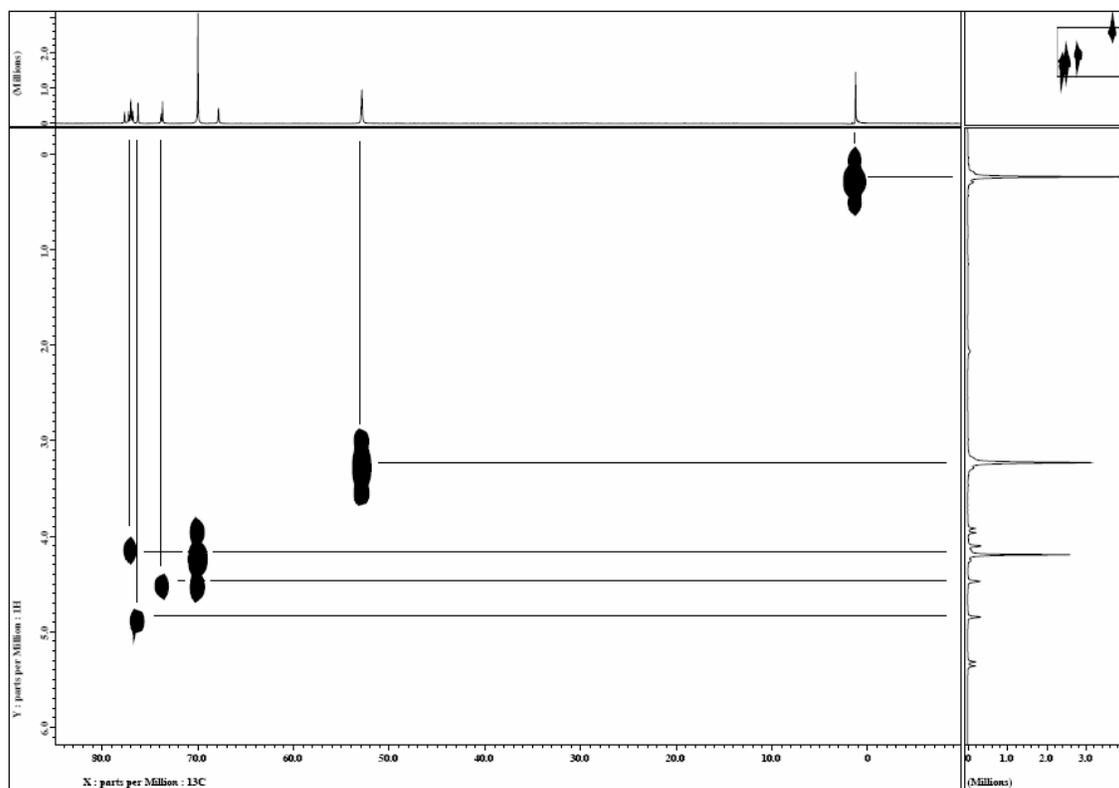
hidrógeno

Analizando el espectro RMN ^{13}C para el compuesto **4b** (espectro 9) se observa una señal en 1.3 ppm asignada a los 3 grupos metilo unidos al átomo de silicio (Ci); en 52.9 ppm se encuentran los 3 átomos de carbono del fragmento $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (Ca); en 67.8 ppm se ve una señal para el grupo metileno (Cb); en 70.0 ppm se encuentran los 5 átomos de carbono

del ciclopentadienilo no sustituido (Cc). En 73.7, 76.3 y 77.0 ppm se encuentran los metinos del ciclopentadienilo disustituido (Cf, Ce y Cg respectivamente). Estas asignaciones fueron corroboradas con el espectro RMN tipo HETCOR (espectro 10). En 73.9 y 76.9 ppm están los dos carbonos cuaternarios restantes (Ch y Cd respectivamente).

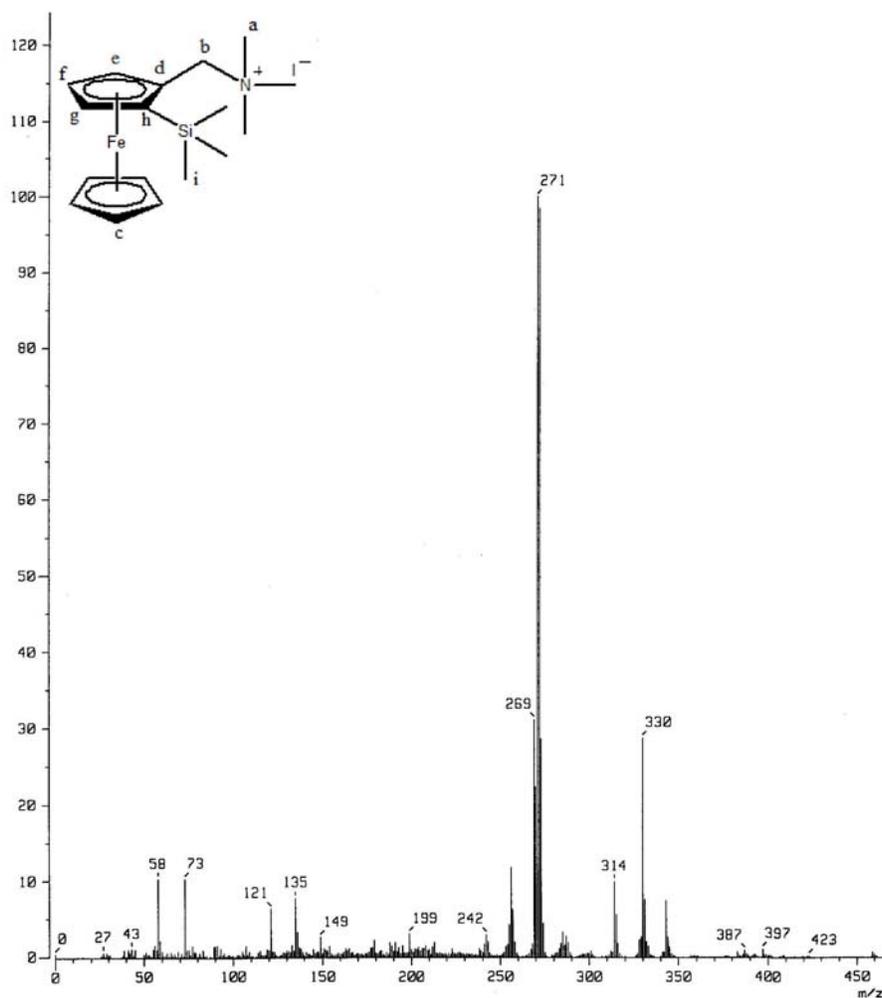


Espectro 9. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 4b



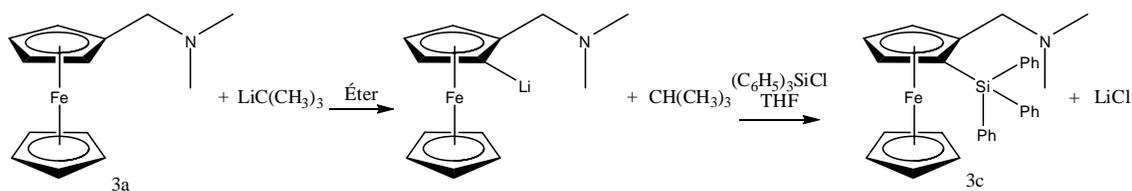
Espectro 10. Espectro de RMN tipo HETCOR para el compuesto 4b

En el espectro de masas tipo FAB^+ (espectro 11) de **4b** se observa el ión correspondiente al catión en $330 m/z$. El pico base se obtiene mediante la pérdida del fragmento que corresponde a la trimetilamina formándose el correspondiente catión ferrocénflico en $271 m/z$. Como se observó en el compuesto **4a**, la pérdida del fragmento trimetilamina es típica en las sales de amonio ferrocénicas.



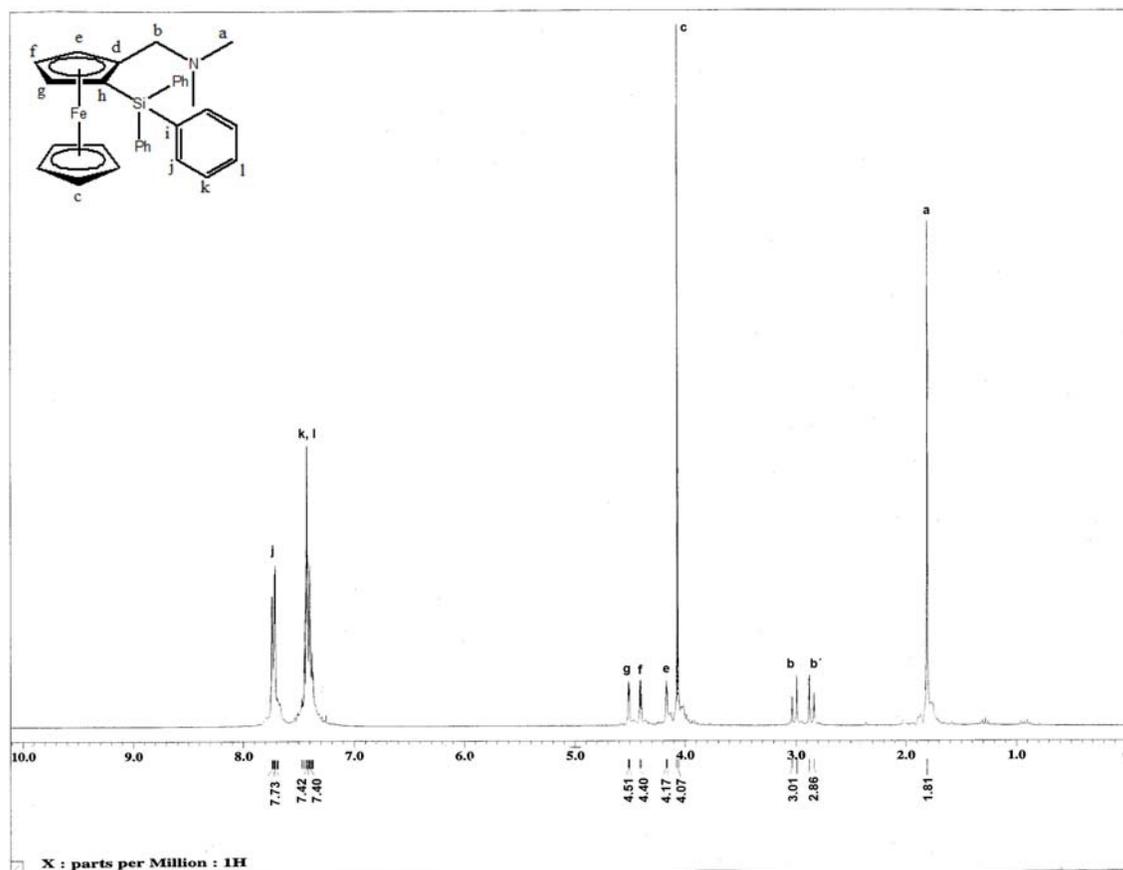
Espectro 11. Espectro de masas tipo FAB⁺ para el compuesto 4b

Una vez preparado el compuesto **4b**, se llevó a cabo la síntesis del derivado que posee en su estructura grupos fenilo, ésto es con el fin de observar si la presencia de estos sustituyentes afectará las propiedades de las películas delgadas que se prepararán posteriormente. Primeramente se preparó el ferrocenuro de litio y se hizo reaccionar con el clorotrifenílsilano formándose el aminoferroceno **3c** (esquema 13).



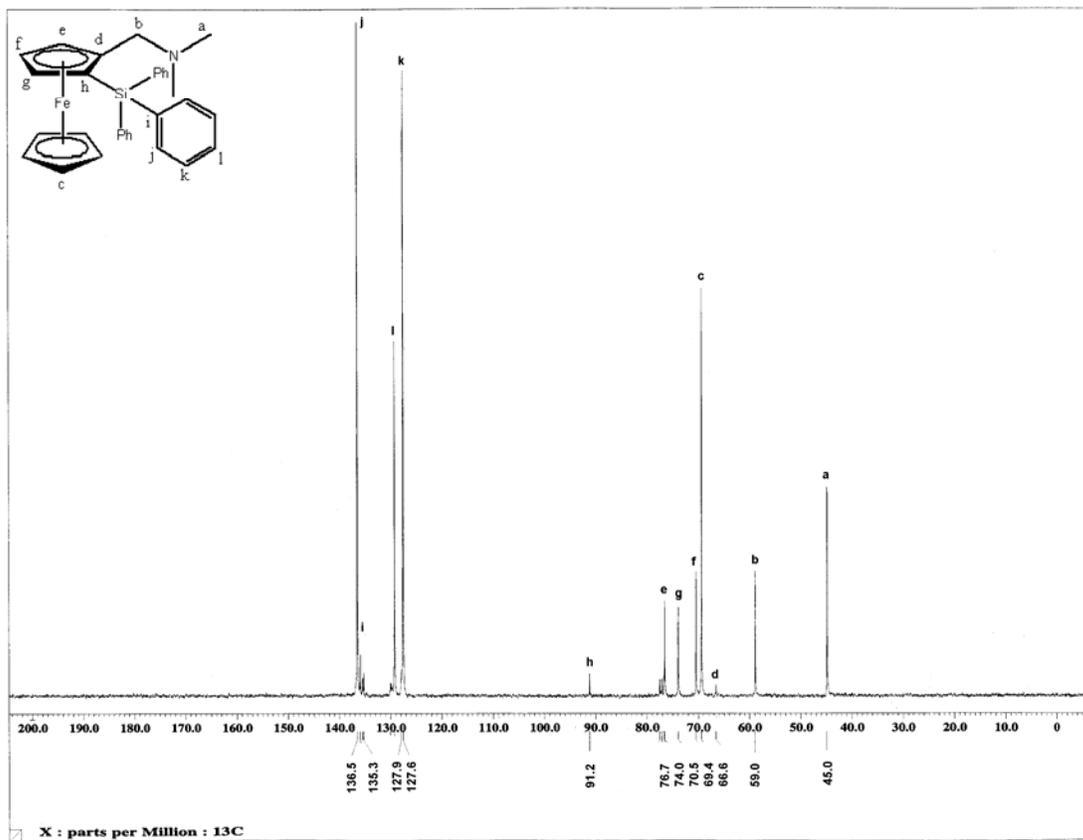
Esquema 13. Síntesis del compuesto 3c

El aminoferroceno **3c** fue caracterizado por RMN ^1H (espectro 12) en donde se observa un patrón de señales similar al compuesto **3b** siendo su principal variación un ligero desplazamiento hacia campos bajos de los protones correspondientes a los átomos He, Hf y Hg. Además de la presencia de las señales para los hidrógenos del grupo fenilo en 7.40-7.42 y 7.73 ppm.



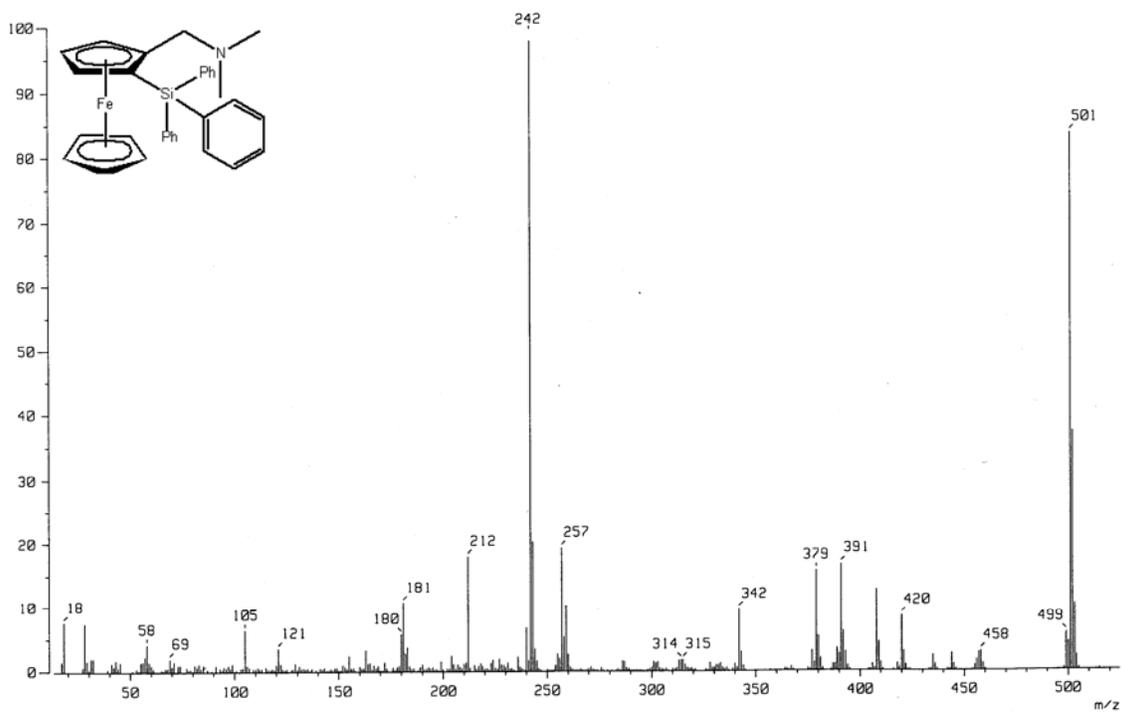
Espectro 12. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **3c**

Analizando su espectro RMN ^{13}C (espectro 13) se tiene una señal en 45 ppm para los grupos metilo de la amina (Ca), en 59 ppm se observa la señal correspondiente al metileno (Cb). El átomo de carbono cuaternario Cd aparece en 66.6 ppm y los metinos del ciclopentadienilo no sustituido aparecen en 69.4 ppm. Los átomos de carbono Ce, Cf y Cg del ciclopentadienilo disustituido están en 76.7, 70.5 y 74 ppm respectivamente. El átomo de carbono cuaternario del ferroceno que esta unido al átomo de silicio aparece en 91.2 ppm; las últimas señales que aparecen en el espectro son las debidas a los carbonos del anillo aromático unido al silicio en 127.6, 127.9, 135.3 y 136.5 ppm (Ck, Cl, Ci y Cj respectivamente).



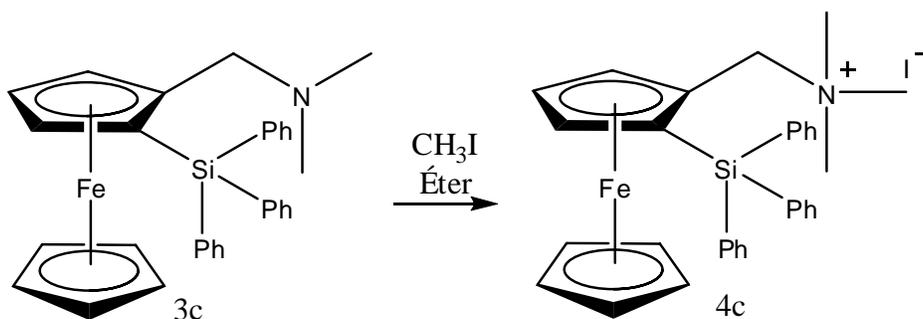
Espectro 13. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 3c

Su espectro de masas tipo IE (espectro 14) muestra su ión molecular en 501 m/z y su pico base se registra en 242 m/z este fragmento se forma con la pérdida del fragmento del trifenilsilano.

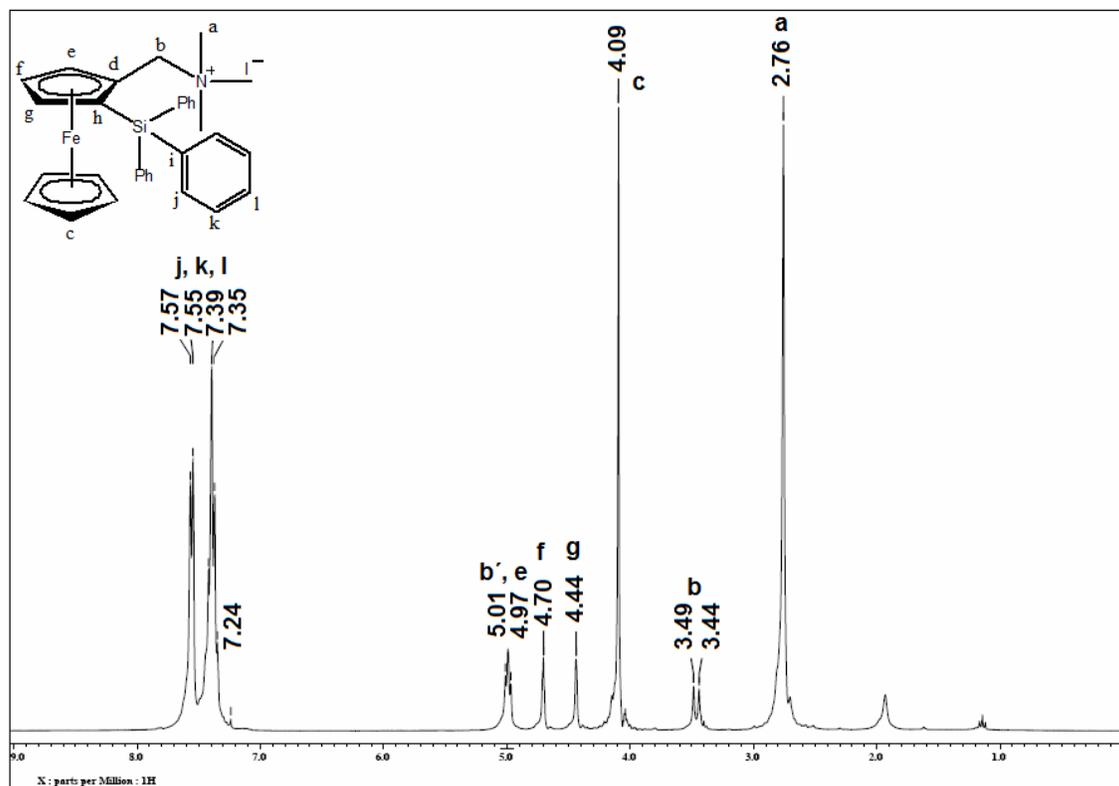


Espectro 14. Espectro de masas tipo IE para el compuesto 3c

Con el propósito de preparar la sal de amonio que se utilizará para la preparación de películas delgadas, se adicionó el yoduro de metilo al compuesto **3c** formándose el compuesto **4c** (esquema 14). En su espectro RMN ^1H (espectro 15) se ve un patrón similar al espectro 7 donde la principal diferencia está en la aparición de la señal múltiple en 7.35-7.57 ppm que integra para 15 protones asignados a los protones de los 3 grupos fenilo unidos al átomo de silicio (Hj, Hk y Hl). También se observa un desplazamiento en la señal del metileno de aproximadamente 0.4 ppm hacia frecuencias altas debido a la presencia de los grupos fenilos del silano.

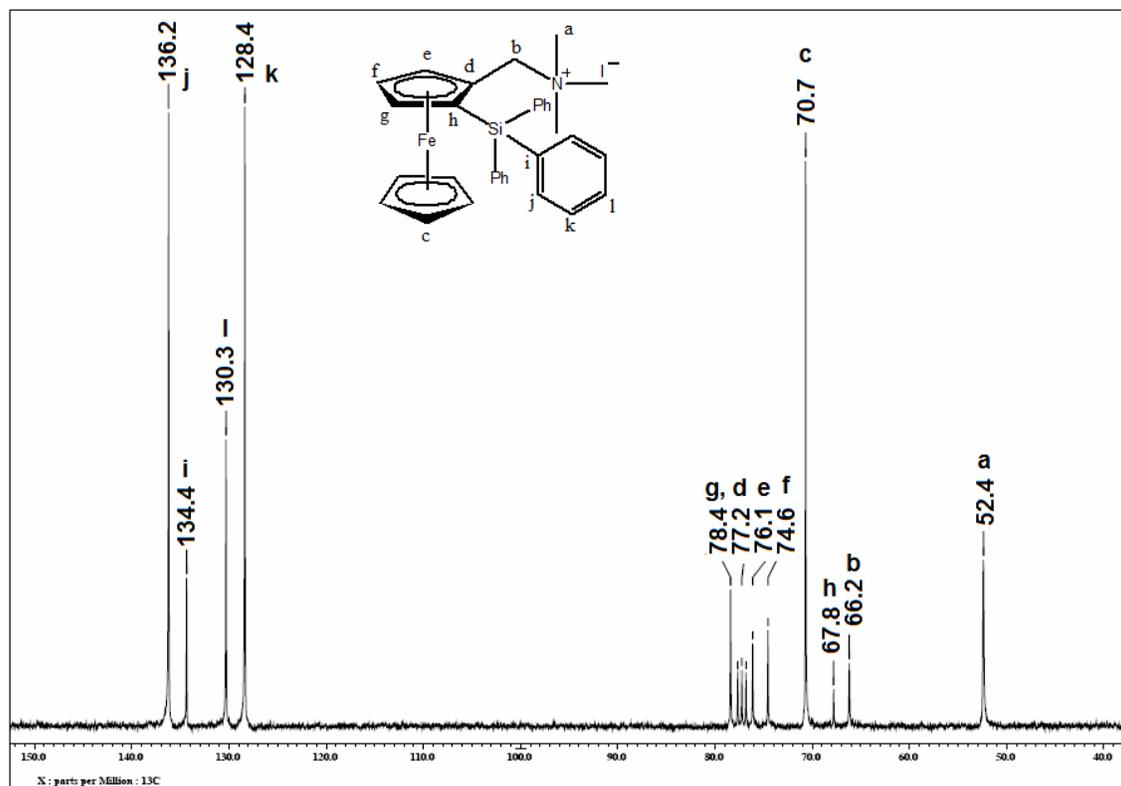


Esquema 14. Síntesis del compuesto 4c

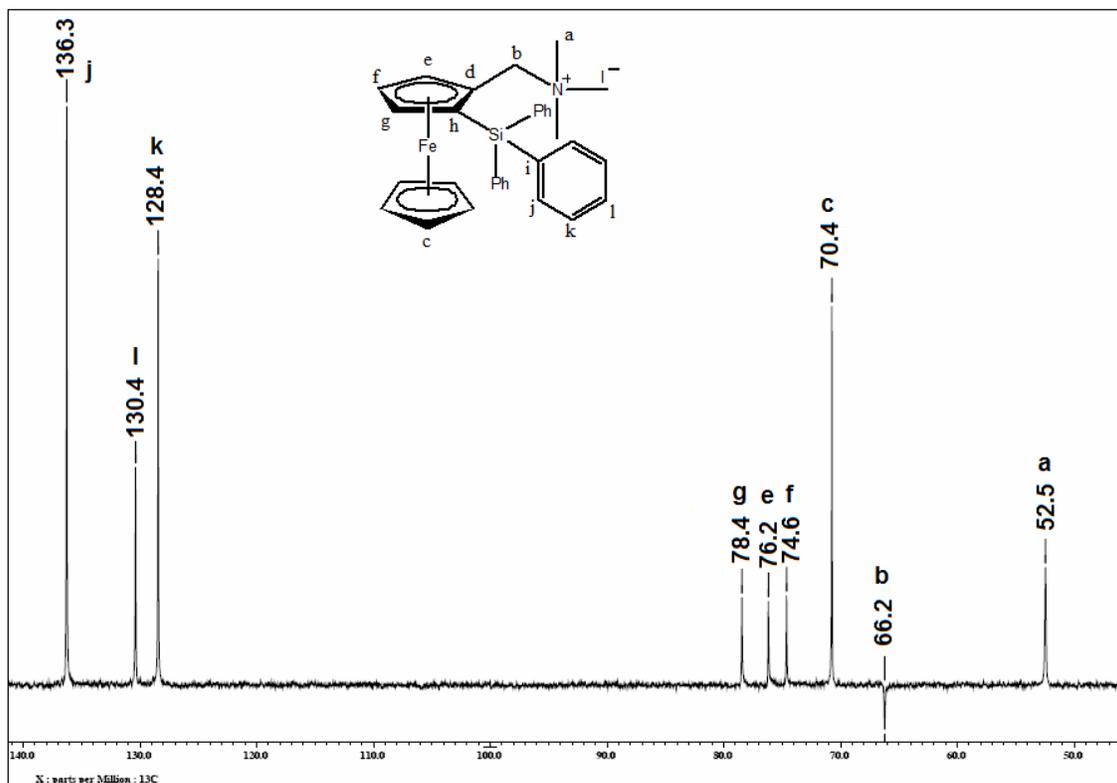


Espectro 15. Espectro de RMN ^1H para el compuesto $4c$

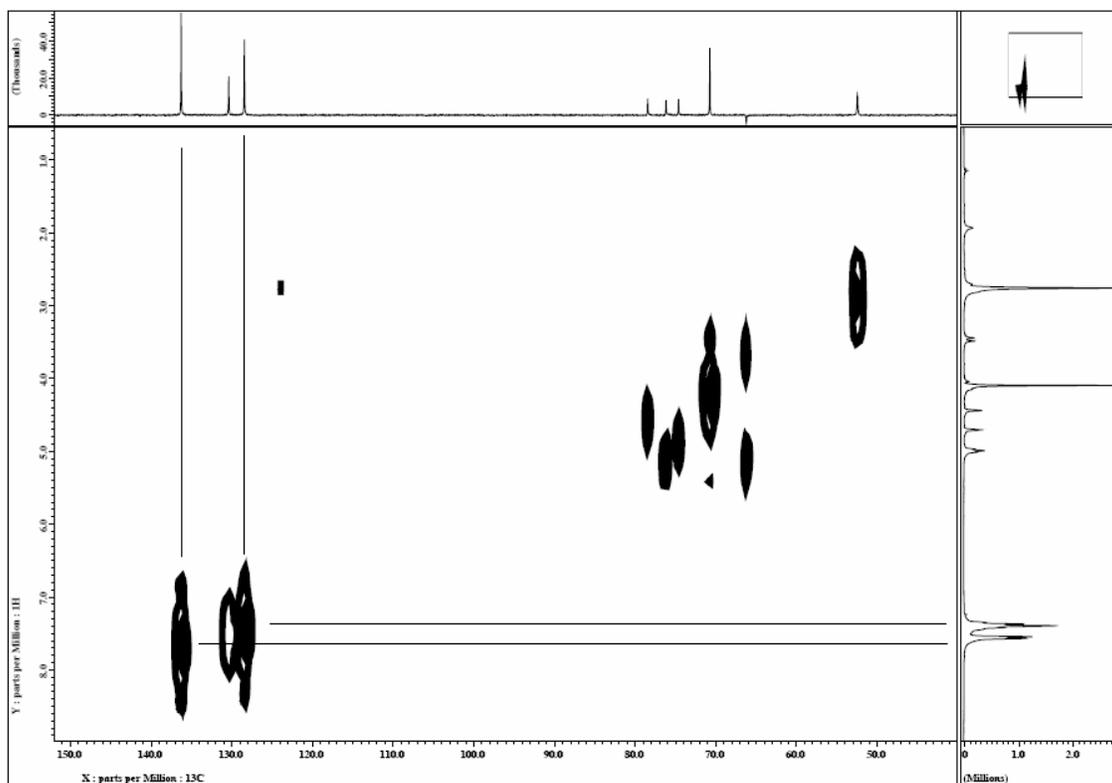
En su espectro RMN ^{13}C para $4c$ (espectro 16) es similar al espectro 9 pero existe un ligero desplazamiento en las señales de los metinos del ciclopentadienilo disustuido en 74.6, 76.1 y 78.4 ppm (Cf, Cg y Ce respectivamente). La señal en 66.2 ppm corresponde al metileno siendo corroborada gracias al espectro RMN tipo DEPT (espectro 17). Para realizar las asignaciones de los átomos de carbono de los anillos aromáticos unidos al átomo de silicio se requirió la ayuda de un espectro RMN tipo HETCOR (espectro 18) observándose unas señales en 128.4 y 136.2 ppm correspondientes a dos de los átomos de carbono de los anillos aromáticos (Ck y Cj); en 134.4 ppm está el carbono cuaternario (Ci) y en 130.3 se encuentra el átomo de carbono restante de los anillos aromáticos (Cl).



Espectro 16. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 4c

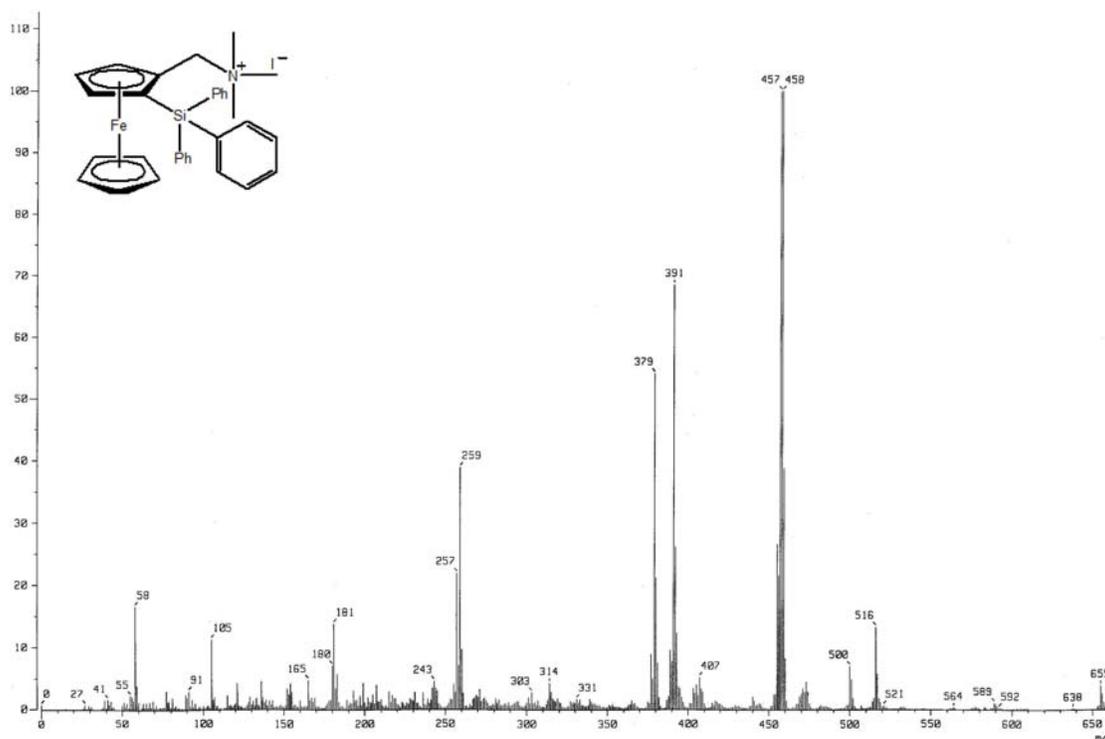


Espectro 17. Espectro de RMN tipo DEPT para el compuesto 4c



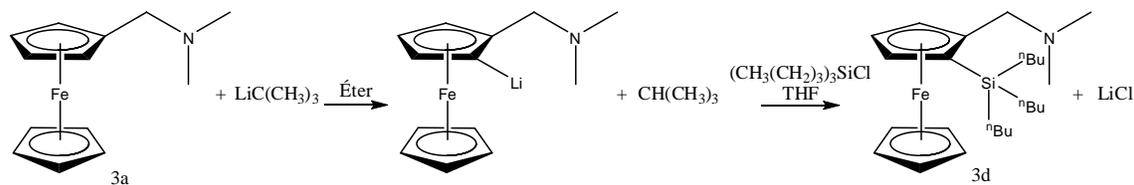
Espectro 18. Espectro de RMN tipo HETCOR para el compuesto 4c

El espectro de masas tipo FAB⁺ (espectro 19) de **4c** tenemos su ión molecular en 516 *m/z* teniendo su pico base en 457 *m/z* por la pérdida del fragmento de la trimetilamina.

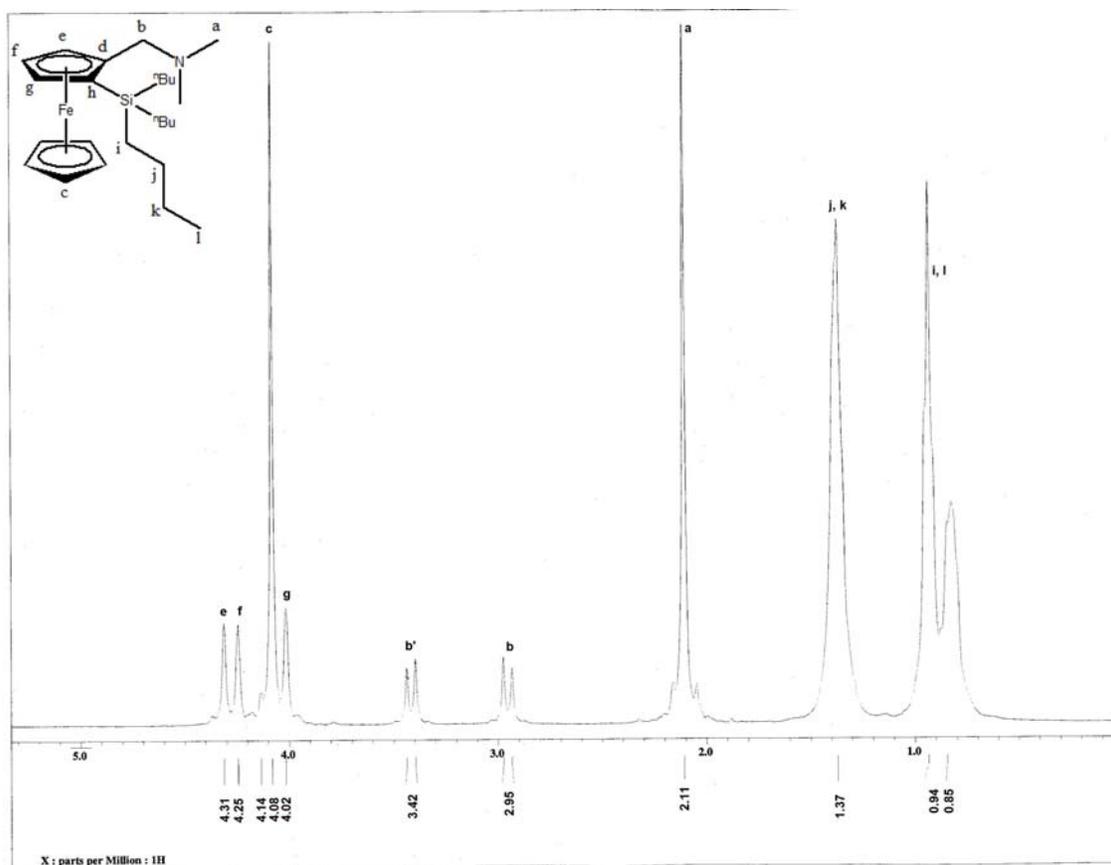


Espectro 19. Espectro de masas tipo FAB⁺ para el compuesto 4c

El último ferrocenilsilano que se sintetizó para la realización de sales de amonio fue el análogo con tributilsilano, éste se preparó haciendo reaccionar el ferrocenuro de litio con clorotributilsilano (esquema 15). Su espectro de RMN ¹H (espectro 20) tiene la misma forma que el espectro 5 (compuesto **3b**) pero con la diferencia de la aparición de las señales de la cadena del grupo butilo en 0.85-0.94 ppm para el primer metileno y el metilo (Hi y Hl) mientras que en 1.37 ppm se encuentran los otros dos grupos metileno (Hj y Hk).

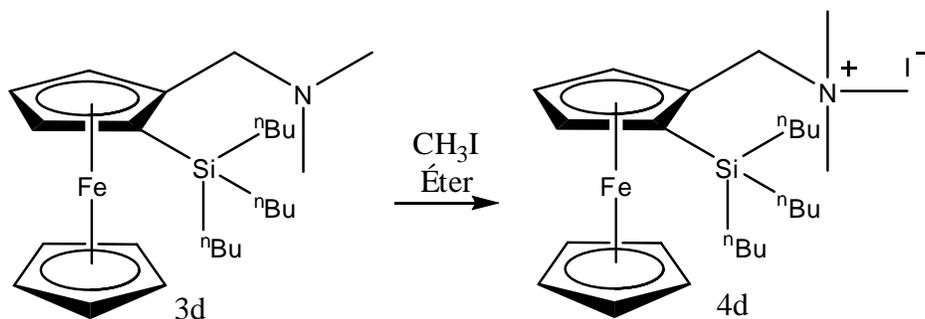


Esquema 15. Síntesis del compuesto 3d

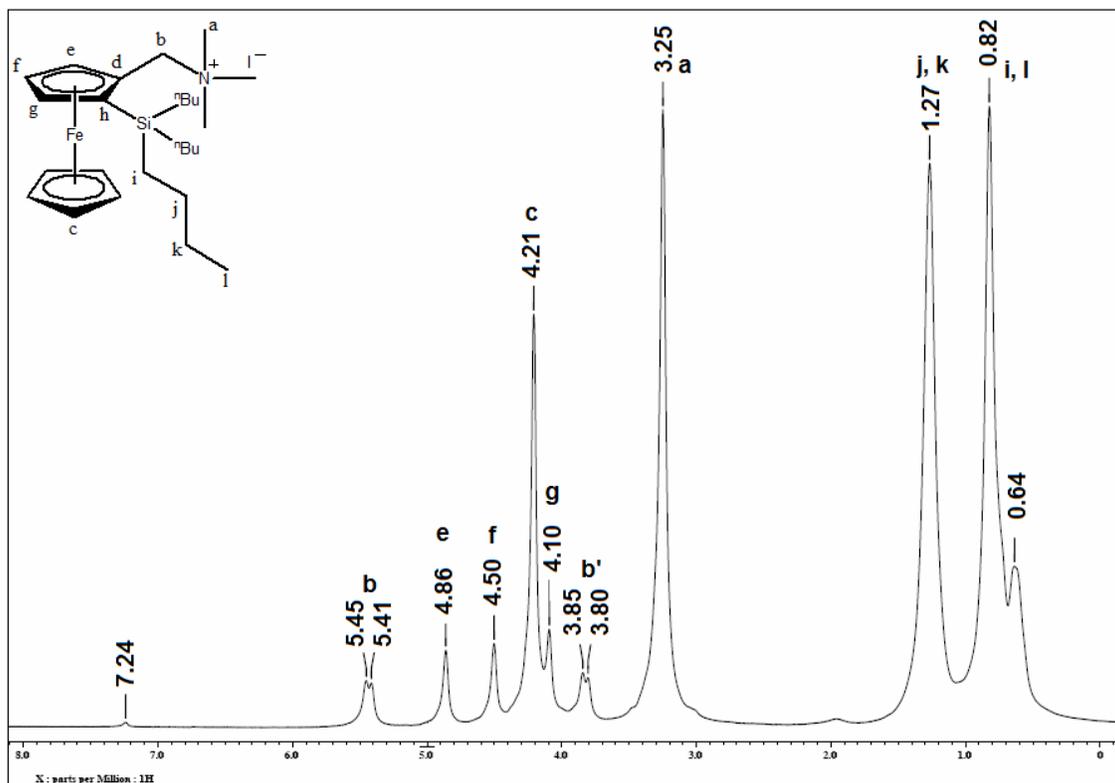


Espectro 20. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **3d**

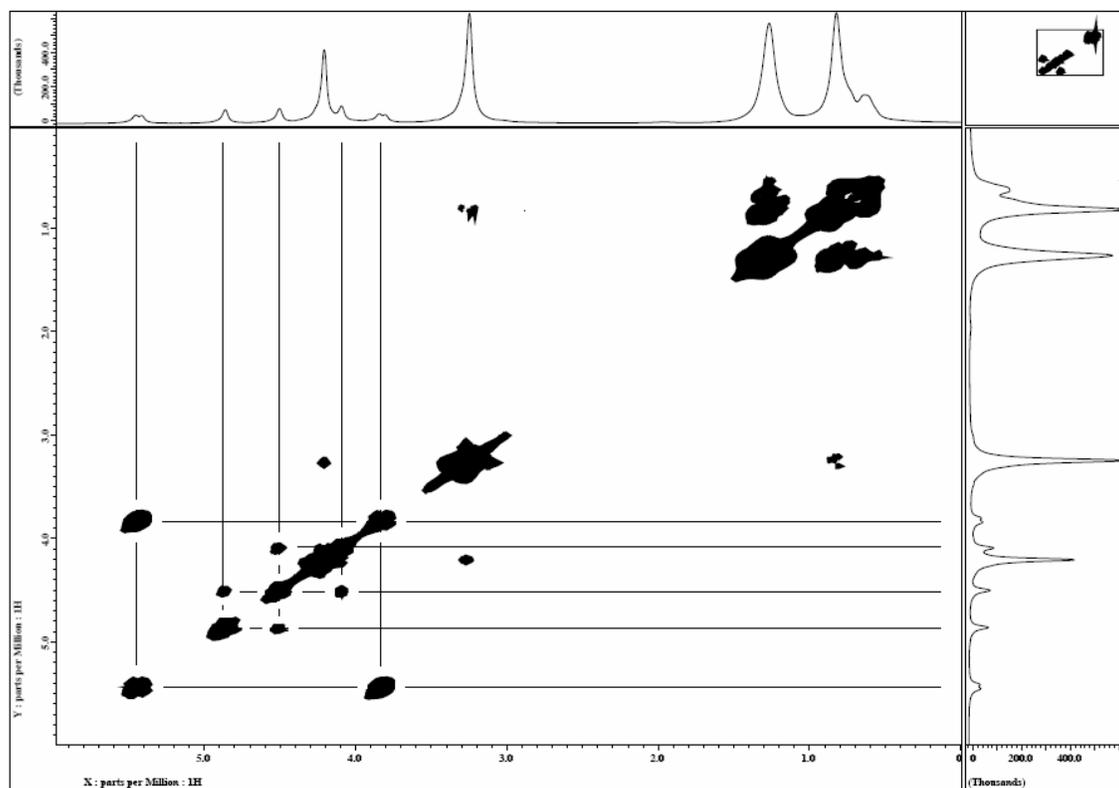
La síntesis de la sal de amonio **4d** se llevó a cabo mediante el esquema 16 y se caracterizó también por RMN ^1H (espectro 21) donde muestra un espectro similar al compuesto **3b** pero además aparece la señal múltiple en 0.64-0.82 ppm que integra para 15 protones asignados a los átomos de hidrógeno del Si-CH₂ más el grupo metilo de la cadena alifática (Hi y Hl); en 1.1-1.4 ppm hay una señal múltiple que integra para 12 protones asignados a los dos grupos restantes de la cadena alifática restantes (Hj y Hk). Las asignaciones de los protones He, Hf, Hg fueron comprobadas viendo la correlación que hay entre ellos en un espectro RMN tipo COSY (espectro 22).



Esquema 16. Síntesis del compuesto 4d

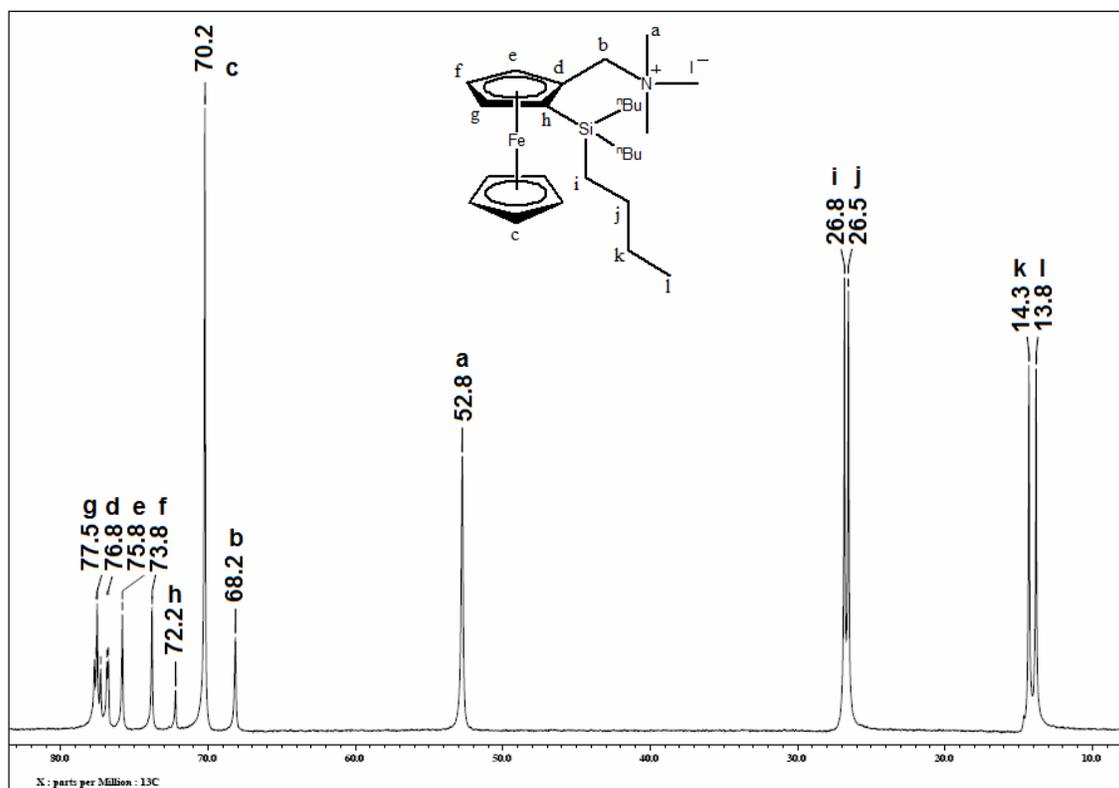


Espectro 21. Espectro de RMN^1H para el compuesto 4d

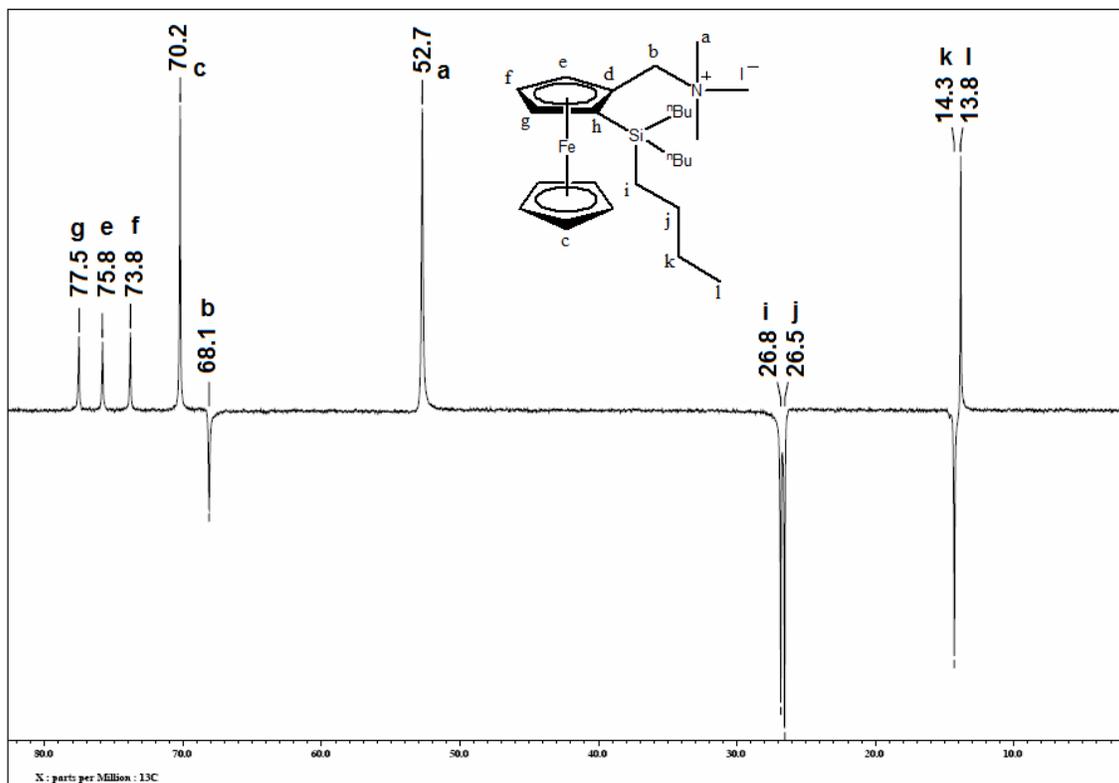


Espectro 22. Espectro de RMN tipo COSY para el compuesto 4d

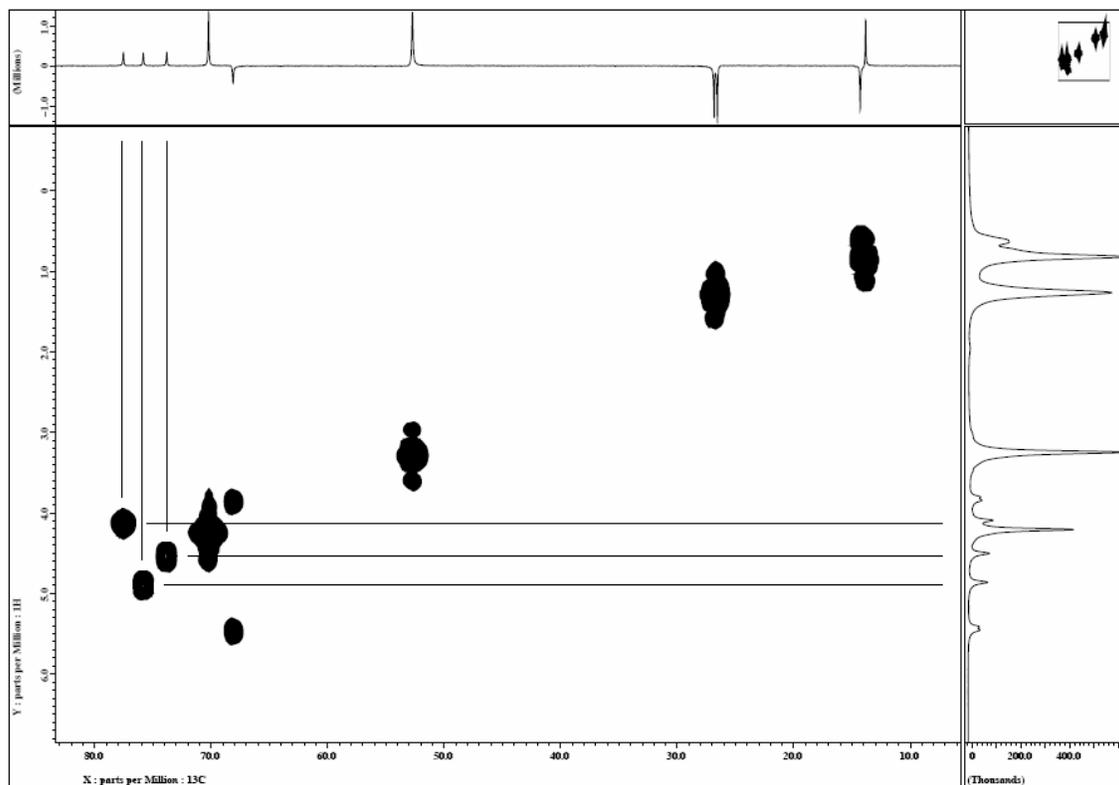
El espectro RMN ^{13}C (espectro 23) de **4d** se diferencia de **4b** (espectro 9) por la señal en 13.8 ppm asignada al carbono del grupo metilo de la cadena alifática unida al átomo de silicio (Cl), mientras que en 14.3 ppm se observa uno de los grupos metileno de la misma cadena (Ck); los dos grupos metileno restantes se encuentran en 26.5 y 26.8 ppm (Cj y Ci); la asignación de los metilenos fue corroborada en el espectro RMN tipo DEPT (espectro 24) en donde sus señales se encuentran en fase inversa; las señales en 73.8, 75.8 y 77.5 ppm se asignan a los grupos metinos del ciclopentadienilo disustituido (Cf, Ce y Cg respectivamente); estas asignaciones se corroboraron con el espectro RMN tipo HETCOR (espectro 25) en el cual se ven las correlaciones de los átomos de carbono con los átomos de hidrógeno descritos del espectro 21.



Espectro 23. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 4d

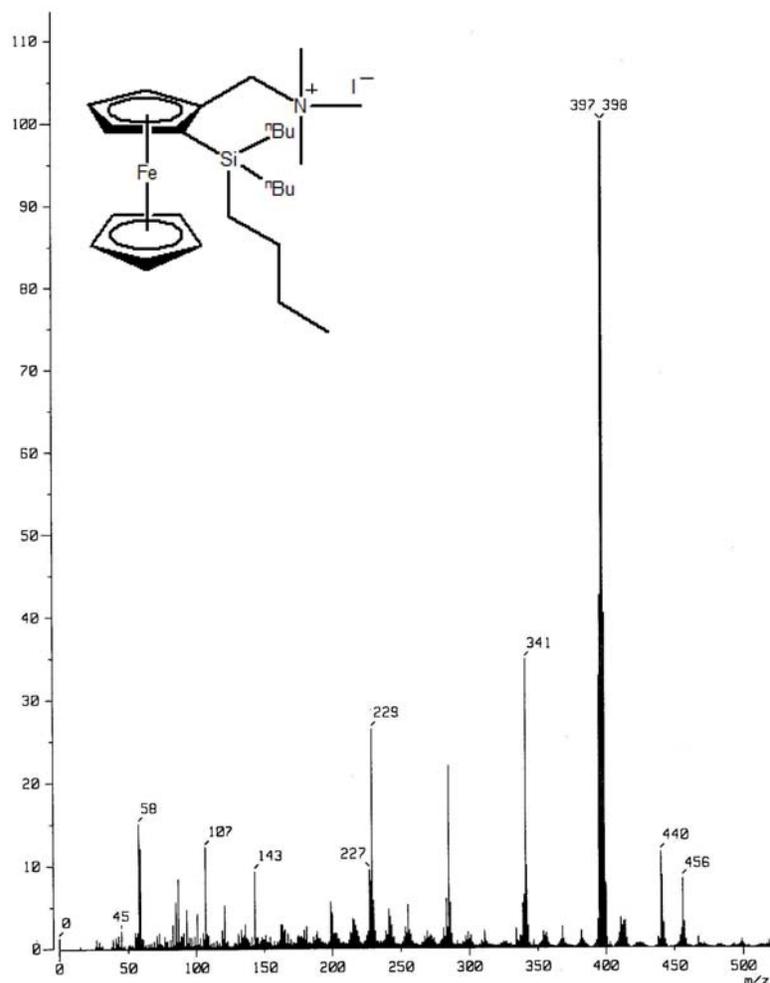


Espectro 24. Espectro de RMN tipo DEPT para el compuesto 4d



Espectro 25. Espectro de RMN tipo HETCOR para el compuesto 4d

En la espectrometría de masas tipo FAB^+ de **4d** (espectro 26) se muestra su ión molecular en $456\ m/z$ y su pico base en $397\ m/z$ que se forma por la pérdida del fragmento de la trimentilamina.



Espectro 26. Espectro de masas tipo FAB⁺ para el compuesto 4d

Películas delgadas de compuestos ferrocénicos 4a-4d

Una vez obtenidas todas las sales de amonio, se llevó a cabo la incorporación de éstas en una matriz de sol gel de óxido de silicio, con el propósito de preparar posteriormente películas delgadas por el método de inmersión y estudiar la modificación de sus propiedades ópticas.

La preparación del sol gel de óxido de silicio se realiza utilizando una proporción molar [1:2:6] de [Si(OC₂H₅)₄:H₂O:C₂H₅OH] respectivamente. Se adicionaron diferentes cantidades del dopante (sal de amonio ferrocénica) con el propósito de lograr concentraciones del dopante en la sílice de 0.1%, 0.5%, 1% y 2%. Como es conocido la

adición de HCl al sol gel agiliza la gelificación^[6] reduciendo el tiempo de proceso de 15 días a sólo 3 días, por lo cual decidimos agregar diferentes cantidades a nuestras soluciones de HCl 0.1 M. Se observa un cambio de coloración en la solución al adicionarle el HCl, la coloración originalmente amarilla después de 24 horas toma un color marrón con presencia de un precipitado café y en algunas soluciones se observaba una coloración verde oscuro. Estas observaciones nos llevaron a pensar que ocurre una descomposición de las sales de amonio ferrocénicas probablemente debida a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} .^[7] Además de esta reacción de óxido-reducción, la precipitación de los residuos cafés alterarían la calidad de las películas a obtener. Debido a este problema se modificó la preparación del sol-gel, cambiando la proporción molar [1:2:6] antes mencionada y su respectivo dopante de compuesto ferrocénico pero ahora sin la presencia de HCl dejándolo gelificar por 13 días para posteriormente hacer el depósito de películas delgadas por el proceso de inmersión.

El proceso de gelificación ha sido estudiado por muchos investigadores como Sacks y Sheu^[8] pero el principal efecto para agilizar su gelificación es el pH, ya que en medios más ácidos su tiempo puede reducirse a minutos. Otra variación para agilizarlo es calentar la solución para ayudar a evaporar el agua excedente y promover la formación de cadenas de átomos de silicio. El cambiar la matriz también puede ser otro factor que modifique su tiempo de gelificación ya que, aunque, en este trabajo se utilizó únicamente el TEOS, se ha informado que usando el tetrametoxisilano (TMOS) modifica sustancialmente su tiempo de gelificación, sin embargo la mayoría de estos procesos no pudo ser utilizado debido a que en ocasiones puede ocurrir bajo estas condiciones la oxidación del ferroceno.

El sustrato limpio es mojado por la disolución sol que contiene los oligómeros en crecimiento reaccionando químicamente y de inmediato con los grupos silanol del sustrato de vidrio; inmediatamente después se retira lentamente el sustrato a la misma velocidad de entrada. En esta etapa el sustrato mojado es expuesto a la atmósfera del laboratorio, casi de

^[6] Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D. *J. Non-crys. Sol.* **1986**, 87, 185.

^[7] Barba, V.; Farfán, N.; Losi, S.; Zanello, P.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 1269. Khan, M. A. K.; Thomas, D. S.; Kraatz, H. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3339.

^[8] Sacks, M. D.; Sheu, R. S. In *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L.; Ulrich, D. R., Eds.; Wiley: New York, 1986.

inmediato empieza a gelar, por la evaporación de agua y alcohol. El procedimiento se ilustra en la figura 12.

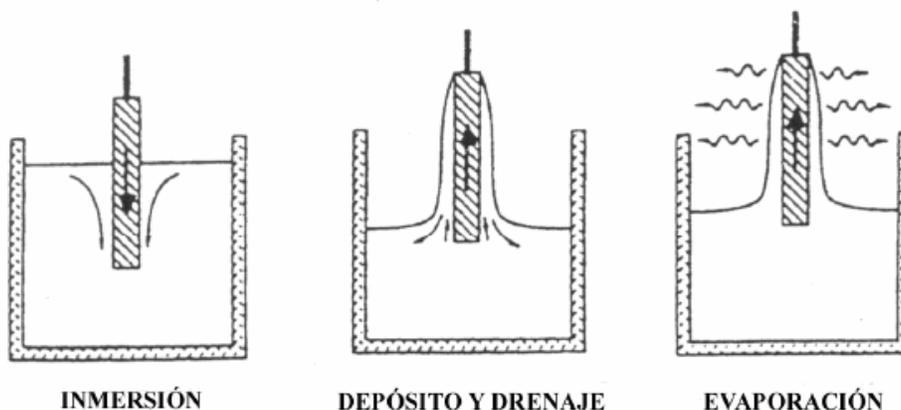


Figura 12. Etapas del proceso de inmersión

Para el proceso de inmersión se utiliza un equipo de inmersión para depositar las películas (figura 2) sumergiendo y retirando el vidrio a una velocidad de 0.4 cm/min. El vidrio se deja secar al ambiente para después medir el espesor de la película con un perfilómetro. La apariencia de las películas obtenidas es uniforme con una ligera coloración azul a contraluz. Las películas delgadas registran un espesor entre 850 y 1,500 Å con una sola inmersión en el sol gel (Tabla 1). Como se puede observar en la tabla el espesor de las películas no depende del dopante utilizado, si no de otros factores como el tiempo de gelificación, la velocidad de inmersión de la película o temperatura.

Tabla 1. Espesor de las películas delgadas a una concentración de 0.001% del dopante (sal de amonio ferrocenilica)

Dopante	Espesor
	(Å)
Compuesto	855

4a

Compuesto 1235

4b

Compuesto 1463

4c

Compuesto 1440

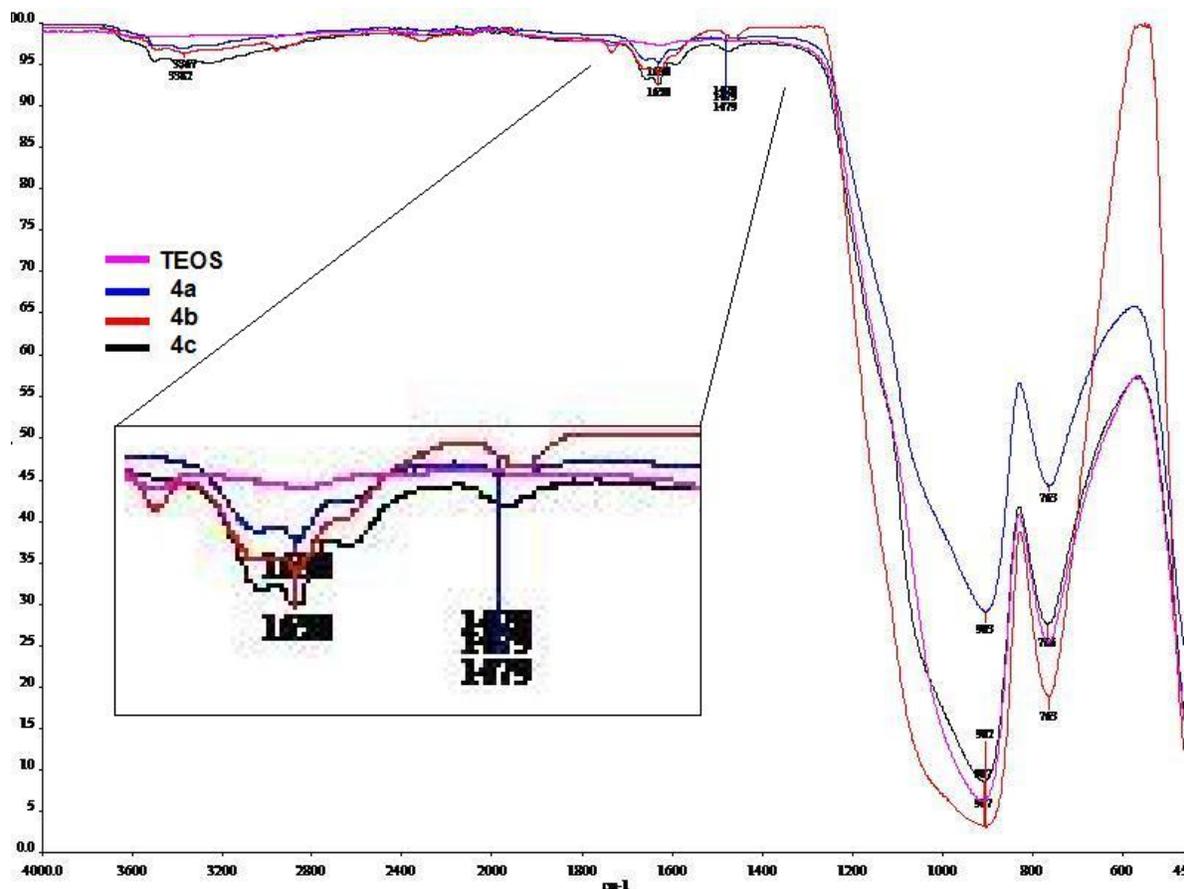
4d

La técnica de perfilometría permite analizar la topografía de una muestra mediante un desplazamiento horizontal a velocidad constante de una punta de diamante de 5 μm a 25 μm de diámetro a lo largo de una trayectoria rectilínea sobre la superficie. El perfilómetro puede detectar pequeñas variaciones en la superficie de 10 a 65,000 nanómetros. Esta técnica es muy aceptada dado que no es sensible a la reflectancia en la superficie o variaciones en el color provocadas por tener superficies sucias, lo que permitan que puedan llevarse a cabo mediciones sin ninguna modificación.^[9]

En la medición del espesor de películas delgadas, la perfilometría es altamente confiable ya que su resolución es idónea para el rango de espesor que requerimos en nuestras películas y nos permiten dar un dato confiable acerca de esta medición. Es importante mencionar que el espesor de las películas preparadas es el adecuado para estudiar la modificación del dopante en ellas. Existen otros métodos para elaborar películas más delgadas, por ejemplo, el método de inmersión Langmuir-Blodgett, con el que se obtienen espesores entre 10 - 40 nanómetros lo que genera películas cuasimoleculares, al ser tan delgadas este tipo de películas, es muy difícil estudiar la variación de sus propiedades ópticas.

^[9] Buber, H.; Jenett, H. In *Surface and thin film analysis: principles, instrumentation, applications*. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

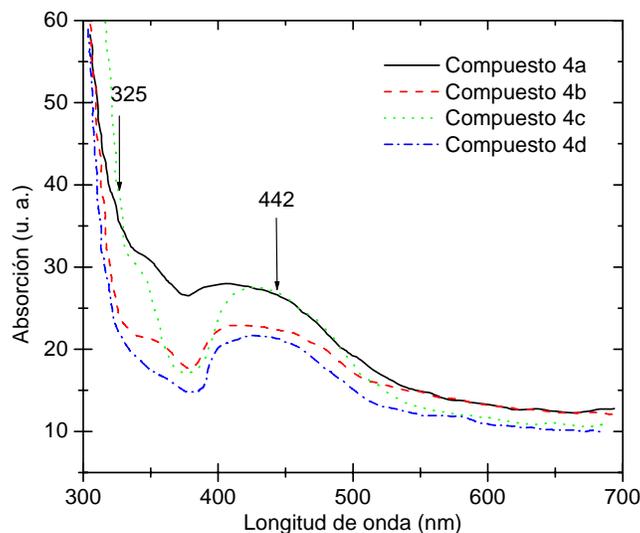
Una vez realizada la perfilometría a las películas se realizó un espectro IR-ATR (Infrarrojo por reflexión total atenuada) con el propósito de observar la incorporación del dopante en la película. En el espectro 27 se observa claramente la aparición de dos bandas, una en un rango de 1630-1640 cm^{-1} y la otra en 1479 cm^{-1} , estas bandas pueden atribuirse a las sales ferrocénicas dado que no se observan en la película sin dopante.



Espectro 27. Espectro de IR-ATR de las películas delgadas

En un acercamiento en el intervalo de 1450-1680 cm^{-1} del espectro 27, se observa que el espectro de la película de TEOS no presenta alguna señal a diferencia de los compuestos ferrocénicos, sin poder distinguir claramente diferencias significativas entre los diferentes agentes dopantes.

Con el propósito de observar las propiedades ópticas de las películas delgadas, se decidió realizar un espectro de absorción a cada una de ellas. Con la finalidad de obtener datos comparativos se decidió realizar el espectro de absorción de los compuestos 4a, 4b, 4c y 4d en solución de acetonitrilo a una concentración de 1×10^{-4} M (espectro 28) además de compararlo con el espectro reportado por Yamaguchi^[10,11] para el ferroceno en donde se observan dos bandas, la banda A en 442 nm y la banda B en 325 nm. La banda de **4a** en 343 nm se recorre de manera hipsocrómica con respecto a la banda A reportada por Yamaguchi. Las bandas de los compuestos **4b**, **4c** y **4d** tienen un comportamiento similar a la banda del compuesto **4a**, siendo el valor de coeficiente de absortividad menor a $45 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$. En el espectro de UV-Vis de las películas delgadas no presenta ninguna señal característica para ninguna de las sales.



Espectro 28. Espectro de absorción de sales ferrocénicas en solución de acetonitrilo a una concentración de 1×10^{-4} M

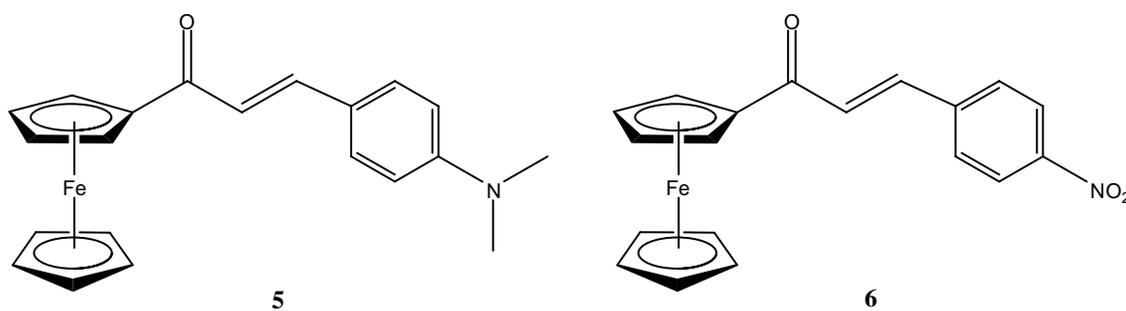
Ferrocenilpropenonas

^[10] Yamaguchi, Y.; Kutal, C. *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4861.

^[11] Yamaguchi, Y.; Ding, W.; Sanderson, C. T.; Borden, M. L.; Morgan, M. J.; Kutal, C. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 515.

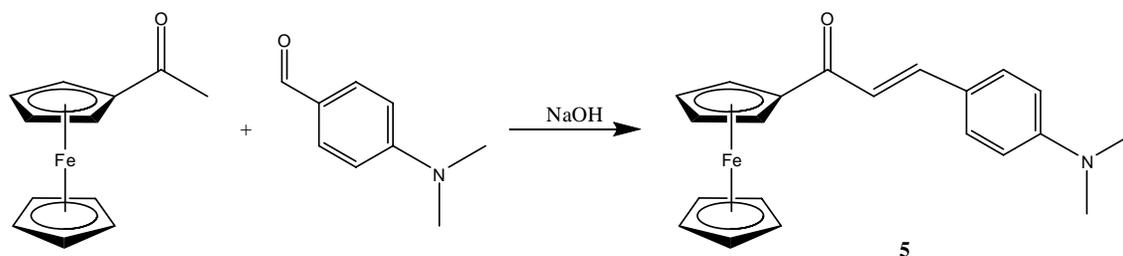
Como nuestro objetivo es observar las propiedades ópticas de los compuestos ferrocénicos en películas delgadas se decidió sacrificar la buena adherencia de las sales iónicas en los compuestos ferrocénicos utilizando compuestos ferrocénicos que puedan tener propiedades de absorción mejores. Después de una revisión exhaustiva se decidió utilizar ferrocenilpropenonas como dopantes, estos sustratos presentan señales en los espectros UV-Vis.^[12,13]

Por tal motivo se sintetizaron los compuestos 5 y 6 en los cuales uno de ellos posee un grupo donador de densidad electrónica ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) y el otro un grupo electrotractor (NO_2).



Esquema 17. Estructura de los compuestos 5 y 6

La síntesis del compuesto 5 se realizó mediante una reacción de condensación aldólica empleando como sustratos acetilferroceno y 4-(dimetilamino)benzaldehído (esquema 18), la reacción procede en un rendimiento de 14% obteniéndose un sólido color rojo-vino con punto de fusión de 138.8 – 140 °C, este compuesto fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas convencionales.

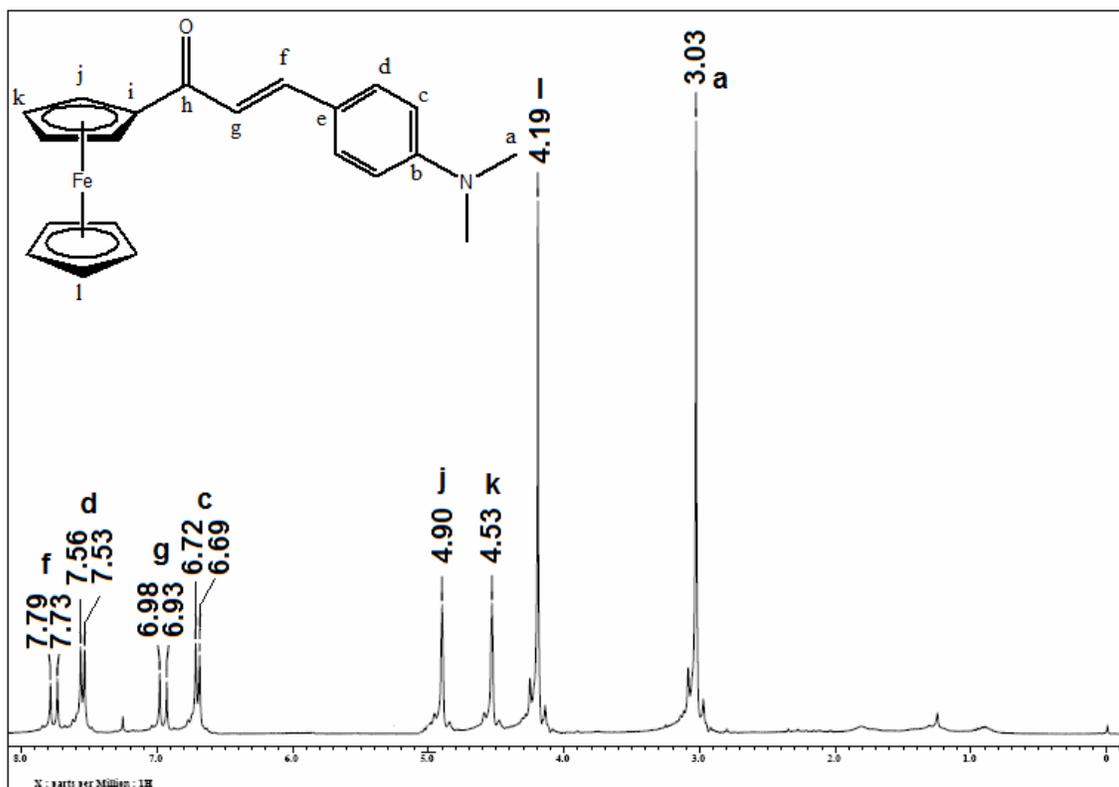


^[12] Delavaux-Nicot, B. Maynadié, J.; Lavabre, D.; Fery-Forgues, S. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5691.

^[13] Maynadié, J. ; Delavaux-Nicot, B. ; Lavabre, D. ; Fery-Forgues, S. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 1101.

Esquema 18. Síntesis del compuesto 5

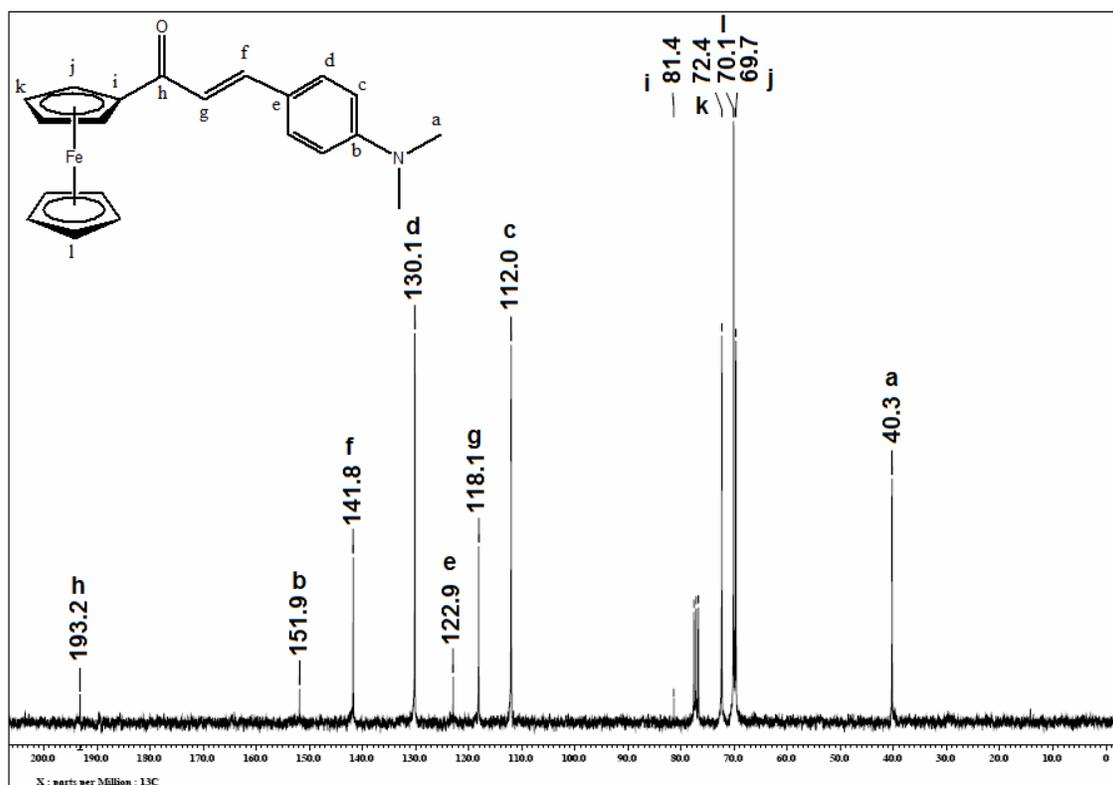
En el espectro de RMN ^1H para el compuesto **5** (espectro 29) se observa una señal simple que integra para 6 H en 3.03 ppm y pertenece a los protones de los grupos metilo (Ha); en la señal simple que integra para 5 H en 4.19 ppm se encuentran incluidos los protones del ciclopentadienilo no sustituido (Hi); los cuatro protones del ciclopentadienilo sustituido se encuentran en las señales simples en 4.53 y 4.90 ppm (Hk y Hj respectivamente); los dos protones de los enlaces dobles se asignan a las dos señales dobles en 6.96 y 7.76 ppm (Hg, Hf) que forman un sistema AB con constante de acoplamiento $J = 16$ Hz; Por último, se observa un sistema AA'BB' en 6.71 y 7.55 ppm con $J = 9$ Hz y que corresponde a los protones del grupo fenilo (Hc y Hd).



Espectro 29. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 5

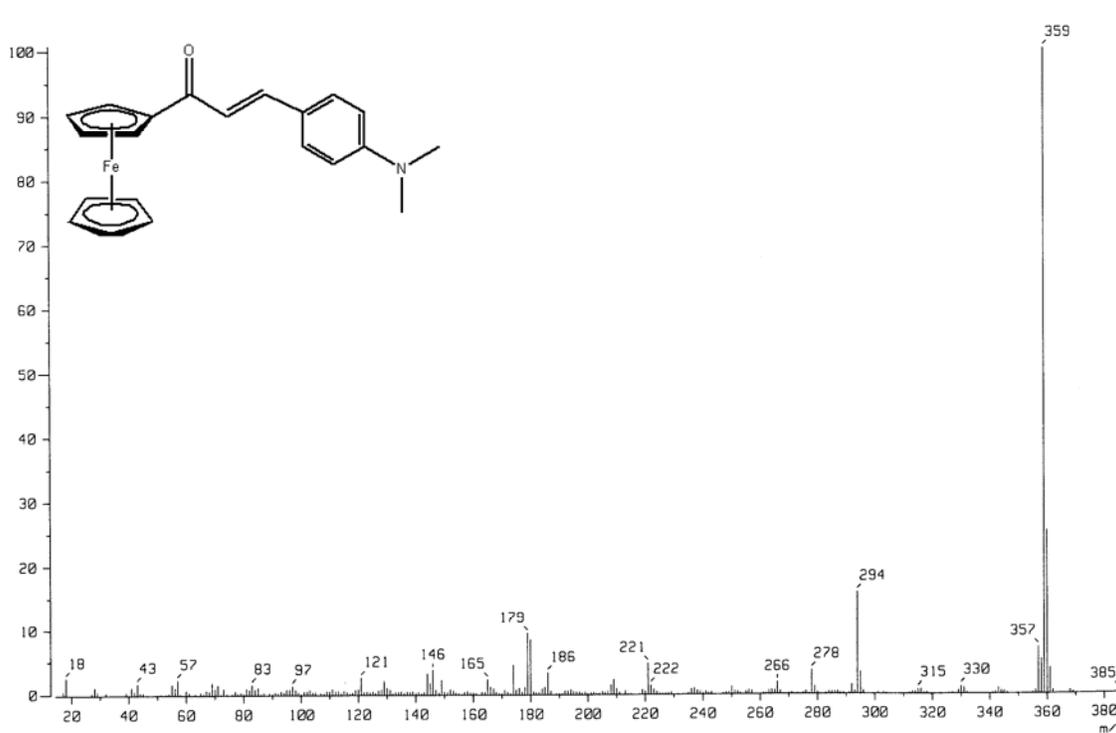
Ahora en el espectro de RMN ^{13}C (espectro 30) tenemos una señal en 40.3 ppm que es característica de grupos metilo en el fragmento dimetilamino (Ca); en 69.7 ppm se encuentra una señal que se asigna a 2 de los átomos de carbono del ciclopentadienilo sustituido (Cj), mientras que la señal de los otros dos átomos de carbono del mismo

ciclopentadienilo se encuentra en 72.4 ppm (Ck); el carbono cuaternario del ciclopentadienilo sustituido aparece en 81.4 ppm (Ci). La señal correspondiente a los 5 átomos de carbono del ciclopentadienilo no sustituido se ubica en 70.1 ppm (Cl); los átomos de carbono del anillo aromático se encuentran en 112 y 130.1 ppm (Cc y Cd respectivamente) y los carbonos *ipso* se ubican en 122.9 y 151.9 ppm (Ce y Cb); los metinos vinílicos se encuentran en 118.1 y 141.8 ppm (Cg y Cf respectivamente). Por último, se tiene el grupo carbonilo de la cetona en 193.2 ppm (Ch).



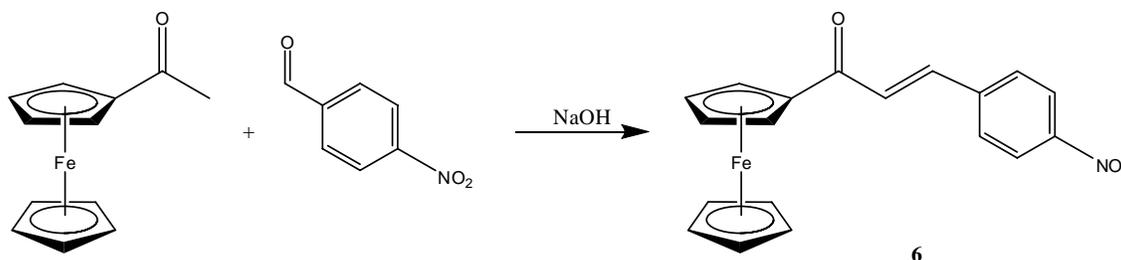
Espectro 30. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 5

En el espectro de masas tipo IE (espectro 31) se observa su ión molecular en 359 m/z que a su vez también es el pico base. Se observa además un fragmento en 294 m/z que se forma por la pérdida del ciclopentadienilo no sustituido lo cual es característico en los compuestos metalocénicos.^[2]



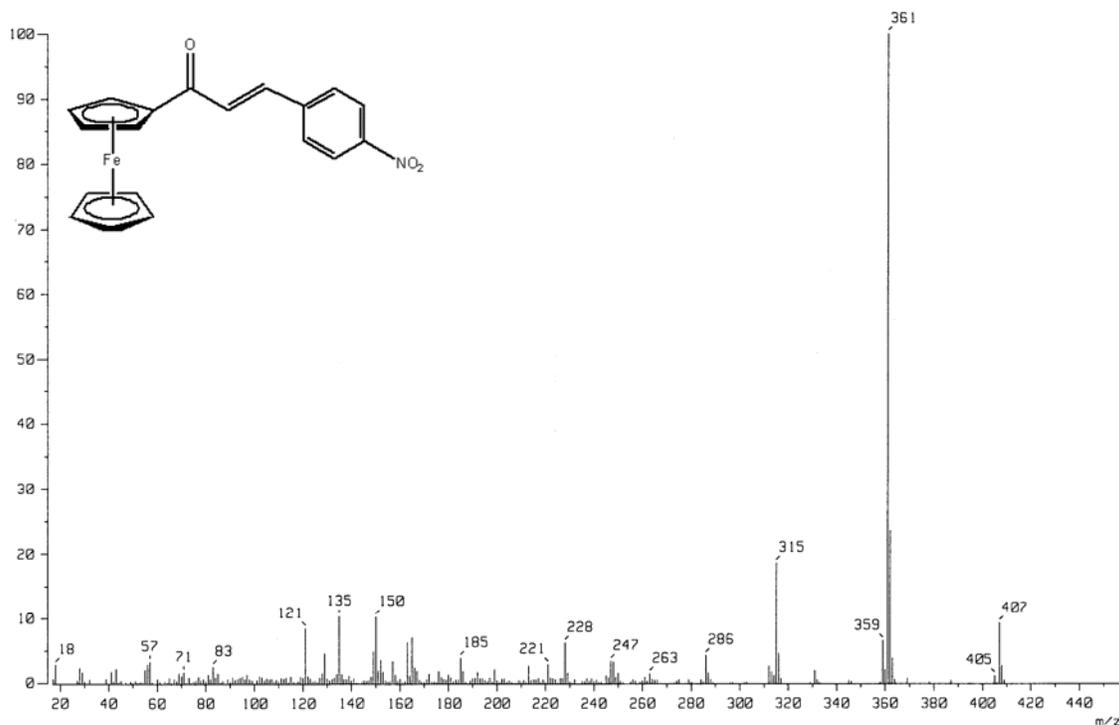
Espectro 31. Espectro de masas tipo IE para el compuesto 5

Una vez obtenido el compuesto **5** decidimos realizar la síntesis de un nuevo compuesto que presente en su estructura un grupo electroattractor con el fin de observar como afecta el sustituyente en el espectro de absorción, se eligió al grupo NO₂ debido a que por la naturaleza del sustituyente, la síntesis del compuesto debe proceder con buenos rendimientos. La obtención de **6** se llevó a cabo como se muestra en el esquema 19 obteniéndose este compuesto con un rendimiento de 78%. Como se puede observar la eficiencia de la reacción mejora dado que las reacciones de condensación aldólica proceden de mejor forma cuando el aldehído aromático utilizado contiene un grupo electroattractor en su estructura.



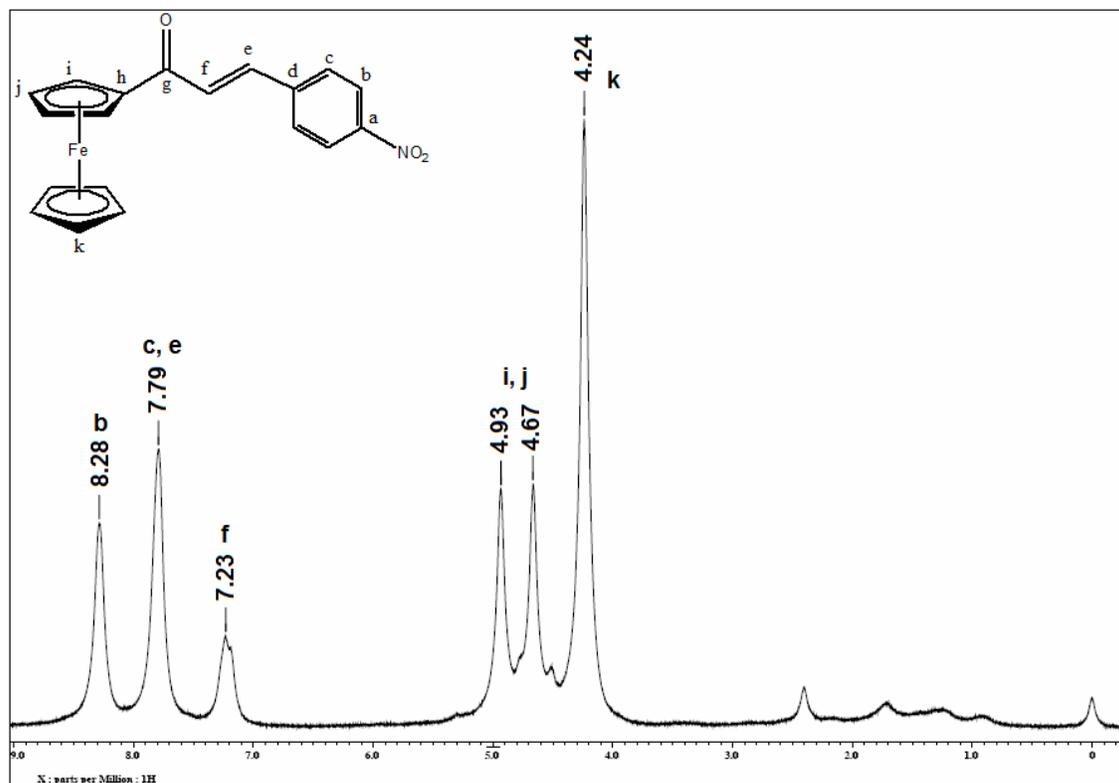
Esquema 19. Síntesis del compuesto 6

El compuesto **6** es un sólido color rojo-naranja con punto de fusión de 184.6–185.8 °C. En su espectro de masas tipo IE (espectro 32) se observa su ión molecular en 361 m/z y de forma análoga al compuesto **5**, éste es también su pico base. Sin embargo a diferencia de **5** se observa la pérdida de 46 m/z correspondiente al fragmento NO_2 generándose de esta forma un pico en 315 m/z .



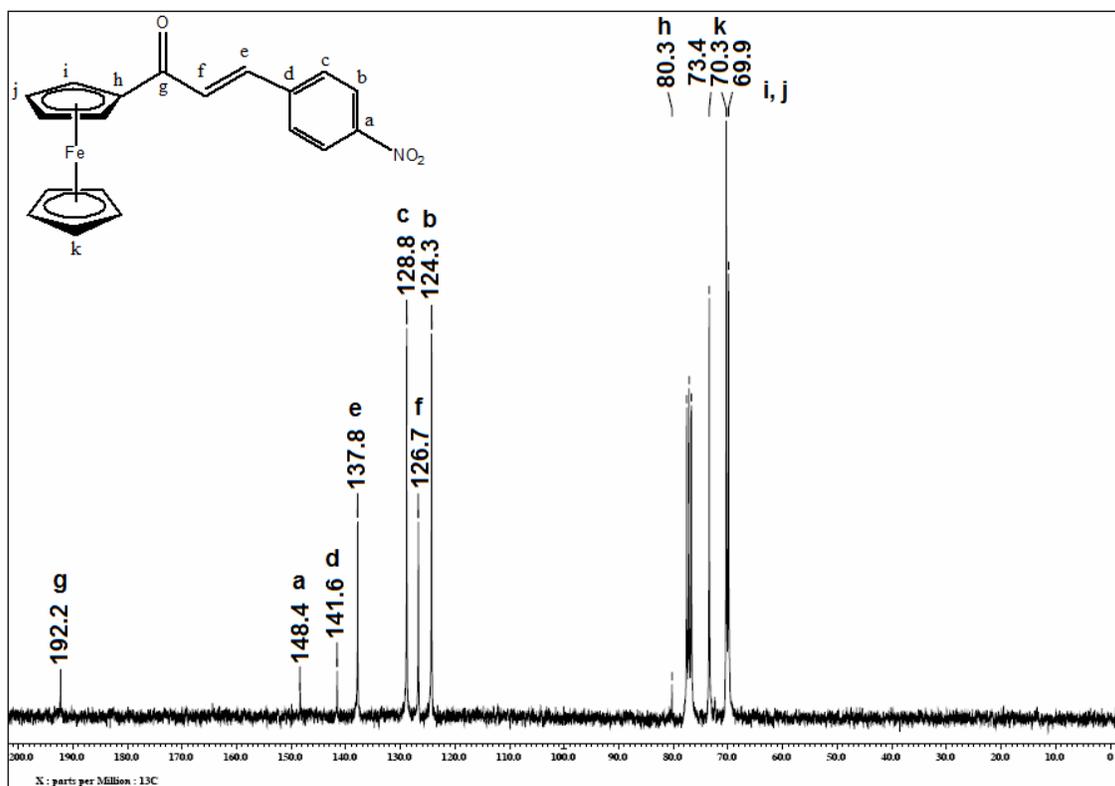
Espectro 32. Espectro de masas tipo IE para el compuesto **6**

Analizando el espectro de RMN ^1H para el compuesto **6** (espectro 33) se observa que las señales que corresponden al ferroceno se desplazan ligeramente, sin embargo, las señales que corresponden a los protones del doble enlace y al sistema aromático cambian sustancialmente observándose una señal doble en 7.23 ppm que corresponde al protón vinílico α a la cetona (Hf); en 7.79 ppm se tiene una señal simple ancha que integra para 3 protones incluyendo al otro protón vinílico y a los protones *meta* al grupo nitro (Hc y He). Los últimos dos protones del sistema aromático se observan en una señal simple ancha en 8.28 que integra para dos protones (Hb).



Espectro 33. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 6

De igual forma, en el espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 6 (espectro 34), las señales que corresponden al ferroceno tienen desplazamientos similares a los del compuesto 5, la principal diferencia se observa de manera análoga al espectro 32 en el sistema aromático y en el doble enlace, donde las señales en 124.3 y 128.8 ppm pertenecen a los metinos del grupo fenilo (Cb y Cc respectivamente); así mismo, se localizan las señales en 126.7 y 137.8 ppm que pertenecen a los carbonos del doble enlace (Cf y Ce respectivamente); los carbonos cuaternarios del grupo fenilo aparecen en 141.6 ppm para el carbono *ipso* unido al sistema α,β -insaturado (Cd) y en 148.4 ppm, el carbono unido directamente al grupo NO_2 (Ca). El carbono del grupo carbonilo tiene casi el mismo desplazamiento al del compuesto 5 y se encuentra en 192.2 ppm (Cg).

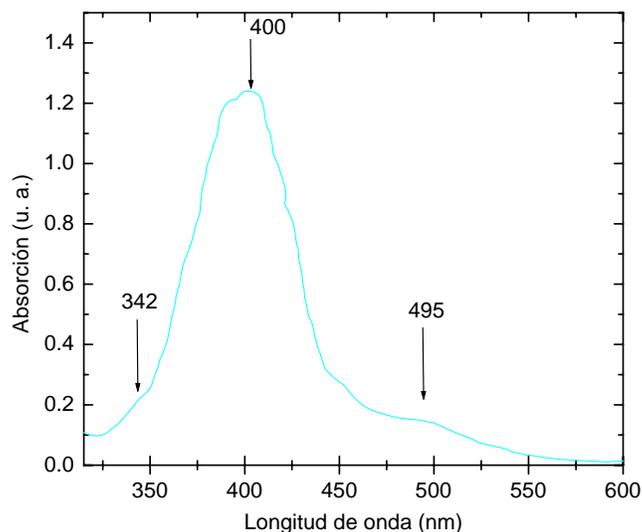


Espectro 34. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 6

Estudio de propiedades ópticas en solución

Una vez obtenidas las ferrocenilpropenonas se inició el estudio de propiedades ópticas en solución, primeramente se tomó el espectro de absorción al compuesto **5** (espectro 35). Cabe mencionar que ya existe información del espectro de absorción de un compuesto similar a **5** donde la única diferencia estructural son los sustituyentes del grupo amino (Et vs Me).^[12] Como era de esperarse el espectro del compuesto **5** es prácticamente el mismo al reportado por Delavaux-Nicot y colaboradores,^[13] observándose su longitud de onda máxima en 400 nm, además de esta banda se observan las bandas debidas a las transiciones d-d^[14] en el ferroceno, estas bandas se encuentran opacadas por la absorción principal y se muestran como pequeñas inflexiones en 342 y 495 nm. Es importante recordar que un espectro de absorción nos identifica el(los) átomo(s) o molécula(s) ópticamente activos dentro de cualquier material.

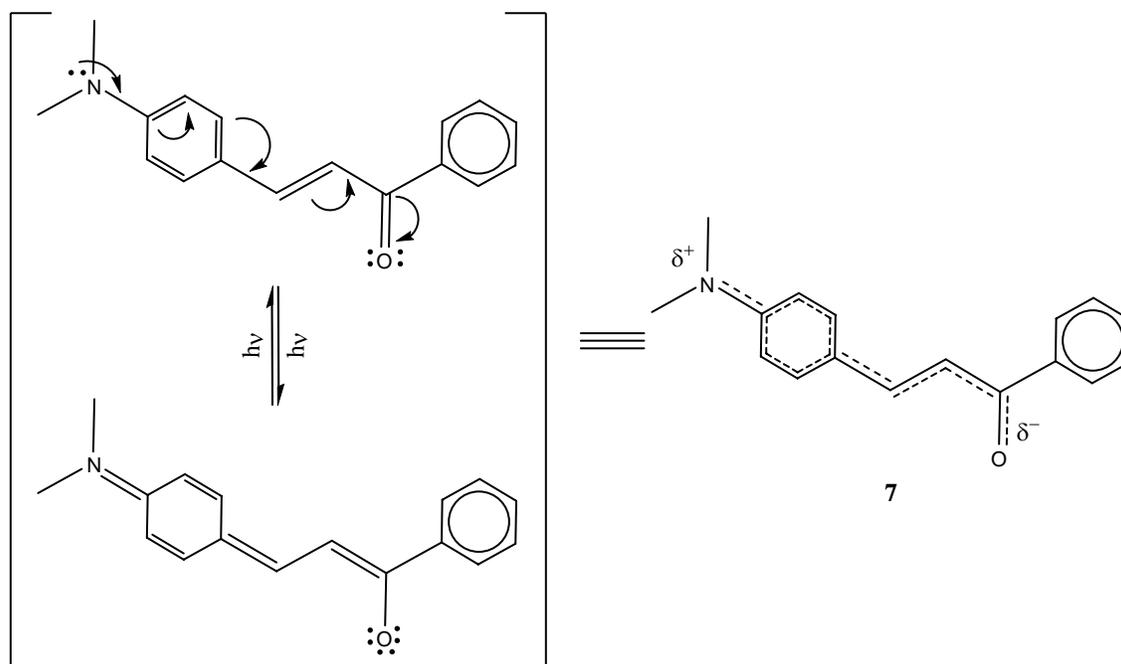
^[14] Sohn, Y. S.; Hendrickson, D. N.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3603.



Espectro 35. Espectro de absorción del compuesto 5

Otra de las contribuciones que aporta el trabajo de Delavaux-Nicot es que asigna la banda de longitud de onda máxima (400 nm) a transiciones electrónicas debidas a una transferencia de carga resultante del desplazamiento de la densidad de electrónica del grupo amino donador al grupo carbonilo aceptor, esto también fue informado en un trabajo publicado simultáneamente por el grupo de Bakhshiev^[15] donde se asigna la misma banda de absorción al sistema α,β -insaturado en la chalcona (**7**) (esquema 20).

^[15] Bakhshiev, N. G.; Gularyan, S. K.; Dobretsov, G. E.; Kirillova, A. Y.; Svetlichnyi, V. Y. *Optics and Spectroscopy*, **2006**, *100*, 700.



Esquema 20. Estructura electrónica de la 4-(dimetilamino)chalcona en estado basal y excitado

Por otro lado, es importante destacar que el coeficiente de absorción molar (ϵ_{405}), calculado por Bakhshiev, para la 4-(dimetilamino)chalcona es igual a $37.5 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$; en nuestro caso el coeficiente de absorción molar para el compuesto **5** es igual a $31000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$, lo que demuestra que la presencia del fragmento ferrocénico no modifica la frecuencia de absorción si no que contribuye fuertemente incrementando el coeficiente de absorción molar de la molécula (tabla 2).

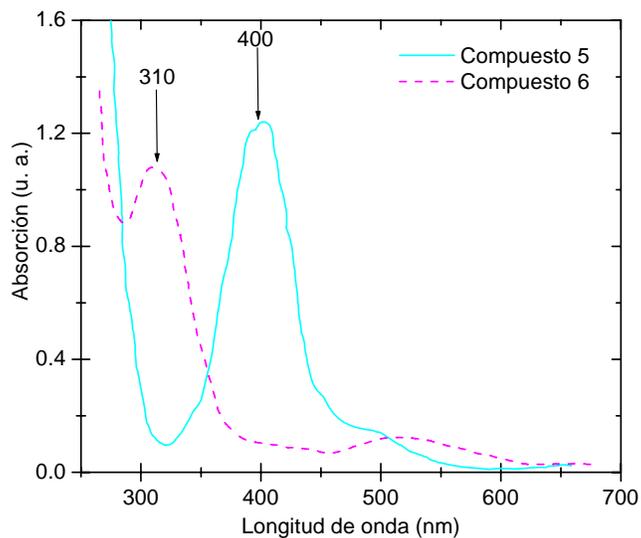
Tabla 2. Absorción máxima y coeficiente de absorción de compuestos 1-6 y 7

Compuesto	Absorción máxima (nm)	Coficiente de absorción molar ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$)
Compuesto 4a	405	450
Compuesto 4b	416	325

Compuesto 4c	430	425
Compuesto 4d	425	300
Compuesto 5	400	31000
Compuesto 6	310	26975
4-	406	37.5

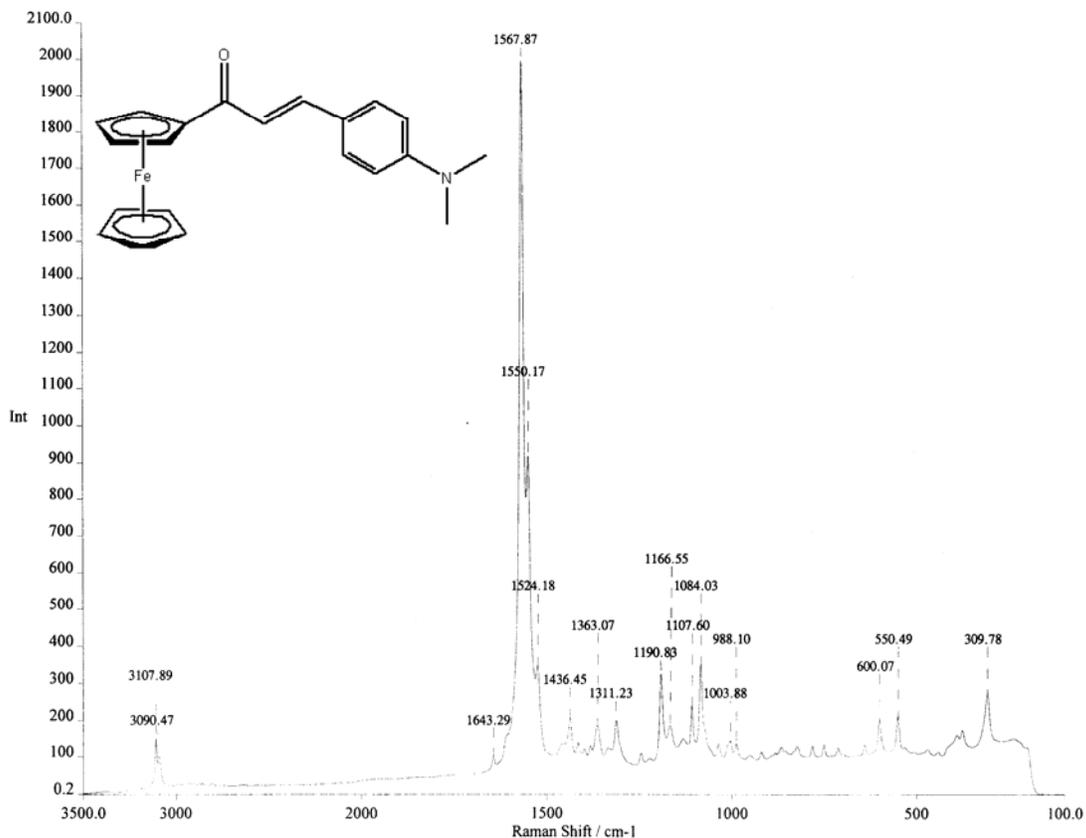
(dimetilamino)chalcona

Con el propósito de observar las modificaciones del espectro de absorción de las ferrocenilpropenonas debidas a la presencia de un grupo electroattractor en el anillo aromático, se obtuvo el espectro de absorción de **6** observándose que la longitud de onda máxima se encuentra en 310 nm sufriendo un desplazamiento hipsocrómico con respecto al compuesto que tiene el sustituyente dimetilamino (**5**) (espectro 36).

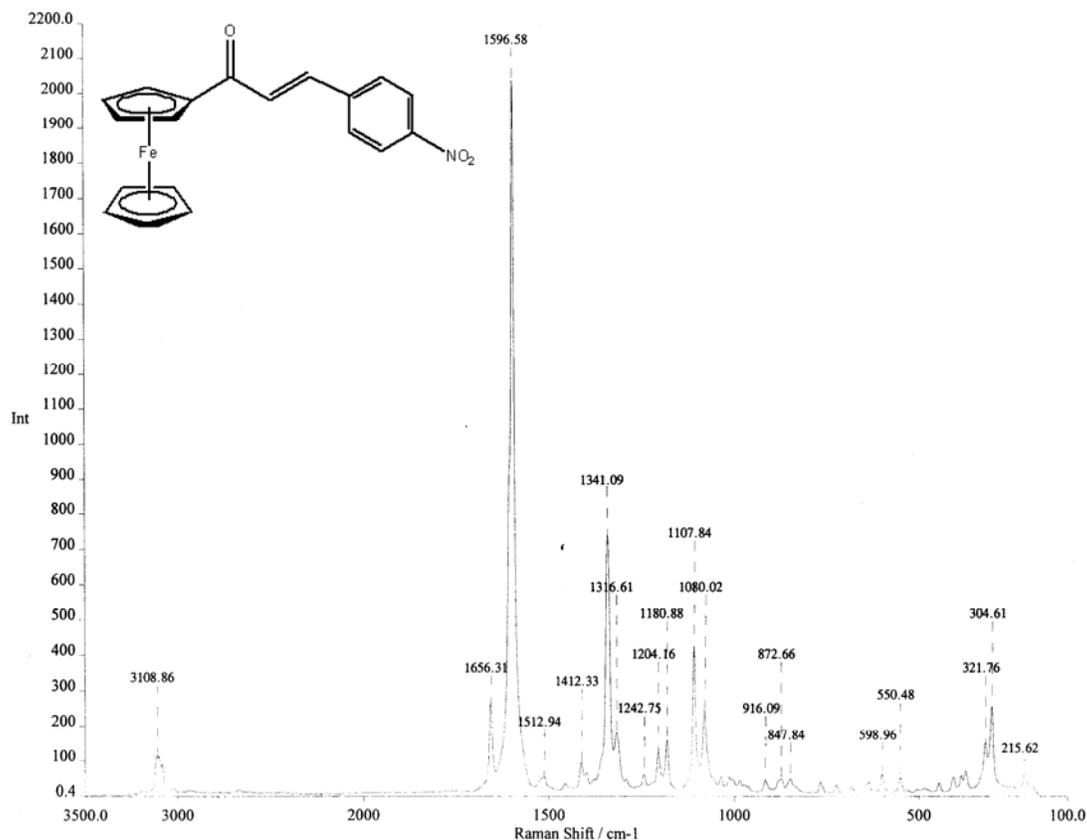


Espectro 36. Espectro de absorción de los compuestos 5 y 6

También se observa que el ϵ disminuye, lo que puede deberse al efecto electroatractor del grupo nitro, este mismo efecto puede corroborarse en los espectros tipo Raman de ambas moléculas en donde la banda de absorción para el grupo carbonilo se encuentra desplazada hacia frecuencias más altas para el compuesto **6**; además desaparece la banda de absorción en 1550.17 cm^{-1} debido probablemente a la deslocalización electrónica en el sistema α,β -insaturado (espectro 37 y 38).



Espectro 37. Espectro tipo Raman del compuesto 5



Espectro 38. Espectro tipo Raman del compuesto 6

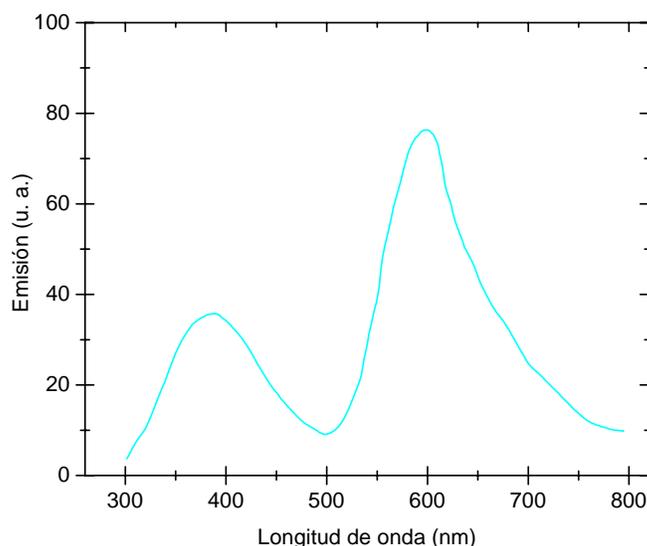
Con respecto a las bandas debidas a las transiciones *d-d* en el ferroceno podemos decir que una de ellas queda oculta por la sobreposición de la banda de absorción máxima, la otra banda sufre un desplazamiento batocrómico ubicándose en 516 nm.

Espectros de emisión

Con la finalidad de obtener información acerca de la incorporación del ferroceno en nuestros materiales se realizó la caracterización óptica (espectros de absorción, emisión y excitación). Los experimentos de fluorescencia se llevaron a cabo fundamentalmente para monitorear la incorporación del ferroceno en los materiales de este estudio. El grupo de Delavaux-Nicot informó que este tipo de propenonas no presentan fluorescencia y atribuye este efecto a dos factores; el primero de ellos es que el fragmento ferrocénico en un compuesto monosustituido destruye el efecto de fluorescencia y segundo, para que este

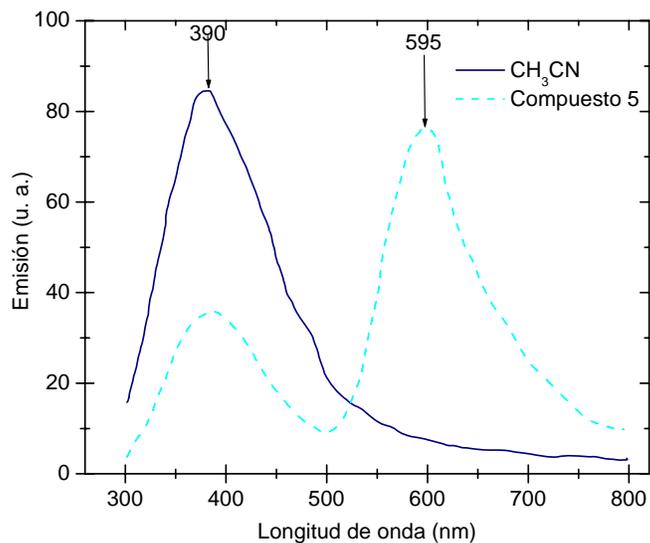
compuesto presente esta propiedad, debe incluir otro fragmento que inhiban el efecto desactivante del ferroceno.

Se realizó un espectro de emisión al compuesto monosustituido **5** (excitando con $\lambda_{exc} = 280$ nm) observándose una banda de emisión en 390 nm y otra en 595 nm, sin adicionar ninguna molécula externa que funcione como huésped u inhibidor del ferroceno (espectro 39)



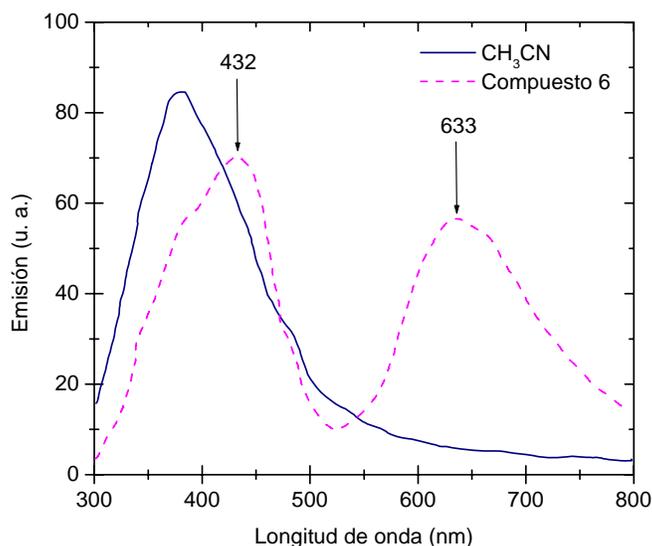
Espectro 39. Espectro de emisión en $\lambda_{exc} = 280$ nm del compuesto **5**

El observar estas bandas de emisión causó gran sorpresa debido a que no se esperaba observar fluorescencia alguna, por lo que se decidió compararlo con el espectro de emisión del solvente (acetonitrilo) a la misma λ_{exc} con el fin de eliminar alguna sospecha acerca de posibles impurezas del solvente. En el espectro 40 se muestra la emisión del solvente junto con la del compuesto **5** donde la primera banda en 390 nm es debida al solvente por lo que la banda restante en 595 nm corresponde al compuesto **5**. Haciendo una revisión bibliográfica encontramos que un compuesto análogo (**5** o **6**) que no tiene un fragmento ferrocénico presenta una banda de emisión en 537 nm.^[15]



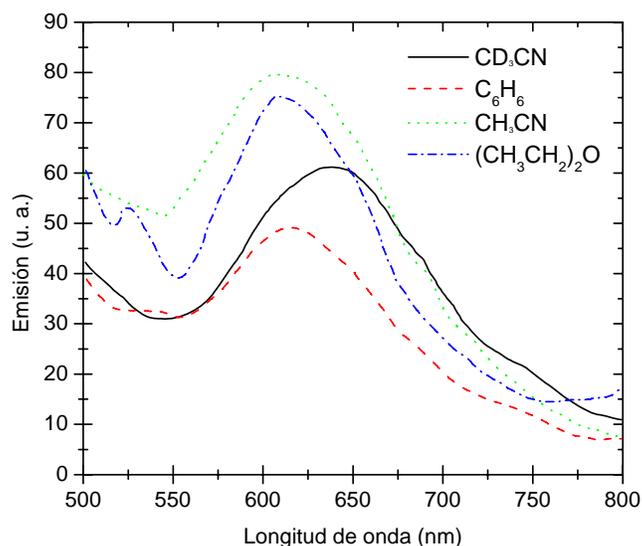
Espectro 40. Espectro de emisión del compuesto 5 y CH_3CN

Una vez obtenido el espectro de emisión y viendo resultados innovadores, se decidió investigar el espectro de emisión del compuesto **6**, con el fin de obtener mayor información sobre el efecto del grupo electroattractor (espectro 41). También se observan dos bandas, la primera en 432 nm que corresponde al solvente pero con un pequeño desplazamiento batocrómico y la otra banda en 633 nm debida al compuesto ferrocénico **6**.



Espectro 41. Espectro de emisión del compuesto 6 y CH₃CN

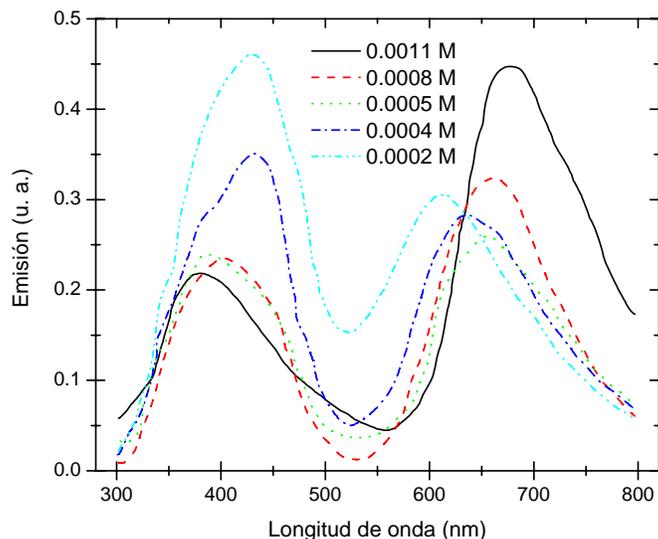
Dado que en la literatura estos compuestos no presentan fluorescencia e intrigados acerca del fenómeno de fluorescencia en compuestos ferrocénicos de este tipo, nos dimos a la tarea de hacer el mismo espectro pero ahora variando los disolventes con el propósito de estudiar la posibilidad de una interacción entre el compuesto y el solvente. Para este estudio se utilizó el compuesto **6** debido a que la reacción con el grupo electroattractor procede con mayor eficiencia y que ambas propenonas poseen fluorescencia. Se hicieron mediciones con varios disolventes como benceno, éter, acetonitrilo y acetonitrilo deuterado, este último con la finalidad de observar alguna posible interacción del deuterio del solvente con el compuesto. En el espectro 42 se muestra los espectros de emisión medidos en $\lambda_{exc}= 452$ nm a una concentración 0.0004 M del compuesto **6**.



Espectro 42. Espectro de emisión (en $\lambda_{exc} = 452$ nm) del compuesto 6 en diferentes solventes

En el espectro anterior se observa un comportamiento similar para todos disolventes con una ligera diferencia, un mayor desplazamiento batocrómico para el acetonitrilo deuterado y un ligero desplazamiento hipocrómico con el benceno.

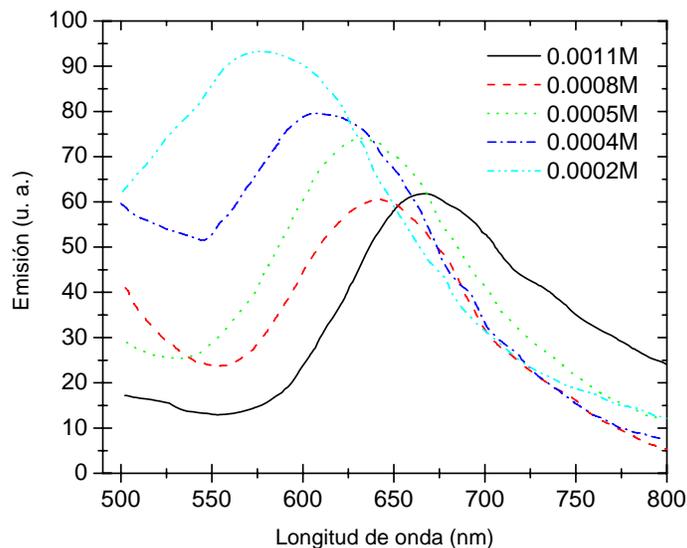
Dado que no se observa un fenómeno significativo con los diferentes disolventes utilizados, se decidió realizar un estudio a diferentes concentraciones del compuesto **6** con la finalidad de observar si existe una dimerización del compuesto **6** en el disolvente (considerando que a mayor concentración de compuesto, hay mayor posibilidad de una dimerización). En el espectro 43 se muestran el espectro de emisión en $\lambda_{exc} = 280$ nm en diferentes concentraciones. Para hacer un comparativo idóneo, en este caso se requirió una normalización en las gráficas.



Espectro 43. Espectro de emisión del compuesto 6 en $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$ a diferentes concentraciones

En este caso se llevaron a cabo mediciones en un rango de concentraciones de 0.0002–0.0011 M para tratar de observar la dimerización, pero observándose que a menor concentración se tiene una mayor emisión lo que descarta la posible dimerización de las moléculas de soluto en el disolvente.

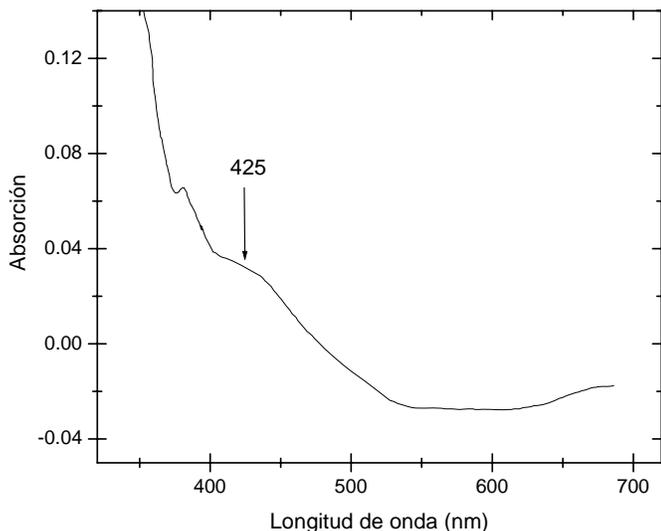
Cuando se obtiene el espectro (espectro 44) a una $\lambda_{exc} = 452 \text{ nm}$ realizado para estudiar el fenómeno de la emisión de la banda correspondiente al fragmento de la cetona α,β -insaturada, se observa nuevamente una mayor emisión para la solución con menor concentración lo que confirma que no existe dímeros en solución, sin embargo, lo más importante en la gráfica es un desplazamiento batocrómico conforme va aumentando la concentración con una disminución en su emisión. Este fenómeno puede deberse a una transferencia de energía entre las diferentes moléculas del compuesto 6 existentes en solución, ya que al momento de proporcionarle energía ($h\nu$) a un ferroceno “activador” este desprende energía que es reabsorbida por otro ferroceno “sensor” siendo este proceso posiblemente el causante del desplazamiento batocrómico en los espectros y más importante, aun la fluorescencia observada en solución puede ser atribuida a este fenómeno de reabsorción de energía entre moléculas ferrocénicas.



Espectro 44. Espectro de emisión del compuesto 6 (en $\lambda_{exc} = 452 \text{ nm}$) a diferentes concentraciones

Películas delgadas de ferrocenilpropenonas

La preparación de películas delgadas de las ferrocenilpropenonas se lleva a cabo por medio del método de inmersión y de manera similar a las películas de los compuestos de sales de amonio, en donde la preparación del sol gel de óxido de silicio se realiza utilizando una proporción molar [1:2:6] de $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ respectivamente. Se adicionan además diferentes cantidades del dopante (ferrocenilpropenonas) con el propósito de lograr concentraciones del dopante en la sílice de 1% y 2%. Para demostrar la incorporación del compuesto ferrocénico en la película delgada se obtuvo un espectro de absorción (espectro 45) a la película, en el cual se observa una inflexión en 425 nm, esta señal como se discutió anteriormente es típica para los compuestos que contienen un fragmento ferrocénico.



Espectro 45. Espectro de absorción de película delgada de ferrocenilpropenona

Sin embargo, como la banda del sílice interfiere en la señal de absorción del ferroceno se decidió estudiar el espectro de emisión de las películas, cabe mencionar que las técnicas de espectroscopia de absorción y fluorescencia son muy útiles para la detección de pequeñas cantidades de compuestos en una película delgada.^[16] En esta ocasión, no se observa ninguna banda de emisión en el espectro de la película delgada, quizá por la baja concentración que se tiene del compuesto o porque el compuesto no fluoresca en estado sólido. Para corroborar este hecho se tomó el espectro de emisión al compuesto puro en estado sólido y no se observó una banda de emisión, lo que refuerza la conclusión a que los compuestos ferrocénicos son fluorescentes únicamente en solución.

^[16] Gill, I. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3404.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron 3 ferrocenilsilanos 1,2 disustituidos de los cuales, los que poseen grupo trifenilsilano y tributilsilano no han sido informados en la literatura, con estos compuestos se prepararon 4 diferentes sales de amonio de compuestos ferrocénicos, de igual forma de los derivados trifenil y tributilsilano no se tiene conocimiento en la literatura sobre ellos.
2. Se incorporaron las 4 diferentes sales de amonio en una matriz de SiO₂ y se depositaron en una película delgada, con el propósito de que el dopante estuviera incorporado en éstas, se caracterizaron utilizando espectroscopias de IR, absorción y fluorescencia obteniendo resultados satisfactorios.
3. Se prepararon dos diferentes ferrocenilpropenonas tanto con un grupo electrodonador como con uno electroatractor, en ambos compuestos se estudiaron sus propiedades ópticas en solución, observando que ambos presentan la fluorescencia característica de este tipo de compuestos.
4. Aunque en la literatura se menciona que compuestos con la misma estructura que **5** y **6** no presentan fluorescencia, se encontró que ambos presentan esta propiedad, la cual se estudió variando concentración y tipo de disolvente, estos experimentos nos llevaron a considerar que las bandas de emisión pueden ser debidas a fenómenos de emisión y reabsorción de luz de forma intermolecular.
5. Se incorporaron las ferrocenilpropenonas en una matriz de SiO₂ para depositarlas en películas delgadas las cuales fueron caracterizadas y estas películas delgadas no presentan la emisión característica, debido probablemente, a la concentración que es crítica en este tipo de compuestos.