



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis de un derivado de ferroceno con posible actividad
fotoeléctrica.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

Sánchez Jiménez Lennin Daniel

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Cecilio Álvarez Toledano



Ciudad de México, 2021



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.

H. Jurado

Presidente: Cecilio Álvarez y Toledano

Vocal: Héctor García Ortega

Secretario: Miguel Ángel Zúñiga Perez

1er. Suplente: Juan Manuel German Acacio

2do. Suplente: Lucero González Sebastián

Este trabajo fue realizado en el laboratorio de química inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM

Asesor del tema

Dr. Cecilio Álvarez y Toledano

Supervisor técnico

M. en C. Saulo C. Rosales Amezcua

Sustentante

Lennin Daniel Sánchez Jiménez

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A los proyectos CONACYT 252020 y DGAPA-PAPIIT IN203120, por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto de investigación.

Al Instituto de Química por facilitar las instalaciones y los recursos necesarios para el pleno desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano por permitirme pertenecer a su grupo de investigación.

A H. Jurado por sus aportaciones en la mejora del presente trabajo.

Al Dr. Ricardo Ballinas Indili

Al M. en C. Saulo Cesar Rosales Amezcua.

Al personal técnico y administrativo del Instituto de Química: Q.F.B. Roció Patiño Maya, Dra. María del Carmen García González

A mis compañeros del laboratorio de Inorgánica 4 del Instituto de Química.

A mi familia por todo su apoyo durante toda mi vida y carrera universitaria

Índice de Contenido

Lista de abreviaturas y Simbologías.....	I
Compuestos sintetizados	III
Introducción.....	1
1. Antecedentes	2
1.1 Conductividad eléctrica.	2
1.2 Dopaje en semiconductores.	8
1.3 Diodos semiconductores	13
1.3.1 Fotodiodos.....	14
1.4 OPV's.....	19
1.4.1 Fundamentos de celdas OPV's.....	19
1.4.2 Arquitecturas Celdas OPV's.....	22
1.4.3 Diseño de donador de electrones y materiales aceptadores.....	27
1.5 Síntesis en microondas	34
1.5.1 Calentamiento dieléctrico por microondas.....	35
1.5.2 Conducción iónica	35
1.5.3 Propiedades dieléctricas	36
1.5.4 Beneficios de la síntesis por microondas	37
1.6 Ferroceno aplicado en OPV's.	38
1.7 Síntesis de materiales activos para OPV's.	44
1.8 Inonas.....	48
Objetivos	51
Hipótesis.....	52
Desarrollo Experimental	53
Síntesis de Inona.....	53
Espectroscopia de RMN- ¹ H del compuesto 1a	55
Espectroscopia de RMN- ¹³ C del compuesto 1a	56
Acoplamiento Suzuki Miyaura	57
Espectroscopia de RMN- ¹ H del compuesto 2a	59

Generación de grupo Enaminona.....	60
Espectroscopia de RMN- ¹ H del compuesto 2b	61
Voltamperometria Cíclica	63
Espectroscopia UV-vis	73
Conclusiones.....	75
Sección Experimental.....	76
Resumen Espectroscópico.....	79
Referencias	81

Lista de abreviaturas y Simbologías

A: Aceptor	Mw: Peso molecular por unidad de peso de polímero
BODIPYs: dipirrometano borondifluoruro	MPMO-PPV: poli[2-metoxi-5-(30,70-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenvinileno]
BC: Banda de conducción	MEH-PPV: poli[2-metoxi-5-(20etilhexiloxil)-1,4-fenilenvinileno]
BHJ: Unión de hetero bulto	OLED's: Diodo orgánico de emisión de luz.
BV: Banda de valencia	LUMO: Orbital molecular desocupado bajo
CCDs Dispositivo de carga acoplada	OPV: celda orgánica fotovoltaica
CH₃CN: Acetonitrilo.	PEDOT:PSS: poli(etilendioxitiofeno): poli (ácido estirenosulfónico)
Cp: Ciclopentadienilo	PPV: Polilp-fenilenvileno
D: Donante	PCBM: Éster metílico del ácido fenil-C61-butírico
D/A: Donante/Aceptor	P3AT: poli(3-hexiltiofeno)
d: Señal doble	PCDTBT: poli[N-90-heptadecanil-2,7-carbazolealt-5,5-(40,70-di-2-tienil-20,10,30-benzotiadiazol)]
EQE: Eficiencia Cuántica externa	R2R: Rollo a rollo
Fc: Ferroceno	RMN: Resonancia Magnética nuclear
GCE: Electrodo de carbono vítreo.	SSH: Modelo Su-Shrieffer-Heeger
HOMO: Orbital molecular ocupado alto	t: Señal triple
HFPTBA: Hexaflurofosfato de Tetrabutilamonio	TIC: Características de transferencia de carga intramolecular
ITO: Oxido de indio	VOC: Circuito de voltaje abierto.
IR: Espectroscopia infrarroja	
JSC: Densidad de corriente de cortocircuito	
m: Señal múltiple	
Mn: Peso molecular promedio	
Mi: Peso molecular del <i>i</i> -ésimo polímero	
NLO: Óptica no lineal	
Ni: Número de <i>i</i> -ésteres de polímeros	
s: Señal simple	

Simbología:

Ω : Ohmio

Å : Unidad de longitud Ångstrom

\mathfrak{D} : Dispersión

ϵ'' : Pérdida dieléctrica

ϵ' : Constante dieléctrica

(T): Energía cinética

tan δ : Tangente de pérdida en disolventes

hv: Energía fotón

E_b: Energía para romper enlace de un átomo

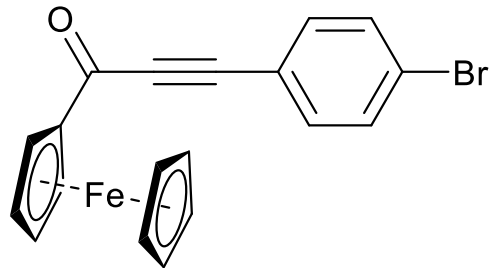
E_c: Ecuación

GHz: Gigahercio

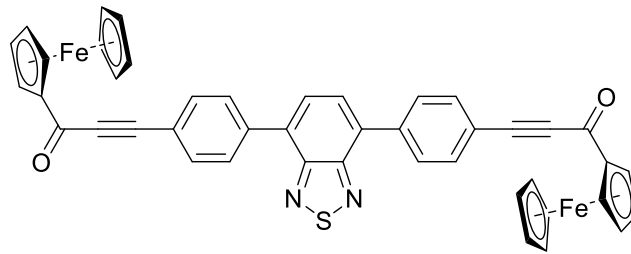
S/m: Siemens/metro

TW: Terawatt

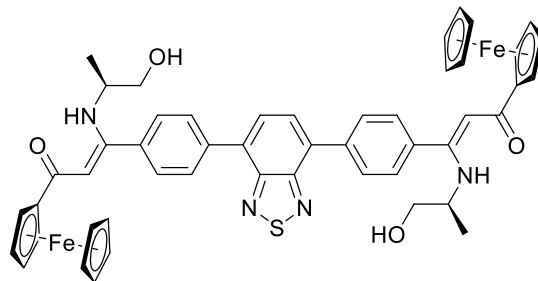
Compuestos sintetizados



Compuesto 1a



Compuesto 2a



Compuesto 2b

Introducción

El interés en los recursos de energía renovable ha ido ganando impulso en un esfuerzo por aliviar la demanda global de combustibles fósiles debido a su menor disponibilidad y a una mayor comprensión de los efectos del CO₂ y otros gases de efecto invernadero a largo plazo. Se predice que con la mayor demanda proveniente de países en desarrollo el consumo global de energía aumentará aproximadamente de 17 Terawatt (TW) (en 2010) a 27 TW en 2040. Los avances en la eficiencia y conservación de la energía pueden ayudar a mejorar la perspectiva global y reducir la demanda de combustibles fósiles; para esto se debe priorizar la necesidad de invertir en recursos energéticos alternativos con el fin de satisfacer las futuras necesidades mundiales de energía.¹

Los polímeros y oligómeros conjugados son materiales orgánicos con una elevada deslocalización de electrones π en su cadena principal, lo que origina que tengan propiedades electrónicas y ópticas inusuales, que aunadas a su bajo costo se pueden aprovechar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos cuya demanda ha crecido en la actualidad, ya que superan a los materiales inorgánicos o combustibles fósiles, además que no generan residuos tóxicos. La conjugación que exhiben dichos polímeros y oligómeros permite que presenten propiedades eléctricas semejantes a las de los materiales inorgánicos semiconductores tales como el Galio, Germanio y Silicio, con la ventaja además de poder ser moldeados y procesados para cubrir grandes superficies.²

En años recientes, la demanda de semiconductores orgánicos ha ido incrementando, ya que estos son importantes para el desarrollo y la construcción de materiales para aplicaciones optoelectrónicas. Esto ha provocado un gran interés en investigar y desarrollar nuevos compuestos basados en moléculas orgánicas con brechas energéticas bajas, de fácil obtención y con una buena procesabilidad, tales como el Ferroceno, que ha sido utilizado en gran escala para la fabricación de

celdas fotovoltaicas, razón por la cual en el presente trabajo se toma como núcleo base para generar un compuesto orgánico con una elevada deslocalización electrónica, que podría ser utilizado en “capa activa” para la fabricación de una celda organica fotovoltaica (OPV).

Antecedentes

1.1 Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica se define como la capacidad que presenta una sustancia o material de permitir el paso de electrones (flujo de cargas) a través de sí mismo. Dicha capacidad depende directamente factores físicos como la temperatura y la estructura atómica del material. El símbolo para representar la conductividad es la letra griega sigma (σ) y su unidad de medición es el siemens por metro (S/m); En materiales dependiendo de la facilidad para conducir corriente, se dividen en conductores, aislantes y semiconductores (**figura 1**).

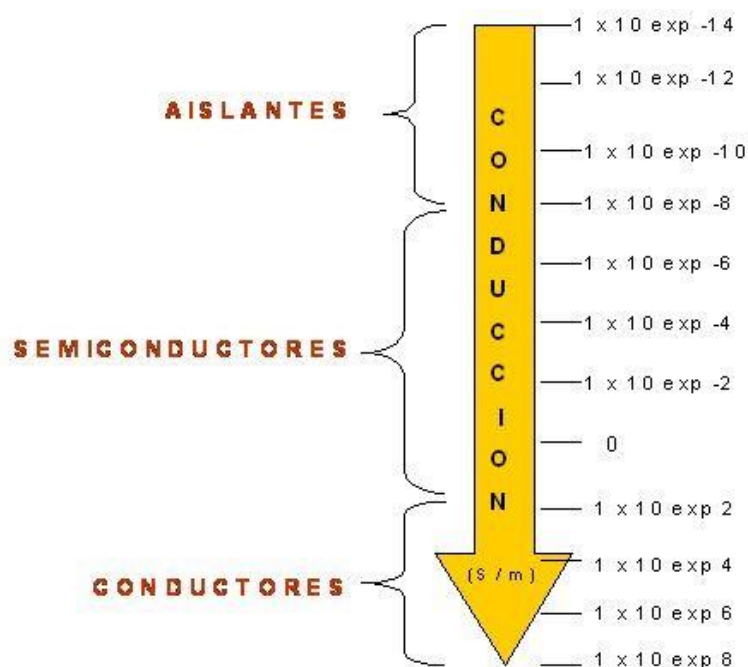


Figura 1. Valores de conductividad para diferentes materiales.

La conducción eléctrica depende de la concentración de carga (electrones y huecos) así como de la facilidad con la que un portador de carga se mueve dentro de un material (movilidad). Los polímeros se comportan tradicionalmente como materiales aislantes con un valor de conductividad eléctrica por debajo de 1×10^{-10} S/m, esto debido a su baja concentración de portadores de carga.³

En la estructura atómica existen niveles de energía individuales asociados con cada electrón en una órbita, mientras más distante se encuentre el electrón del núcleo, mayor es el estado de energía. El flujo de corriente eléctrica proviene del movimiento de estos electrones a través de estados discretos de energía, las cuales se conocen como bandas (**figura 2**).

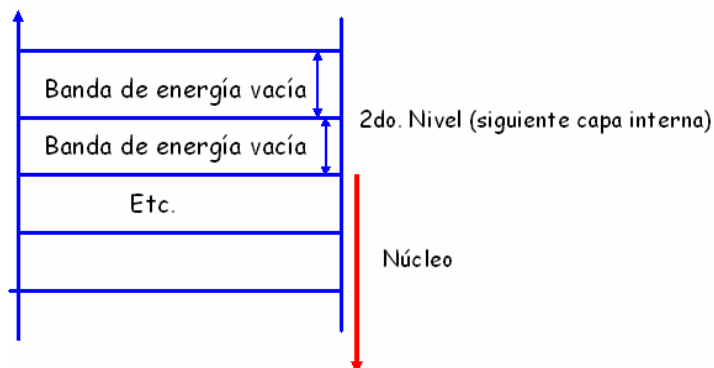


Figura 2. Niveles de energía en un átomo.

Orbitales Moleculares

Los orbitales moleculares son la región del espacio donde se encuentran las funciones de onda que describen la densidad electrónica de las moléculas. Estos son usados para representar las regiones donde es probable que se encuentre un electrón en una molécula además de dar información sobre la configuración electrónica de estas. Los orbitales moleculares se forman cuando los orbitales atómicos interactúan al tener la simetría correcta para formarlos.

Los tipos de orbital que se pueden obtener son: de enlace, anti-enlace y no-enlazantes y el tipo de interacción dependerá de la superposición de las ondas y estará condicionada a que la simetría sea la correcta para poder formar o no una interacción de enlace.

Existen dos orbitales moleculares de alta energía, los cuales son de vital importancia con los acrónimos HOMO Y LUMO.

El orbital HOMO por sus siglas en inglés (Highest Occupied Molecular Orbital), como su nombre lo indica, es el orbital molecular ocupado más alto, es decir, el orbital molecular de menor energía que al estar en estado basal contiene electrones. Este orbital está estrechamente relacionado con la banda de valencia en semiconductores.

Por su parte el orbital LUMO por sus siglas en inglés (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) corresponde al orbital molecular desocupado más bajo, en otras palabras, es el orbital molecular de mayor energía sin electrones en una molécula en su estado basal. En semiconductores este orbital molecular está en un nivel energético muy cercano a la banda de conducción.

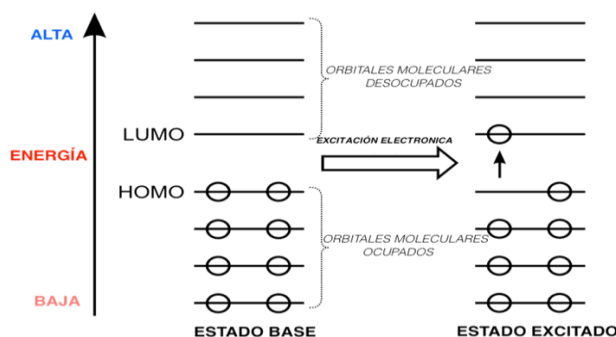


Figura 3. Diagrama de orbitales moleculares HOMO Y LUMO

La banda de valencia (HOMO) alberga a los electrones cuyos niveles de energía se encuentran en los estados energéticos de mínima energía o basales. La banda de conducción (LUMO), presenta niveles de alta energía que se encuentran

vacíos. Sin embargo, los electrones pueden ser excitados y pasar a estos niveles energéticos lo cual da lugar a las propiedades de conductividad. Estas bandas se encuentran separadas por una región de energías prohibidas denominadas brecha energética.⁴

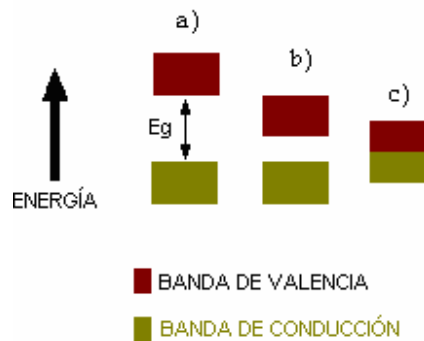


Figura 4. Representación bandas de valencia y de conducción: a) Aislantes, b) Semiconductores y c) Conductores.

Para que un material sea buen conductor debe haber poca o nula separación entre la Banda de Conducción (BC) y la banda de valencia (BV), de manera que los electrones puedan moverse indistintamente entre ambas. Cuando la separación entre bandas es grande el material se comportará como un aislante. En ocasiones, la separación entre bandas permite la promoción de solo algunos electrones entre las mismas, en estos casos el material se comportará como un semiconductor (**figura 5**).⁵

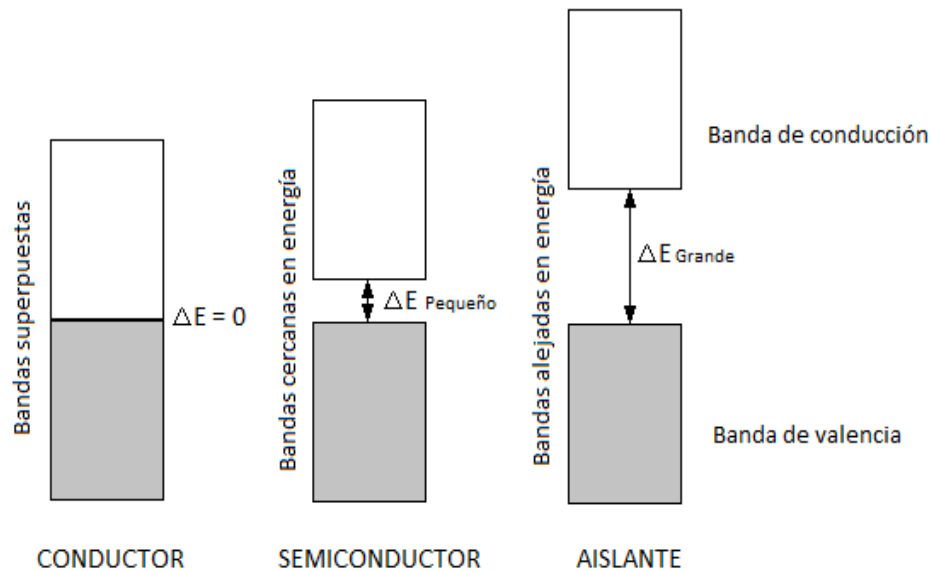


Figura 5. Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

En el caso de un material conductor, la separación entre la banda de valencia y de conducción es de magnitud "cero", por su parte en los materiales aislantes o semiconductores, las características de las bandas son similares, en ambos casos todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones y la banda de conducción se encuentra vacía, lo que causa un espacio entre bandas. La diferencia entre los dos tipos de estructuras se encuentra en el valor de la magnitud del espacio entre las bandas, para los materiales aislantes el espacio es grande, de tal modo que los electrones de valencia no se pueden mover y por ende no conducen la corriente. En los materiales semiconductores el espacio es ligeramente más pequeño comparado con los materiales aislantes, favoreciendo la migración de los electrones en la banda de valencia hacia la banda de conducción.

Conductor Bandgap < 1 ev		Semiconductor Bandgap (1 >X < 3) ev		Aislante Bandgap > 3 ev	
Compuesto	Band gap (eV) 300K	Compuesto	Band gap (eV) 300K	Compuesto	Band gap (eV) 300K
Antimoniuro de indio InSb	0.17	Silicio Si	1.11	Óxido de zinc ZnO	3.37
Seleniuro de plomo (II) PbSe	0.27	Arseniuro de galio GaAs	1.43	Nitruro de galio GaN	3.4
Teleluro de plomo (II) PbTe	0.29	Telururo de cadmio CdTe	1.49	Sulfuro de zinc ZnS	3.6
Arseniuro de indio InAs	0.36	Antimoniuro de aluminio AlSb	1.6	Diamante C	5.5
Sulfuro de plomo (II) PbS	0.37	Seleniuro de cadmio CdSe	1.73	Nitruro de aluminio AlN	6.3
Germanio Ge	0.66	Óxido de cobre (I) Cu ₂ O	2.17		
Antimoniuro de galio GaSb	0.7	Fosfuro de galio GaP	2.26		
Nitruro de indio InN	0.7	Sulfuro de cadmio CdS	2.42		
		Carburo de silicio SiC	2.86		

Figura 6. Valor de “Bandgap” en materiales Conductores, semiconductores y aislantes.

1.2 Dopaje en semiconductores.

Los polímeros generalmente presentan características de materiales aislantes, ya que presentan una banda de valencia llena y una de conducción vacía, separadas por una diferencia energética grande⁶.

Shirakawa, Heeger y MacDiarmid demostraron que, tal y como ocurre con los materiales semiconductores inorgánicos, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifiquen sus propiedades físicas y químicas. Un ejemplo de este efecto se presentó cuando aumentaron la conductividad del poliacetileno ($\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) hasta siete órdenes de magnitud con respecto al material sin dopar, al oxidar láminas del polímero con vapores de I_2 , Br_2 o Cl_2 .⁷

Para que un polímero pueda presentar la capacidad de conducir electricidad, este debe presentar ciertas características. Debe contar con un sistema de enlaces sencillos y dobles alternados ($\text{sp}^3\text{-sp}^2$), es decir un esqueleto π -conjugado. Se pueden adicionar (por reducción) o remover (por oxidación) electrones para que al aplicar un potencial eléctrico los electrones de los enlaces π se puedan mover a lo largo de la cadena polimérica.⁸

La conductividad eléctrica en los semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo, tienen algunas características que los hacen especialmente útiles. Los semiconductores se pueden dividir en dos categorías: los semiconductores intrínsecos, los cuales son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro y los semiconductores extrínsecos, cuyas características eléctricas se encuentran determinadas por impurezas⁹.

Un material aislante en estado sólido se puede transformar en un material semiconductor agregando “impurezas” a su estructura, a este proceso se le conoce como dopaje, el material dopante debe de tener un número mayor o menor de electrones de valencia en comparación con su matriz.⁹ Cuando el material aislante es dopado con otro material que posea la característica de un mayor número de electrones de valencia, se obtiene un semiconductor tipo-*n* en donde la corriente eléctrica se transporta por cargas negativas debido a que los electrones no apareados se pueden mover libremente⁹ (**figura 7**).

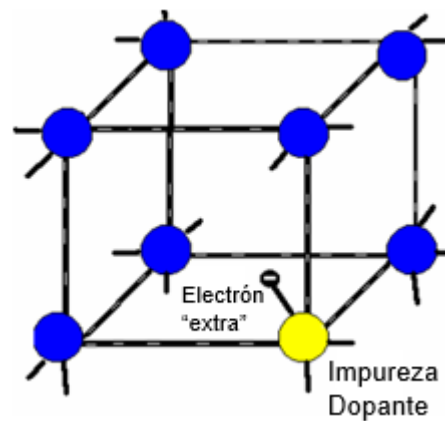


Figura 7. Semiconductor tipo “n”

Así mismo cuando se dopa con un material que posea átomos con un número menor de electrones de valencia, se obtiene un semiconductor tipo-*p* donde la corriente se genera por huecos con cargas positivas (**figura 8**). En este caso, los electrones vecinos son atraídos por el potencial positivo (hueco), en donde los electrones cercanos a ellos se mueven y llenan los espacios vacíos de tal modo que cada vez que los electrones se mueven en un sentido se generan huecos en el sentido opuesto.⁹

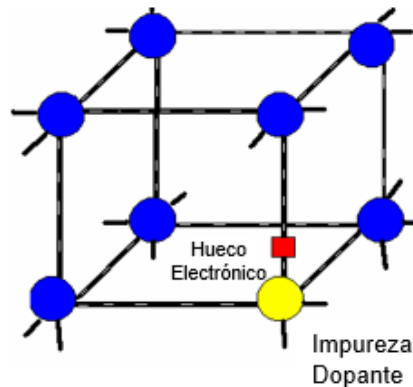


Figura 8. Semiconductor tipo “p”

Este modelo de semiconductores de tipo p y n describe de forma apropiada las propiedades eléctricas de los semiconductores inorgánicos tradicionales como son Silicio, Galio y Arsénico en donde el dopaje solamente perturba la densidad de cargas, pero no modifica la estructura del material. En el caso de los polímeros y oligómeros conjugados las propiedades eléctricas no se pueden describir con este modelo ya que el dopaje o así mismo la excitación con un voltaje o fotones de alta energía produce una redistribución de la carga aunado a una modificación en la estructura química. Para explicar estos conceptos, se necesita tomar en cuenta un modelo teórico denominado SSH(Su-Shrieffer-Heeger).¹⁰

De acuerdo con esta teoría, los polímeros conjugados se dividen en dos categorías. Los polímeros conjugados como el *trans*-poli(acetileno), estos se definen como materiales con estado electrónico fundamental degenerado, es decir, su estructura se puede representar en dos formas energéticamente equivalentes *A* y *B* (**figura 9**).

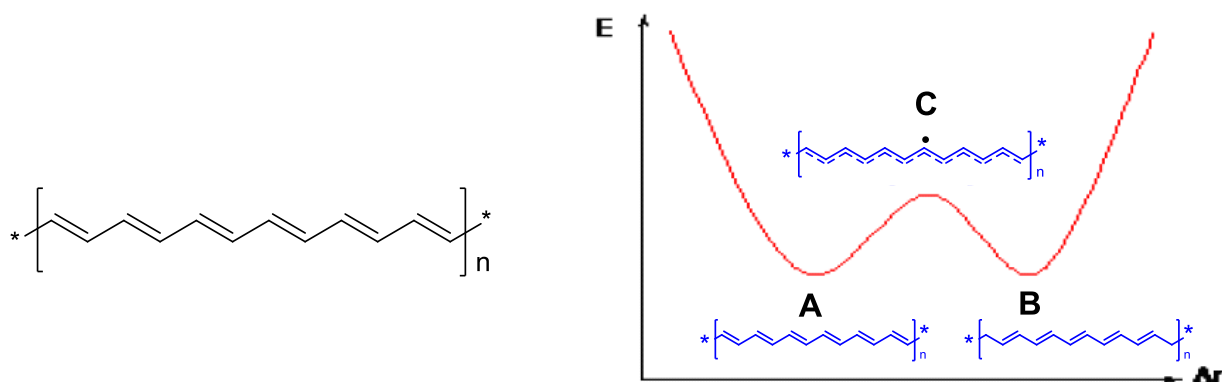


Figura 9. Gráfica de energía potencial E (A y B) y solitón (C) del *trans*-poli(acetileno).

El máximo energético entre estas dos formas corresponde a una conformación en donde todos los enlaces presentan la misma longitud ($\Delta r=0$). Esta corresponde al estado excitado con estructura intermedia entre A y B llamada solitón (C en la **figura 9**), en este caso, la densidad del espín no está localizada en un sólo átomo de carbono, sino deslocalizada en toda la cadena. Ya que el solitón representa un punto intermedio entre A y B no sólo en términos de distancias de enlace entre los átomos de carbono sino también en cuanto a las cargas (este es neutro).

Por otra parte, polímeros como el poli(pirrol), poli(tiofeno), poli(*p*-fenilenvinilideno), poli(*p*-fenilenvinileno) entre otros se denominan polímeros con estados electrónicos basales no-degenerados. En estos polímeros, la barrera energética, que corresponde al máximo para pasar de la forma A a su forma B , es un estado excitado con carga denominado polarón o bipolarón (**figura 10**) dependiendo que tenga una o dos cargas (ya sea positiva o negativa).¹¹

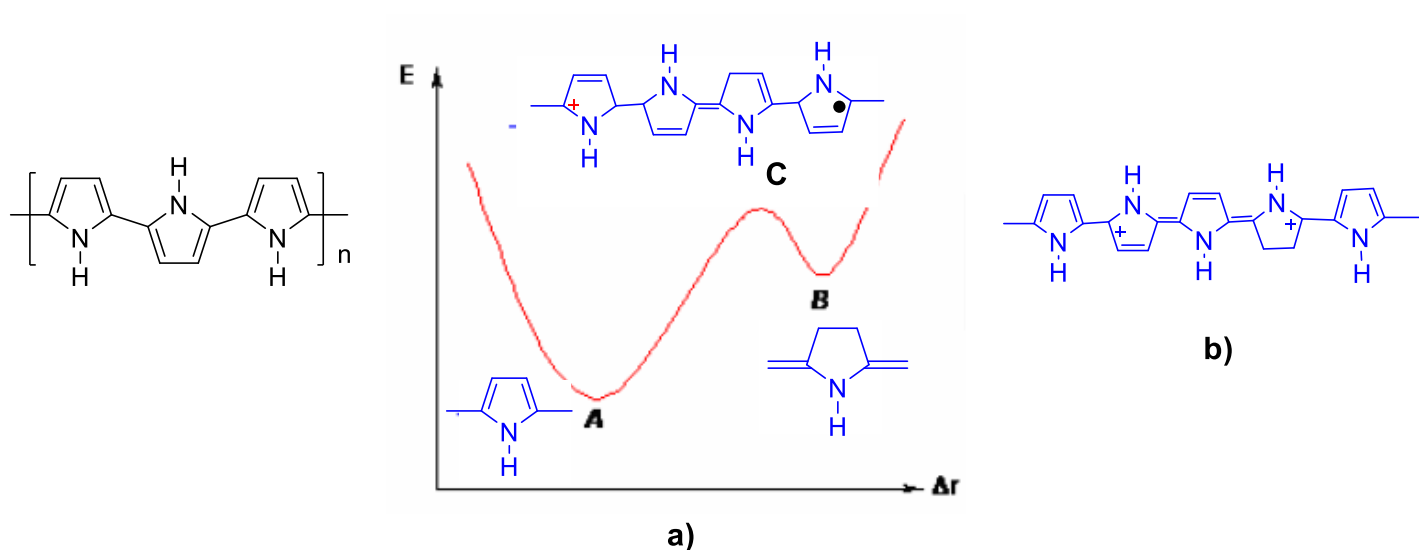


Figura 10. Gráfica de energía potencial a) Polaron, b) Bipolarón en el poli(pirrol).

En polímeros altamente ordenados y con estados fundamentales no-degenerados, pueden observarse especies excitadas neutras formadas por la recombinación de electrones y huecos a través de interacciones coulómbicas.

Tales especies se denominan “excitones” (**figura 11**) directamente responsables del fenómeno de electroluminiscencia en materiales orgánicos. Los excitones pueden clasificarse como “singuletes”, cuando los espines de los electrones en la molécula son opuestos ($s = +1/2 - 1/2 = 0$: estado no-magnético), o como “tripletes”, cuando los espines son paralelos ($s = +1/2 + 1/2 = 1$: estado paramagnético).

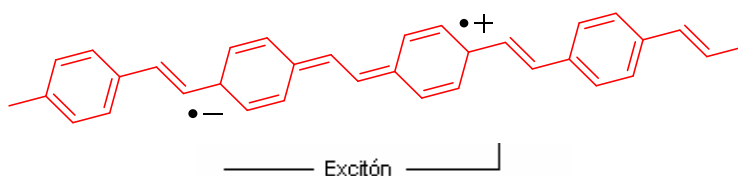


Figura 11. Esquema de un excitón para el caso del poli(fenilen-vinilideno).

Finalmente, la conductividad eléctrica en polímeros conjugados se debe a que la excitación no solo afecta la densidad de carga sino también la estructura de la molécula. La formación de los estados excitados de solitones, polarones, bipolarones o excitones implica que existe uno (solitón y excitón), dos (bipolarones) o tres (polarones) niveles energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción o brecha energética los cuales son óptimamente accesibles. Esto permite que se presenten transiciones electrónicas de la BV hacia estos niveles o hacia la BC produciendo nuevas bandas de absorción. A este fenómeno por ejemplo se puede atribuir la aparición de bandas excitónicas en los espectros UV-Vis o de fluorescencia de moléculas conjugadas altamente ordenadas.

1.3 Diodos semiconductores

Un diodo semiconductor en polarización directa o de conducción se construye a partir de la combinación de materiales semiconductores tipo-p y tipo-n (unión p-n), en donde la terminal positiva es el tipo-p y la terminal negativa el tipo-n, este sistema se conecta a una fuente de voltaje, ahí, los electrones son atraídos al potencial positivo y los huecos fluyen en sentido opuesto hacia el potencial negativo.¹²

Así también, los electrones y los huecos en la región de la unión se combinan, dando por resultado una falta de portadores en la región cercana a la unión, a esta unión de iones positivos y negativos se le llama región de agotamiento, debido al agotamiento de portadores en esta región. (figura 12)

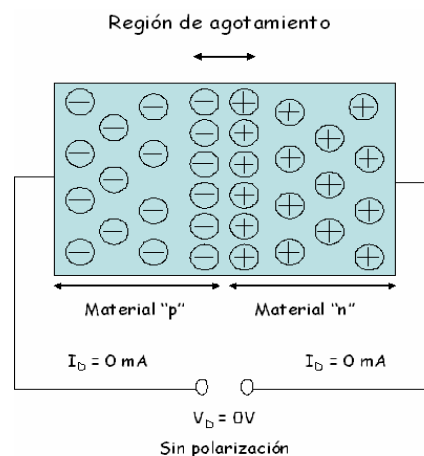


Figura 12. Unión *p-n* sin polarización.

Comúnmente un diodo semiconductor no satisface la ley de Ohm, puesto que la intensidad de corriente aumenta exponencialmente en función del voltaje que es aplicado, es decir, las fuerzas eléctricas presentes se deben vencer para que el proceso de flujo de corriente se lleve a cabo.

Actualmente existen diferentes tipos de diodos semiconductores, los cuales permiten una amplia variedad de aplicaciones en las que destacan su uso como lectores de discos ópticos digitales, detectores de proximidad, detectores de calor, detectores de humo, turbidímetros, instrumentación analítica, detectores de lluvia para automóviles, sistemas de comunicación por fibra óptica y opto acopladores de alta velocidad entre otras aplicaciones.¹³

Estos materiales se conectan en un circuito y dependiendo del arreglo será su utilidad. Por ejemplo, en un circuito de alarma (detector de proximidad) se establece un haz de luz de tal manera, que esa luz cae sobre un fotodiodo conectado a una corriente inversa. Si se produce una obstrucción en la fuente de luz, la corriente inversa en el fotodiodo desciende a un nivel de corriente oscura. Dicho circuito está diseñado de manera que cuando la corriente inversa desciende, emite una alarma es decir cuando una persona u objeto interrumpe la señal, el haz de luz se rompe y activa la alarma.

1.3.1 Fotodiodos

El fotodiodo es un diodo semiconductor, construido con una unión PN, como muchos otros diodos que se utilizan en diversas aplicaciones; pero en este caso el semiconductor está expuesto a la luz a través de una ventana transparente, a veces en forma de lente que, por su diseño y construcción, será especialmente sensible a la incidencia de la luz visible o infrarroja.

Todos los semiconductores son sensibles a la luz, aunque en el caso de los fotodiodos, su diseño y construcción están orientados a lograr que esta sensibilidad sea máxima. Se ha optimizado el proceso y forma de fabricación de modo que la influencia luminosa sobre su conducción sea la máxima posible. Esto se logra, por ejemplo, con fotodiodos de silicio que funcionan dentro del espectro

electromagnético visible y con fotodiodos de germanio que caen dentro del rango de IR.

Los diodos tienen un sentido “normal” de circulación de corriente, que es cuando se encuentran en polarización directa. El diodo deja pasar la corriente eléctrica y prácticamente no lo permite en sentido inverso. En el fotodiodo la corriente que más nos interesa (y que varía con los cambios de la luz) es la que circula en sentido inverso. Es decir, para su funcionamiento el fotodiodo es polarizado de manera inversa y se producirá un aumento de la circulación de corriente cuando el diodo es excitado por la luz.

El efecto fundamental bajo el cual opera un fotodiodo es la generación de pares electrón-hueco debido a la energía luminosa. Este hecho es el que lo hace diferente del diodo rectificador en el que solamente existe generación térmica de portadores de carga. La generación luminosa, tiene una mayor incidencia en los portadores minoritarios, que son los responsables de que el diodo conduzca ligeramente en sentido inverso.¹⁴

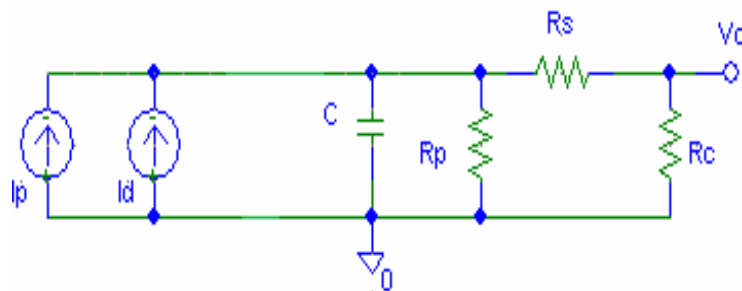


Figura 13. Esquema Circuito de un fotodiodo.

En esencia, el circuito de un fotodiodo es muy similar al de una celda fotovoltaica; con la diferencia de que al primero se le han añadido corrientes de fuga y ruido. El voltaje de salida está dado por la relación que se especifica a continuación:

$$V_o = \frac{(I_p + I_d) - R_c - R_p}{R_c + R_p + R_s}$$

y las fuentes de corriente inversa son:

$$I_p = \alpha q \Phi A$$

$$I_d = I_o * \exp\left(\frac{q * V}{k * T}\right) - 1$$

Donde:

- | | | | |
|----------|---|-----|---------------------------------|
| α | es el rendimiento cuántico del detector | q | es la carga del electrón |
| Φ | es la densidad de flujo incidente | A | es el área del detector |
| I_o | es la corriente de saturación inversa | V | es la tensión aplicada al diodo |
| k | es la constante de Boltzmann | T | es la temperatura absoluta |

Para saber que tan eficiente es un fotodiodo se requiere abordar el concepto de rendimiento cuántico, el cual es una cantidad definida para un dispositivo fotosensible, como el porcentaje de fotones que chocan con la superficie foto reactiva que producirá un par electrón-hueco. Por ejemplo, la película fotográfica tiene típicamente una eficiencia cuántica de menos del 10%, mientras los CCDs pueden tener eficiencias del orden de 90% en algunas longitudes de onda. Es una medida precisa de la sensibilidad del dispositivo y a menudo se mide sobre un intervalo de diferentes longitudes de onda para caracterizar la eficiencia del dispositivo en cada energía.

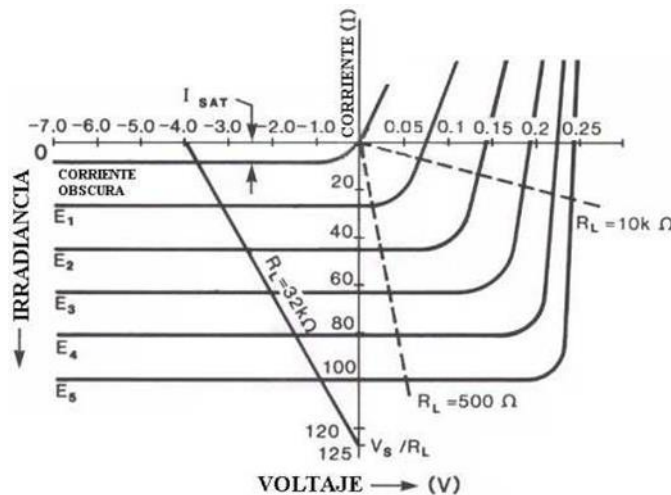


Figura 14. Curvas características de un fotodiodo.

Existen tres formatos clásicos de operación con un fotodiodo, el primero es el circuito abierto o en modo fotovoltaico, este se encuentra directamente conectado a una impedancia de carga sin usar una fuente de voltaje adicional. Entonces el potencial sobre el fotodiodo solamente está dado por la generación de corriente en el fotodiodo. El resultado es un incremento del campo eléctrico que produce un foto voltaje (V_P) a través del dispositivo que aumenta con el flujo de fotones recibido.

Como en el caso de los generadores, el valor de potencia consumida es negativo, lo que hace que el fotodiodo se comporte en esta configuración como una fopopila, que suministra potencia a partir de la luz recibida. No es usual encontrar un fotodiodo trabajando de esta forma, pero este comportamiento básico se emplea, con algunas modificaciones principalmente en cuanto a su extensión y a la optimización de la eficiencia cuántica, en las celdas solares o fotovoltaicas.

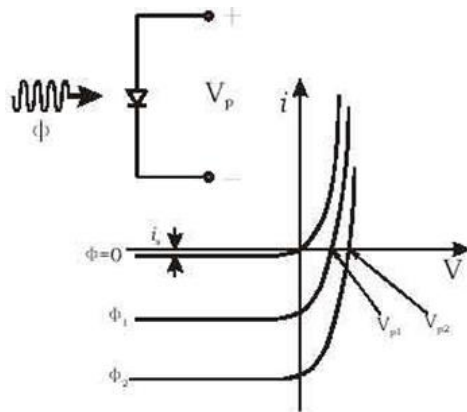


Figura 15. Esquema de fotodiodo en modo de circuito abierto.¹⁴

El segundo arreglo de fotodiodo opera en modo de cortocircuito ($V=0$) presenta un esquema básico como el de la **figura 16**. En este caso, la corriente por el circuito es simplemente la fotocorriente i_p .

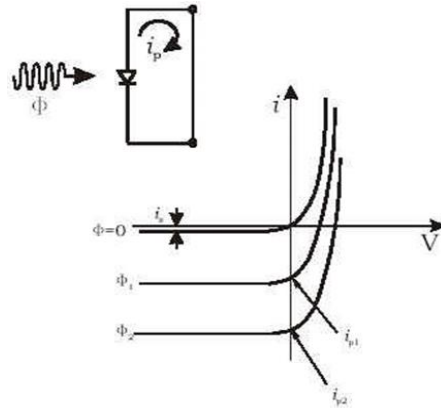


Figura 16. Esquema de fotodiodo operando en modo de cortocircuito.¹⁴

Finalmente, el fotodiodo puede conectarse en polarización inversa, con lo que funciona en su régimen típico, el fotoconductor, tal y como aparece en la **figura 17**.

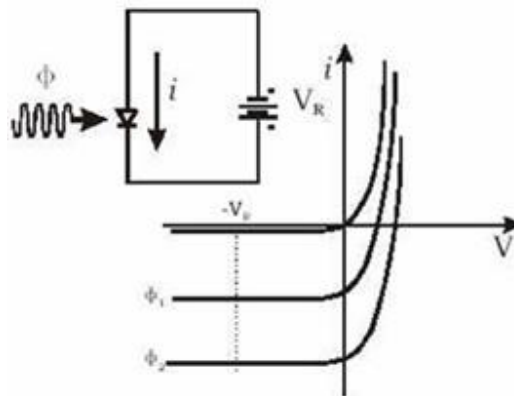


Figura 17. Esquema fotodiodo en modo foto conductor.¹⁴

El comportamiento del fotodiodo en inversa se ve claramente influenciado por la incidencia de luz y la generación de portadores que provoca un aumento sustancial de portadores minoritarios, lo que se traduce en un aumento de la corriente de fuga en inversa.

1.4 OPV's.

Como se menciona en el capítulo anterior, un fotodiodo puede conectarse de forma tal que se cree una celda fotovoltaica, sin embargo, para la construcción de celdas orgánicas fotovoltaicas (OPV's) se tienen que considerar los materiales a utilizar, así como los fenómenos físicos que estos semiconductores orgánicos presentan.

El efecto fotovoltaico fue descubierto en **1839** por Edmundo Becquerel, un físico francés que experimentaba con celdas electrolíticas y que notó que ciertos materiales producen una pequeña cantidad de corriente eléctrica cuando eran expuestos a la luz solar. No fue sino hasta **1905** cuando Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico, el cual sienta las bases teóricas para poder explicar el efecto fotovoltaico.

Las OPV'S han tomado relevancia debido a la necesidad de generar nuevas tecnologías para el aprovechamiento de energía y la optimización y reducción de costos en la implementación de energías alternas tales como la energía solar. Las OPV'S por sus siglas en inglés, son dispositivos Orgánicos fotovoltaicos, estos presentan una ventaja frente a su contraparte inorgánica debido a la economía de sus síntesis.

1.4.1 Fundamentos de celdas OPV'S

Las celdas OPV's presentan su actividad debido a efectos físicos los cuales son conocidos como efecto fotoeléctrico y fotovoltaico, estos permiten hacer una descripción sobre el mecanismo de actividad que presentan las diversas moléculas sintetizadas con el fin de aplicarse en dispositivos fotoeléctricos tales como celdas solares.

El efecto fotoeléctrico se da principalmente cuando fotones de baja energía inciden en un material. El fotón incidente cede toda su energía al electrón que se encuentra en la capa más superficial del átomo (capa de valencia), la energía del fotón se gasta en romper el enlace con su átomo y en adquirir energía cinética, por lo que este efecto solo se produce si el fotón incidente tiene la suficiente energía para vencer la energía de enlace. La energía cinética (T) del electrón está dada por la

energía del fotón ($h\nu$) menos la energía necesaria para romper el enlace con el átomo (E_b).

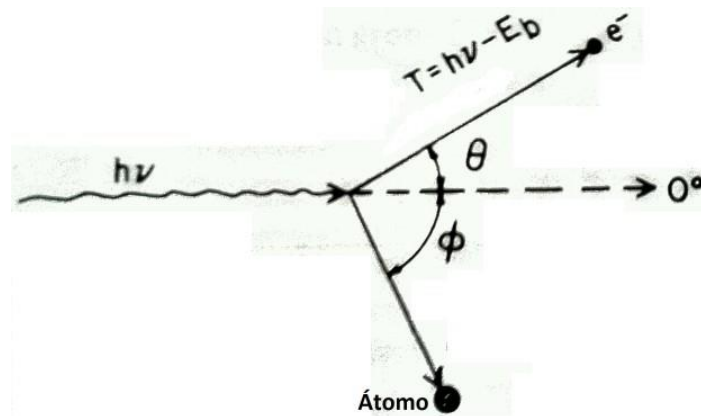


Figura 18. Fotón incidiendo sobre un electrón provoca el efecto fotoeléctrico.¹⁴

A diferencia del efecto fotovoltaico, en el efecto fotoeléctrico los electrones excitados (debido a la energía transferida por los fotones) son eyectados a la atmósfera o bien se relajan para regresar a su estado basal mientras que en el efecto fotovoltaico el electrón excitado y el hueco, dejado en el estado basal, son recolectados en electrodos para poder aprovecharlos como energía eléctrica. (**figura 19**)

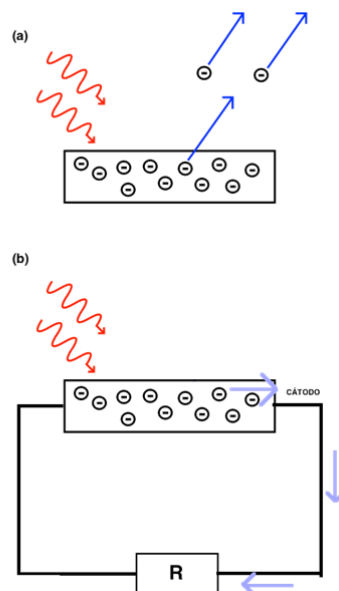


Figura 19. (a) Efecto fotoeléctrico; (b) Efecto fotovoltaico.¹⁴

El efecto fotovoltaico se compone de 4 etapas, la primera etapa se conoce como absorción lumínica; este proceso se caracteriza por la absorción en materiales semiconductores, la energía de los fotones incidentes es absorbida por los electrones y esta dependerá de la brecha energética del material y su coeficiente de extinción.

La generación de carga ocurre cuando la energía del fotón es absorbida, en este proceso el electrón pasa de un estado basal a uno excitado, formando así un portador libre. En los semiconductores orgánicos, el electrón se relaja ligeramente y forma un excitón, que es el electrón y el hueco que dejó en su estado base, ligados mediante interacción coulombiana. El excitón debe disociarse para formar los portadores libres de carga, lo cual sucede en la interfaz entre materiales con distinta afinidad electrónica.

El transporte de carga se da cuando el electrón y el hueco se mueven a través de los materiales con distintas afinidades electrónicas (los materiales donador y aceptor de la capa activa) y finalmente, las cargas son depositadas desde el semiconductor al ánodo o cátodo según corresponda el arreglo de la celda.

1.4.2 Arquitecturas Celdas OPV's

Los dispositivos OPV convierten la energía solar en energía eléctrica. Un dispositivo OPV típico consiste en uno o varios materiales fotoactivos intercalados entre dos electrodos.

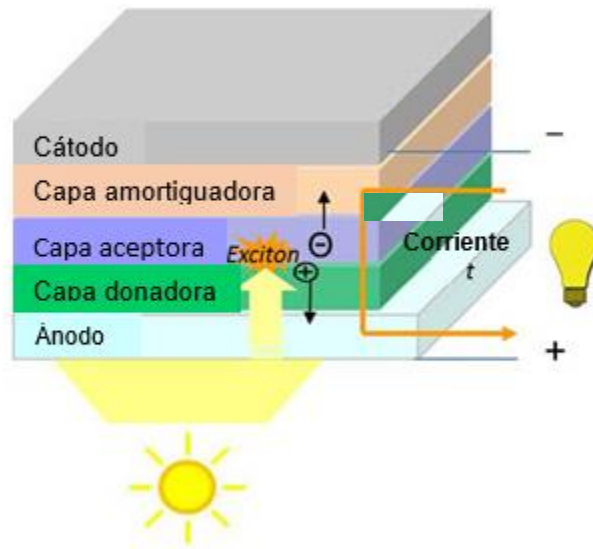


Figura 20. Estructura de un dispositivo fotovoltaico orgánico de dos capas.²²

Debido a que los materiales orgánicos tienden a requerir energía para disociarse en excitones, el uso de arquitecturas de monocapa ha sido relativamente infructuosas, en estos dispositivos la eficiencia que ofrecen es del orden de 0.1% o menos. El trabajo de Tang en **1979** introdujo el concepto de una capa activa de dos componentes donante/aceptor para celdas orgánicas fotovoltaicas que dependía de capas conformadas por pequeñas moléculas evaporadas térmicamente.¹⁵⁻¹⁶

Las estructuras bicapa estaban principalmente limitadas por la longitud de difusión del excitón, y solo los excitones generados cerca la interfaz donante/aceptor soportan lo suficiente como para disociarse en esta interfaz.¹⁷

El desarrollo de otras arquitecturas de tipo donante/aceptor con mayor material donante o áreas interfaciales del aceptor son conocidas como arquitectura de tipo *Bulk Hetero Junction* (BHJ), informada por primera vez con un aceptor de

fullereno en 1995, y que se considera de lo más avanzado en morfología de capa activa hasta el día de hoy.¹⁸

La **figura 20** proporciona ilustraciones esquemáticas de las tres arquitecturas más comunes de dispositivos OPV, incluidos BHJ estándar, BHJ invertido y Geometría en tándem.

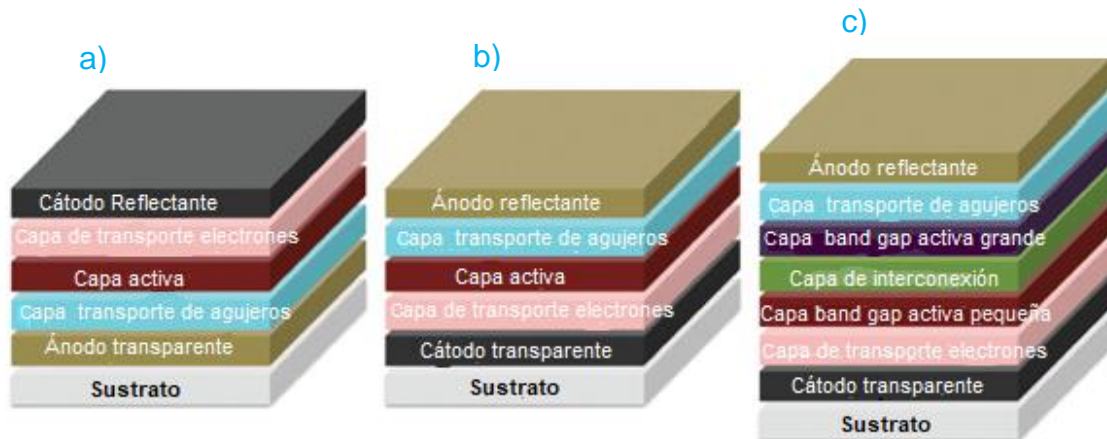


Figura 21. Arquitecturas comunes de celda OPV a) BHJ estándar b) BHJ invertido c) Geometría en tándem.⁵⁴

En una celda solar típica de tipo BHJ¹⁹, la capa activa se intercala entre un ánodo y un cátodo, como se describe en la **figura 21 a**. Con arquitecturas estándar, los huecos se transportan al ánodo y los electrones son transportados al cátodo. El ánodo en este caso típicamente consiste en un sustrato que está recubierto con un electrodo conductor transparente de alta función de trabajo, y modificado con una capa de bloqueo de electrones selectivo entre el electrodo y la capa activa.

El material más comúnmente usado en el campo OPV son sustratos de vidrio modificado con 40 nm de espesor los cuales son dopados con estaño, óxido de indio (ITO) sobre PEDOT:PSS [poli(etilendioxitiofeno): poli (ácido estirenosulfónico)] en su capa interfacial.

Estos materiales son favorables debido a su gran transparencia óptica y buen transporte de carga, baja función de trabajo y alta reflectividad, pero la baja función de trabajo le otorga propiedades altamente reductoras y puede reaccionar con polímeros, o con moléculas de agua u oxígeno en el sistema, lo que resulta en una adicional vía de degradación.

La arquitectura BHJ invertida fue desarrollada para ayudar a aliviar degradación del dispositivo a través del uso de diferentes electrodos y encapsulación. Esto elimina efectivamente la necesidad de una función de trabajo bajo, mientras que simultáneamente retira el PEDOT:PSS de la superficie ITO, que se ha demostrado que introduce degradación tanto química como morfológica en la interfaz de ITO debido a su naturaleza ácida.²⁰

La clave del desarrollo de arquitecturas alternativas radica en la capacidad de ajuste de la función trabajo del ITO basada en modificaciones entre capas. En la estructura de ITO invertido generalmente está recubierto con un material con función de trabajo baja, como ZnO u otros óxidos de metales de transición, en orden para reducir su función de trabajo y hacerla aplicable como cátodo. El ánodo generalmente consiste en un metal estable, como Ag o Au funcionalizado con una capa intermedia de óxido de metal de transición, como V_2O_5 o MoO_3 , ambos de los cuales exhiben mejor estabilidad a la oxidación. Además de esta estabilidad mejorada, la arquitectura invertida es generalmente más compatible con procesamiento de alto rendimiento y proporciona una mejor flexibilidad para el desarrollo de arquitecturas en tándem.

Se han desarrollado arquitecturas en tándem para abordar dos problemas específicos asociados con OPV's. El primero es con respecto a los límites en el espesor de la capa activa que no permiten que se absorba una cantidad máxima de insolación solar, y que se imponen debido a la carga relativamente baja asociadas con los componentes de la capa activa.

El segundo se refiere a cómo absorben luz los materiales de la capa activa, en este caso cualquier luz no absorbida dentro de la banda prohibida del material orgánico se transmitirá a través de la celda. Las arquitecturas en tándem consisten en al menos dos capas activas independientes apiladas encima una de otra, donde se absorbe fotones de alta energía en una zona y transmite a través de los fotones de baja energía que luego pueden ser absorbidos en otra capa. Cada capa activa independiente está separada de las otras por una capa de interconexión que permite huecos de una subcapa para recombinarse con electrones de otra.

En general, la estructura en tándem es capaz de absorber más luz porque cada capa puede tener espectros de absorción complementarios, mientras mantiene capas activas relativamente delgadas, y por lo tanto no está limitada por el grosor de la capa activa.

Es deseable que, para cada capa activa independiente, en una celda solar tándem, entregue corrientes similares para maximizar la eficiencia de estos dispositivos. Se ha planteado la hipótesis de que las arquitecturas en tándem deberían ser capaz de producir al menos un 30% más de energía que sus contrapartes de unión única o BHJ. La eficiencia de las células solares orgánicas en tándem ha alcanzado un 12% de referencia, según lo producido por Heliatek, y se espera que supere el 15% de eficiencia en el futuro cercano.²¹

Para ejemplificar el funcionamiento de estas arquitecturas se tiene el caso de una OPV bicapa, en esta la luz solar se absorbe en las capas fotoactivas compuestas de materiales orgánicos semiconductores donantes y aceptores para generar fotocorrientes. El material donante (D) dona electrones y transporta principalmente huecos y el material aceptor (A) retira y transporta electrones.

Como se muestra en la **figura 22**, esos materiales fotoactivos recogen fotones de la luz solar para formar excitones, en los cuales los electrones se excitan desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (absorción de luz). Debido al gradiente de concentración, los excitones se difunden a la interfaz donante/aceptor (difusión de excitones) separándose en “huecos libres” (portadores de carga positiva) y electrones (portadores de carga negativa). Esto genera una energía fotovoltaica entre los huecos y electrones hacia los electrodos correspondientes siguiendo la fase del donante o del receptor (extracción de carga).

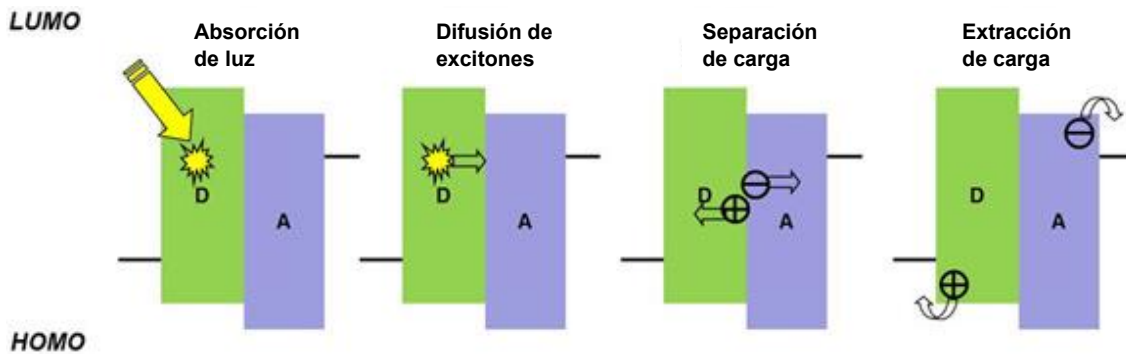


Figura 22. Mecanismo funcional de una bicapa orgánica fotovoltaica.²²

Una ventaja de la tecnología OPV sobre sus contrapartes inorgánicas es su capacidad de ser utilizado en módulos solares flexibles y de gran área, lo que facilita especialmente la producción de rollo a rollo por sus siglas en inglés (R2R). Además, el costo de fabricación se puede reducir para las celdas solares orgánicas debido a su menor costo en comparación con los materiales a base de silicio y la facilidad de fabricación del dispositivo. Sin embargo, para ponerse al día con el rendimiento de las células solares basadas en silicio, tanto los materiales donantes como los aceptores en un OPV deben tener buenos coeficientes de extinción, altas estabildades y buenas morfologías de película.

Dado que el donante juega un papel crítico como absorbente del flujo de fotones solares, los materiales del donante requieren una amplia absorción óptica para adaptarse al espectro solar. Otro requisito básico para un D/A ideal es una gran movilidad de huecos/electrones para maximizar el transporte de carga.²²

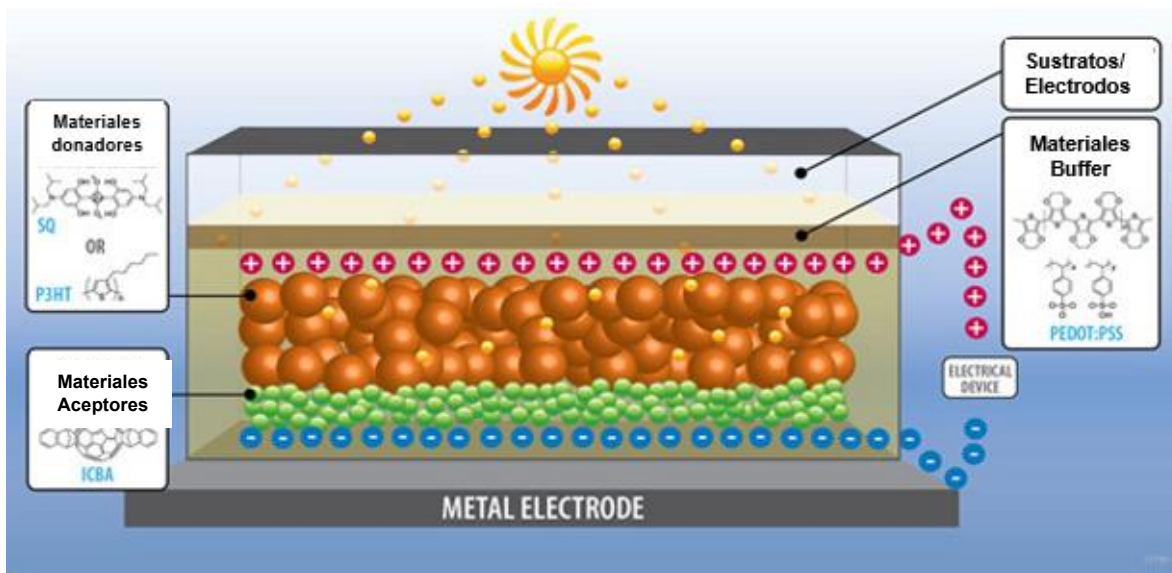


Figura 23. Componentes de una celda OPV.²²

En el desarrollo de celdas OPV's existen ciertos núcleos que son recurrentes en la capa de materiales donadores y su eficiencia se logra modular gracias a la adición de diversos grupos funcionales.

1.4.3 Diseño de donador de electrones y materiales aceptadores

Se han hecho logros significativos en el rendimiento de dispositivos OPV's a través del diseño de materiales, debido a que el rendimiento del dispositivo depende mucho de la óptica y la electrónica, así como de los constituyentes de la capa activa.

Las principales preocupaciones para el desarrollo de materiales efectivos de donante y receptor incluyen el desarrollo de materiales con espacios de banda apropiados y niveles de energía para maximizar tanto el JSC (short circuit current density) por sus siglas en inglés como el VOC (open circuit voltaje) por sus siglas en inglés, promoviendo buenas movilidades de portadores de carga a través de la planalización de polímeros junto con buenas características de apilamiento p-p y desarrollando materiales estables, todo mientras se mantiene la capacidad de

procesamiento de su solución. Las **figuras 24** y **25** proporcionan algunos ejemplos de polímeros populares y materiales donadores de moléculas pequeñas que se han utilizado para OPV's.

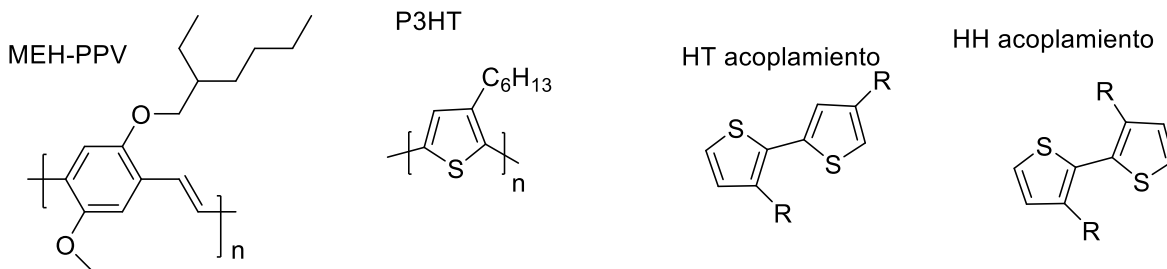


Figura 24. Materiales donadores de polímeros con diferentes modos de acoplamiento de monómeros.

Además de producir polímeros con buenas propiedades optoelectrónicas, otras preocupaciones para el diseño pueden incluir el control de la regioregularidad, peso molecular y dispersión de los polímeros; La regioregularidad de un polímero se define como la proporción de monómeros que adoptan el acoplamiento cabeza-total (HT) por sus siglas en inglés, en relación con los que adoptan el acoplamiento cabeza a cabeza (HH) por sus siglas en inglés, en la cadena de polímero, como se describe en la **figura 24**. Es una propiedad importante para polímeros derivados de monómeros sustituidos asimétricamente, como 3-hexiltiofeno, pero no es aplicable a polímeros sintetizados con monómeros simétricos.

El peso molecular de un polímero es diferente al de una molécula pequeña, porque los pesos moleculares del polímero comprenden una distribución de peso molecular debido a cómo se sintetizan. El peso molecular promedio M_n , se define como el peso total de todas las moléculas de polímero en una muestra dividido por el número total de cadenas de polímeros en esa muestra y es un importante parámetro para propiedades físicas que no dependen de distribución de tamaños de los polímeros, como se describe en la ecuación (1).

$$M_n = \frac{\sum MiNi}{\sum Ni} \quad Ec(1)$$

Ecuación 1. Peso molecular promedio de un polímero.

Donde M_i es el peso molecular del i -ésimo polímero y N_i es el número de i -ésteres de polímeros.

Cuando la distribución del tamaño es importante, necesitamos considerar el peso molecular promedio en peso de la muestra. M_w es el peso molecular por unidad de peso de polímero, según lo descrito por ecuación (2).

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad Ec(2)$$

Ecuación 2. Peso molecular promedio en peso de un polímero.

M_n siempre es más bajo que M_w . La dispersión “ \mathcal{D} ” de un polímero es un indicador de la heterogeneidad de tamaño de una muestra, con una \mathcal{D} baja (más cercano a 1) que representa una distribución de peso molecular más estrecha dentro de la muestra que una muestra \mathcal{D} más alta.

Se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio de acuerdo con la ecuación (3).

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad Ec(3)$$

Ecuación 3. Dispersión de un polímero.

La mayoría de los materiales utilizados en las celdas OPV's fueron diseñados para aplicaciones de diodos emisores de luz orgánicos (OLED), ya que aquí es donde la mayor parte de la investigación académica e industrial de electrónica orgánica se centró en ese momento. Como resultado, los materiales OLED populares, como los basados en el poli(*p*-fenilenvinileno) o PPV dominaron el campo en sus primeras etapas, y, de hecho, estos permitieron desarrollar los primeros puntos sobre la mejora en eficiencia de las celdas y su investigación.

En **1995**, Yu. utiliza poli[2-metoxi-5-(20-etilhexiloxil)-1,4-fenilen vinileno] o MEH-PPV en combinación con C60 y algunos de sus derivados funcionalizados, incluido el éster metílico del ácido fenil-C61-butírico (PCBM) en las primeras celdas solares BHJ informadas. Más tarde, en 2001, Shaheen, usó otro derivado de PPV,

poli[2-metoxi-5-(30,70-dimetiloxi)-1,4-fenilvinileno] o MDMO-PPV y PCBM para mostrar la importancia de la morfología de capa activa en rendimiento del dispositivo.²³

Durante este periodo, se lograron mejoras significativas en el control de la reproducibilidad sintética de estos polímeros, así como en su regioregularidad, peso molecular y \bar{M}_w . Sin embargo, quedó claro que la brecha de banda relativamente grande de los materiales basados en PPV, junto con sus bajas movilidades de carga, impondría limitaciones significativas en las eficiencias máximas de conversión de energía alcanzables de la energía fotovoltaica hecha con estos materiales donados. Como resultado, los intereses se desplazaron hacia un nuevo polímero donante de material, especialmente el poli(alquil-tiofenos), incluyendo su material de referencia el poli(3-hexiltiofeno) o (P3HT).

P3HT ha demostrado ser un mejor material para OPV's en relación con PPV debido a su mayor absorción óptica, mayor movilidad de orificios, y su buena procesabilidad de solución. El desempeño de las celdas solares P3HT/PCBM depende fundamentalmente de los materiales, sus propiedades y condiciones de procesamiento. El primer resultado alentador de las celdas solares P3HT/PCBM se publicaron en **2002** por Schilinsky, quien pudo fabricar dispositivos con EQE (Eficiencia Cuántica externa por sus siglas en inglés) máximo del 76%.²⁴

Kim, mostró una fuerte dependencia del rendimiento de las células solares P3HT/PCBM en la regioregularidad de P3HT^{25,26} y hallaron que aumentar la regioregularidad del polímero resultó en un mejor rendimiento como resultado del aumento de orden molecular debido a un mejor apilamiento $p-p$, lo que repercutió en una absorción óptica mejorada con mejores propiedades de transporte de carga.

Schilinsky mostró la importancia del peso molecular, al mostrar que los dispositivos P3HT/PCBM se desempeñaron mejor a medida que aumentaba el peso molecular de P3HT.²⁷

El aumento en el rendimiento se debió principalmente al aumento de JSC, y esto se atribuyó a una mayor movilidad con la agregación de polímeros en las películas delgadas con P3HT de mayor peso molecular. Si bien P3HT sigue siendo el polímero más estudiado para OPV's, se ha reconocido que se necesitaría un polímero con un intervalo de banda más pequeño, con un HOMO más bajo y mayor movilidad de huecos para avanzar en el campo.

Dos formas populares de disminuir la brecha de banda de polímeros semiconductores han surgido en los últimos años, incluido el desarrollo de polímeros con heterociclos alternos ricos en electrones y pobres en electrones a lo largo de la cadena principal, o los llamados polímeros de tipo donante/aceptor (D/A), así como a través de la estabilización de la forma quinoidal de esqueletos conjugados.

En los polímeros D/A, la disminución en el intervalo de banda surge de la mezcla orbital de estas unidades donantes yceptoras internas, como se ilustra esquemáticamente en la **figura 25**. Uno de los ejemplos más exitosos de este tipo de polímero D/A es poli[N-90-heptadecanil-2,7-carbazolealt-5,5-(40,70-di-2-tienil-20,10,30-benzotiadiazol)] o PCDTBT, que tiene unidades ricas en electrones de 2,7-carbazol y benzotiadiazol.

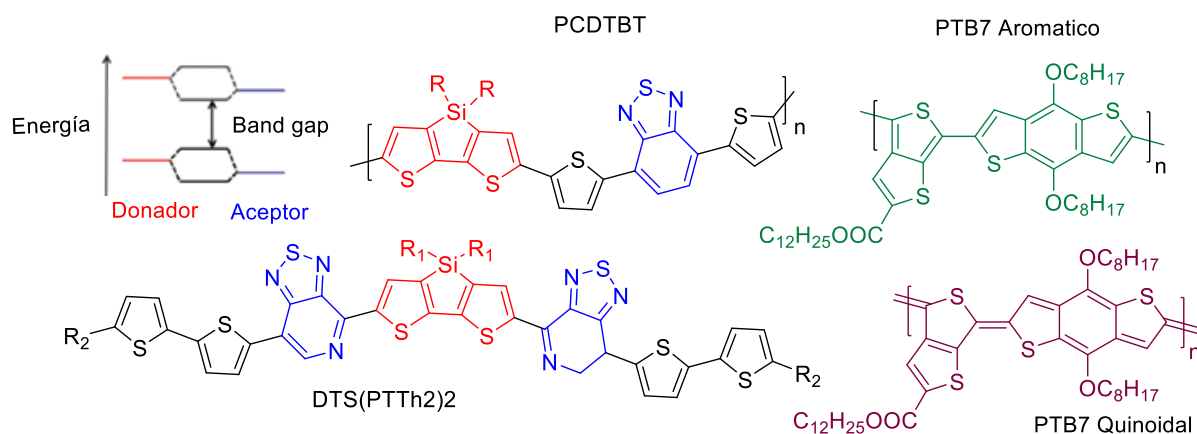


Figura 25. Ejemplos de polímeros de banda y molécula pequeña con estructuras de resonancia.

Existen dos estructuras de resonancia de estado fundamental en polímeros altamente conjugados, incluidas las formas aromáticas y quinoidales, como se muestra esquemáticamente en la **figura 25**.

Si bien los polímeros han demostrado ser tremendamente prometedores para aplicaciones en OPV's, tienden a sufrir variaciones de lote a lote, incluidas las disparidades en el peso molecular, la contaminación del grupo final y \bar{M}_n . Las moléculas pequeñas han surgido recientemente como alternativas prometedoras a los polímeros para aplicaciones OPV. Además de la consistencia en la síntesis de moléculas pequeñas, también tienden a exhibir una mayor movilidad de huecos y electrones que sus contrapartes poliméricas debido a su propensión a exhibir un orden de largo alcance.

Sun recientemente reporto pequeñas moléculas para celdas solares BHJ con eficiencias de hasta 6.7% utilizando el donante de molécula pequeña 5,50-bis{4-(7-hexiltiofen-2-il)tiofen-2-il-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina}-3,30-di-2-etilhexilsililen-,20-bitiofeno o DTS (PTTh₂)₂, como se describe en la **figura 26**. Esta molécula pequeña se comporta como un material donante y es procesable en solución, absorbe fuertemente en la región de 600–800 nm, exhibe altas movilidades de huecos y altas eficiencias de conversión de potencia, lo que demuestra que las moléculas pequeñas pueden ser competidores activos para las aplicaciones OPV.

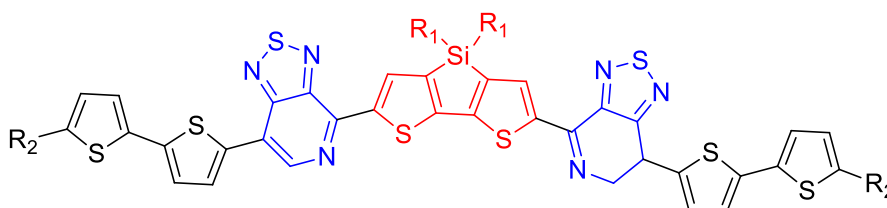


Figura 26. Molécula DTS(PTTh₂)₂

Gran parte del progreso en la investigación de OPV's se ha centrado en los materiales donantes, pero el desarrollo de nuevos materiales aceptores con una absorción más fuerte en la región visible y alineaciones de nivel de energía sintonizable puede mejorar tanto el JSC como el VOC de la celda. Los materiales aceptores más comunes son los derivados de fullereno, como se describe en la **fig. 27**. C60 está limitado como un material aceptor debido a su baja solubilidad en

disolventes orgánicos comunes, y como resultado, se ha adoptado el enfoque de agregar restos solubilizantes a los fullerenos desde el comienzo.²⁸

PC61BM ha sido tradicionalmente el material aceptor más utilizado y tiene las ventajas de una buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, alta movilidad de electrones y una alta afinidad electrónica.

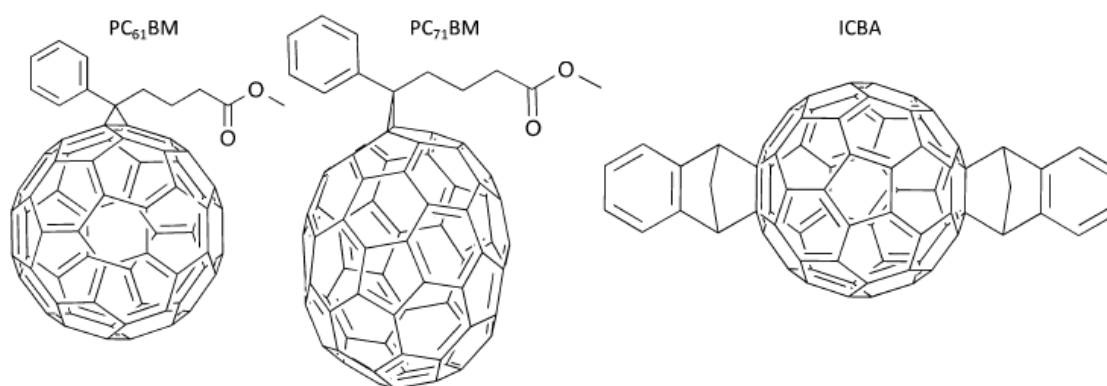


Figura 27. Materiales aceptores comunes derivados de fullereno.

Sin embargo, PC₆₁BM sufre de una absorción limitada en la región visible y un LUMO relativamente profundo, lo que limita su contribución al JSC del dispositivo y limita los requisitos de nivel de energía para los materiales de los donantes con el fin de obtener un alto VOC. Un enfoque para mejorar las características del aceptor es reemplazar PC₆₁BM con su derivado C₇₀, el PC₇₁BM.

Este es menos simétrico que su análogo C₆₀ y, por lo tanto, tiene más transiciones ópticas permitidas, lo que extiende su espectro de absorción al rango del espectro visible, donde a menudo puede proporcionar un perfil de absorción complementario a los materiales donantes y aumentar significativamente el JSC general.²⁹

1.5 Síntesis en microondas.

En el año 1970, los químicos Jacques Livage y Jean Rouxel establecieron la denominación de “Soft Chemistry” para las nuevas rutas sintéticas en las cuales la temperatura a la que se realiza la síntesis no es muy elevada.

Las microondas son parte del espectro electromagnético, se encuentran en el intervalo de 0.3 a 300 GHz, que corresponden a longitudes de onda entre 1 mm y 1 m (**figura 28**). Los hornos de microondas caseros y los reactores de microondas dedicados a la síntesis química operan a una frecuencia de 2.5GHz.

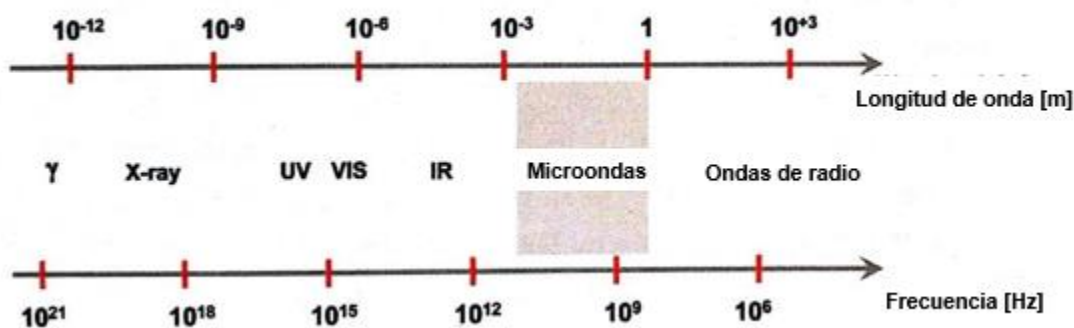


Figura 28 . Espectro electromagnético.

La energía de las microondas es demasiado baja para romper enlaces moleculares, por lo que las microondas no “inducen” reacciones químicas mediante absorción directa de su irradiación, únicamente suministran altas temperaturas en tiempos cortos que son altamente benéficos, en síntesis.³⁰

1.5.1 Calentamiento dieléctrico por microondas

La síntesis por microondas se basa en un calentamiento eficiente de materiales mediante efectos del calentamiento dieléctrico. El proceso de calentamiento se puede explicar mediante dos mecanismos (**figura 29**).

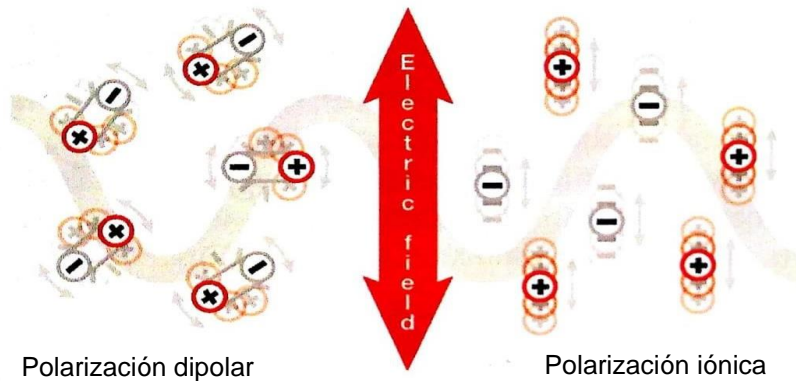


Figura 29. Ilustración de los dos principios del calentamiento dieléctrico.

Para que una sustancia sea capaz de generar calor cuando se irradia con microondas, debe poseer un dipolo, es decir, en su estructura debe tener una parte cargada negativamente y una parte cargada positivamente. Dado que el campo de microondas está oscilando, los dipolos en los campos se alinean con el campo de oscilación. Este alineamiento causa rotación, lo que resulta en fricción y energía térmica.

1.5.2 Conducción iónica

Durante la conducción iónica, las partículas cargadas que se encuentran completamente disueltas oscilan hacia atrás y hacia adelante bajo la influencia de la irradiación de microondas, esta oscilación provoca colisiones en las partículas cargadas con moléculas o átomos vecinos, las cuales son responsables de la creación de energía térmica. Con el calentamiento dieléctrico, la energía eléctrica es convertida en energía cinética y finalmente se convierte en calor.

1.5.3 Propiedades dieléctricas

El término “calentamiento dieléctrico”, aplica para materiales que poseen ciertas características dieléctricas que son eficientes en un campo de microondas. Las características de los disolventes dependen de la habilidad específica de convertir la energía electromagnética en calor, dicha habilidad se conoce como, $\tan \delta$ y está definida de la siguiente forma:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad Ec(4)$$

Ecuación 4. Tangente de pérdida de disolventes.

Donde: ε'' es la pérdida dieléctrica, que es la eficiencia de la radiación electromagnética para convertirse en calor, mientras que ε' es la constante dieléctrica, que es la polarizabilidad de las moléculas en un campo eléctrico.

Un disolvente con una $\tan \delta$ alta favorece un calentamiento rápido bajo irradiación por microondas, por lo que disolventes con una $\tan \delta$ baja, no son útiles en síntesis por microondas.

Alta ($\tan \delta > 0.5$)		Media ($\tan \delta 0.1-0.5$)		Baja ($\tan \delta < 0.1$)	
Etilenglicol	1.35	2-Butanol	0.447	Cloroformo	0.091
Etanol	0.941	Diclorobenceno	0.28	Acetonitrilo	0.062
DMSO	0.825	NMP	0.275	Acetato de Etilo	0.059
2-Propanol	0.799	Ácido Acético	0.174	Acetona	0.054
Ácido fórmico	0.722	DMF	0.161	THF	0.047
Metanol	0.659	Dicloroetano	0.127	Diclorometano	0.042
Nitrobenzeno	0.589	Agua	0.123	Tolueno	0.04
1-Butanol	0.571	Clorobenceno	0.101	Hexano	0.02

Figura 30. Disolventes orgánicos más comúnmente utilizados clasificados conforme a su eficiencia de calentamiento.

La interacción de las microondas con la materia se caracteriza por tres diferentes procesos que son: absorción, transmisión y reflexión.

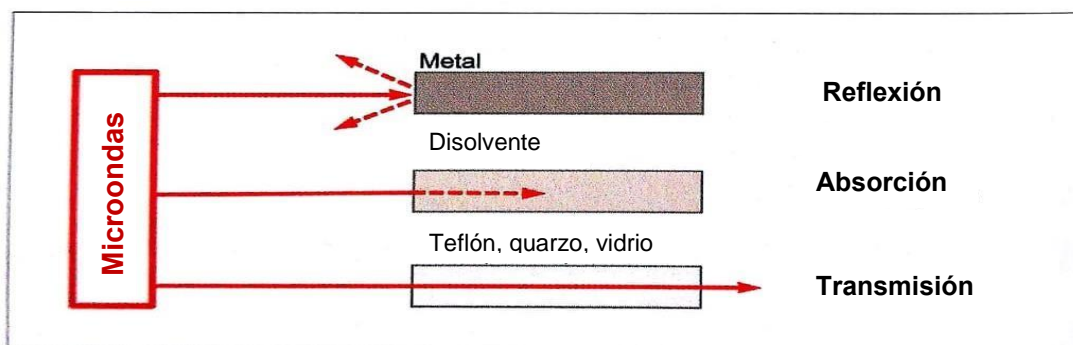


Figura 31. Interacción de diferentes materiales con microondas.

Las microondas pasan por tales materiales y esto los hace adecuados como materiales de construcción para reactores, si la radiación de las microondas se refleja en la superficie del material, casi no hay introducción de energía en el sistema.

1.5.4 Beneficios de la síntesis por microondas

La mayoría de las reacciones químicas se calientan utilizando equipos tradicionales de transferencia de calor, tales como baños de aceite, baños de arena y sistemas de calentamiento. Estas técnicas en ocasiones requieren tiempos excesivos de reacción y pueden generar un gradiente de temperatura dentro de la muestra propiciando que la distribución del calor en el sistema pueda no ser homogénea.

Además, se puede llegar a dar situaciones en las cuales el sobrecalentamiento del medio de reacción provoque la descomposición del sustrato inicial y/o el producto de interés.

En contraste, la irradiación de microondas da como resultado un calentamiento interno de eficiencia energética mediante el acoplamiento directo de la energía de microondas con dipolos y/o iones que están presentes en la mezcla de reacción, las microondas pasan por la pared del reactor y calientan la mezcla de reacción sobre una base molecular.

Debido a este calentamiento directo sobre el seno de la reacción, la irradiación por microondas da como resultado gradientes de temperatura invertidos en comparación con un sistema convencional.

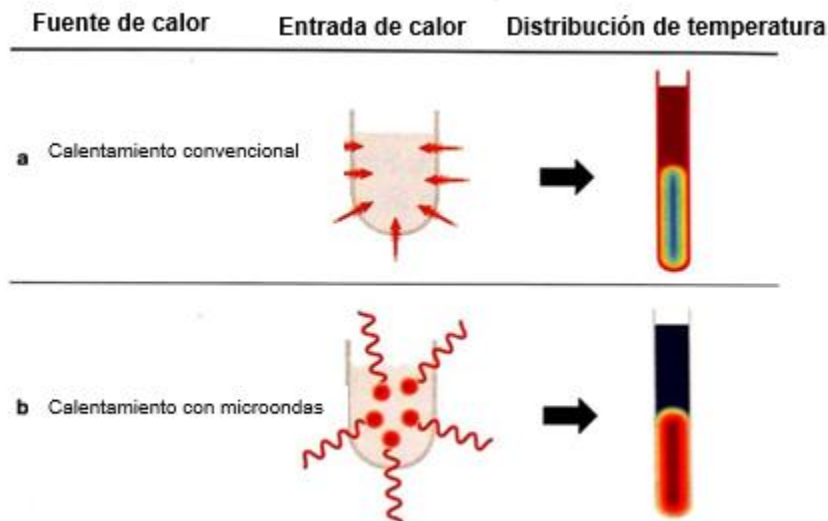


Figura 32. Ilustración de una mezcla de reacción con a) calentamiento convencional y b) con calentamiento con microondas.

Gracias al rápido calentamiento a la temperatura deseada, se suprime la formación de subproductos. Otra gran ventaja del calentamiento por microondas, ya que se pueden lograr mayores rendimientos de producto y se simplifica el trabajo.³¹

1.6 Ferroceno aplicado en OPV's.

El ferroceno (Fc), es un compuesto tipo sándwich formado por un centro metálico (hierro) y dos ligantes (ciclopentadienos). Su descubrimiento se realizó a principios de la década de **1950**, de manera simultánea por Kealy, Pauson y Miller como el primer metalloceno. Estos realizaban la síntesis de fulvaleno mediante la oxidación del reactivo de Grignard del ciclopentadienilo con FeCl_3 , sin embargo, el resultado no fue el esperado obteniendo finalmente un compuesto de fórmula mínima $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**Esquema 1**)



Esquema 1. Propuesta de reacción para la obtención de Fc.

En **1952**, se realizó la caracterización del compuesto obtenido por dos diferentes grupos de trabajo: Fischer propuso una estructura de doble cono, basándose en el análisis de densidad electrónica por espectroscopía de rayos X; por otro lado, Wilkinson y Woodward propusieron una estructura tipo sándwich basándose en espectroscopía IR. Es así como se determinó la estructura de este grupo de compuestos, conformado por dos anillos de ciclopentadienilo con un centro metálico. (**figura 33**).³²

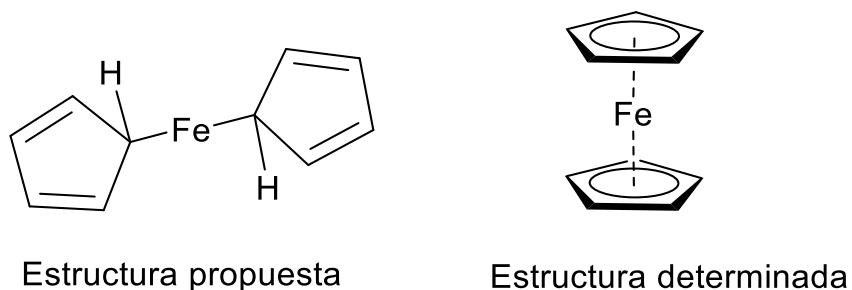


Figura 33. Estructura determinada del Fc.

El descubrimiento de este tipo de compuestos fue punto de partida diversos estudios y nuevas rutas sintéticas. El Ferroceno es uno de los metalloceno más estudiados debido a su alta estabilidad térmica, su carácter electrodonador, así como su susceptibilidad a las sustituciones electrofílicas dando paso a derivados con propiedades que generalmente son compuestos no tóxicos, robustos, lipofílicos y con buenas propiedades redox.³³

Ferroceno como diada térmicamente estable

Los materiales que muestran una respuesta óptica no lineal (NLO) son de gran interés para el desarrollo de dispositivos ópticos para aplicaciones en el campo de la fotónica, nanofotónica y optoelectrónica como el procesamiento de señal óptica, comunicaciones ópticas de banda ancha, computación óptica, etc.

Las díadas basadas en ferroceno (Fc) ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a muchas características atractivas de esta especie organometálica que, dependiendo del estado de oxidación del centro de metálico, puede convertirse en un fuerte donante o receptor, las díadas de ferroceno generalmente poseen un bajo potencial de oxidación y una fácil transferencia de carga (CT) a un receptor.³⁴

Como consecuencia, los compuestos basados en Fc en la unidad de dicetopirrolpirrol lo colocan como un candidato prometedor para la optoelectrónica y la energía fotovoltaica orgánica, en su uso como diodos orgánicos emisores de luz (OLED) o celdas solares orgánicas.³⁵

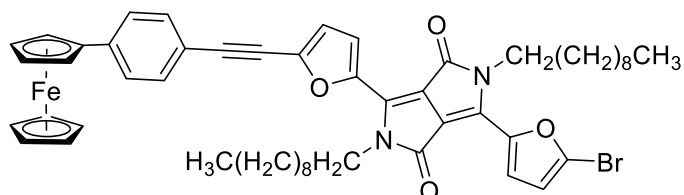


Figura 34. Diadas térmicamente estables de ferroceno-dicetopirrolpirrol.

Ferroceno-(Organoboryl aza-BODIPY) con Boro como el centro.

La preparación de materiales funcionales altamente eficientes para la conversión de energía solar es de interés fundamental. Debido a sus excelentes propiedades de absorción, se han investigado numerosos porfirinoides junto con fragmentos de donantes orgánicos u organometálicos en celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos.

Los BODIPYs y aza-BODIPYs (BODIPY=dipirrometano borondifluoruro) han surgido recientemente en este campo debido a sus propiedades foto físicas únicas. Se han reportado varios compuestos de BODIPY que contienen un grupo Fc unido a través de un espaciador ubicado en la posición pirrólica.

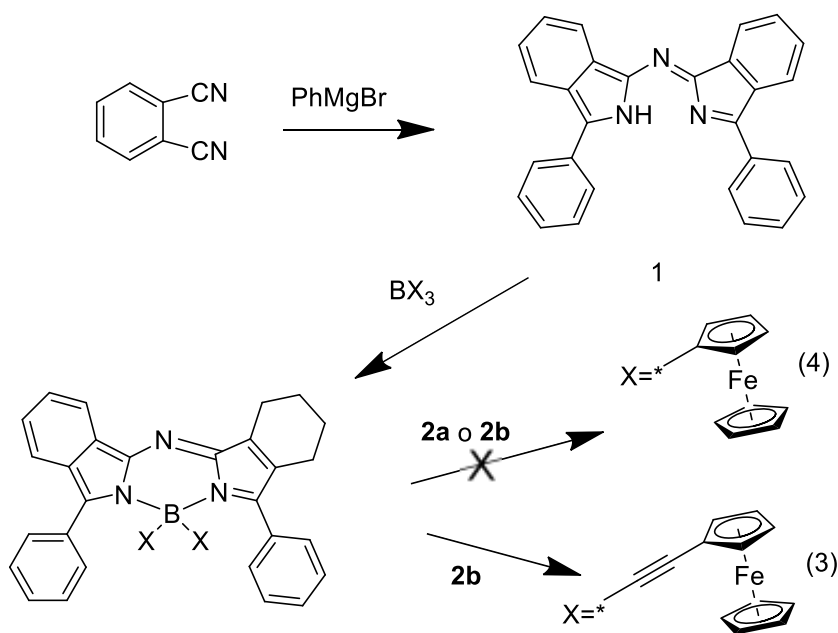


Figura 35. Síntesis de aza-BODIPYs derivados del ferroceno.

Sorprendentemente, los ligantes de Fc en este compuesto están acoplados electrónicamente entre sí a pesar de la geometría desfavorable, la falta de conjugación en su conectividad y una distancia de separación de 10 Å. El acceso eficiente al estado triplete sin la necesidad de incorporar átomos pesados no es común, y en este sentido, el complejo supera el rendimiento de otros conjugados Fc-BODIPY.

El uso de la transferencia de carga para mejorar el cruce entre sistemas proporciona un principio de diseño adicional para materiales destinados a dispositivos optoelectrónicos.³⁶

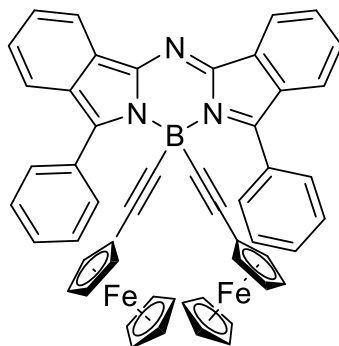


Figura 36. Ferroceno Organoboryl aza-BODIPY Tríada de Aceptor-Donante con Boro como el centro.

Diadas de cristal líquido-fullereno-ferroceno

El diseño y el estudio de conjuntos moleculares funcionalizados que contienen fullereno (C₆₀) como una unidad receptora de electrones y varios restos donadores de electrones ha atraído considerable atención.

De particular interés son las posibles aplicaciones de tales materiales en la tecnología de celdas solares. Se diseñó un material en el que Fc se encuentra al final de una cadena flexible, y que actúa independientemente del fragmento mesomorfo (cuerpo o estructura robusta). Donde el potencial redox del Fc puede controlarse con el grado de sustitución, y las propiedades mesogénicas pueden ajustarse a partir de la elección de los grupos líquido-cristalinos.

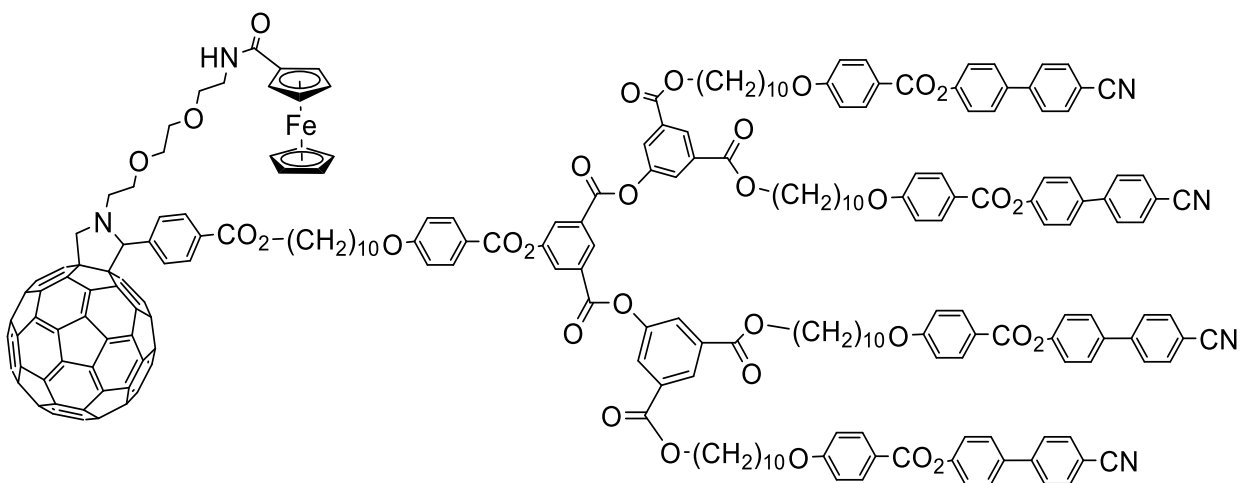


Figura 37. Diada cristalina fullereno-ferroceno

Las diversas propiedades observadas indican que las díadas cristalinas líquidas basadas en ferroceno y fullereno son candidatos valiosos para el desarrollo de celdas solares.³⁷

1.7 Síntesis de materiales activos para OPV's.

La implementación de diferentes arquitecturas moleculares donador-sistema π acceptor en semiconductores orgánicos ha permitido mejoras en el transporte de carga (huecos y electrones). En las estructuras de tipo D/A, el carbazol, tiofeno y sus derivados comprenden la mayoría de los grupos electrodonadores, mientras que el dicetopirrolpirrol, perilendiimida, y benzotiadiazol son núcleos representativos de unidades electroceptoras.³⁸

El Benzotiadiazol (BTDZ) es una molécula orgánica heterocíclica (**figura 38**), la cual debido a la presencia del átomo de azufre en su estructura presenta diversas propiedades físicas y químicas de gran interés, entre las que podemos encontrar: coeficientes de absorción elevados, rendimientos cuánticos de fluorescencia altos, así como marcados efectos solvatocrómicos.³⁹. Los compuestos que contienen el anillo de BTDZ y sus derivados han recibido mucha atención en los últimos años debido a que han presentan actividad fotoeléctrica.

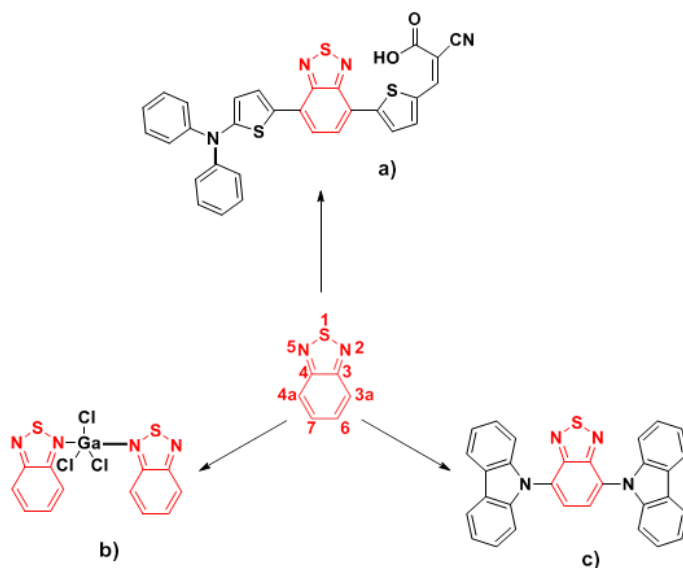


Figura 38. Estructura benzo[c]-1,2,5-tiadiazol. a) Derivado de BTDZ para uso en celdas solares. b) Derivado de BTDZ con función anticancerígena) Derivado de BTDZ para uso en electrónica orgánica.

Por otra parte, los derivados de BTMZ se encuentran entre los núcleos más importantes en la química de los compuestos luminiscentes.⁴⁰ Sus derivados normalmente poseen varias características deseables las cuales los hacen aptos para actuar como materiales supramoleculares, tales como:

- Son normalmente fluoróforos eficientes.
- Los derivados de BTMZ generalmente producen estructuras cristalinas, las cuales muestran interacciones supramoleculares, tales como heteroátomo-heteroátomo e interacciones $\pi-\pi$.
- Sus propiedades foto físicas se pueden modificar funcionalizando las diferentes posiciones del heterociclo.⁴¹

Diversos polímeros que contienen unidades BTMZ se han utilizado ampliamente como compuestos luminiscentes en OLED's, celdas solares, cristales líquidos, colorantes, celdas fotovoltaicas, transporte de carga, dispositivos electroópticos, cables moleculares y otros.⁴²

Moléculasceptoras de (NFA) basadas en Benzotiadiazol para celdas solares orgánicas altamente eficientes.

En la molécula BTP-Cl, la presencia del átomo de cloro jugó un papel importante en la construcción de altos efectos de las TIC (características de transferencia de carga intramolecular) por sus siglas en inglés debido a la baja brecha de banda, que es uno de los métodos efectivos en el diseño molecular para mejorar la eficiencia de las celdas solares.

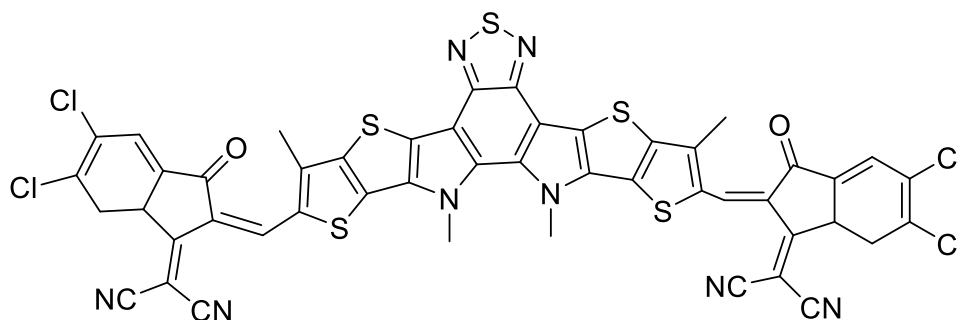


Figura 39. Estructura molécula referencia BTP-Cl

En recientes informes, se han presentado cinco pequeñas moléculasceptoras BTM1, BTM2, BTM3, BTM4 y BTM5 con brecha de banda reducida y altas movilidades de carga en comparación con la molécula de referencia BTP-Cl. Estas moléculasceptoras tienen un gran potencial para mejorar el rango de absorción mientras que el puente de tiofeno presente también participa en la transferencia de carga desde la región central a la terminal.

Estas moléculas diseñadas BTM1-BTM5 encierran restos “push-pull” conjugados con electrones π que son unidades vitales para la transferencia eficiente de cargas desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al estado excitado u orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). El núcleo de cada molécula diseñada tiene una parte donante interna, mientras que las porciones terminales están ocupadas por aceptores que se unen a través de puentes o separadores.

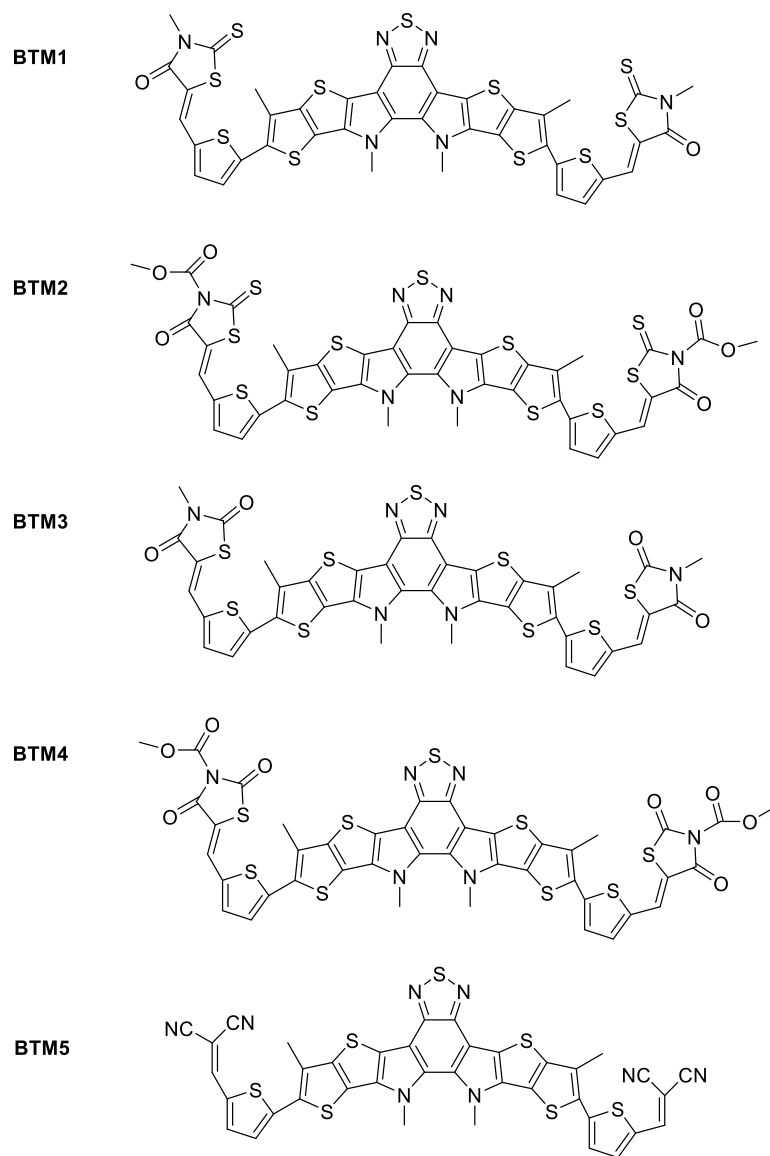


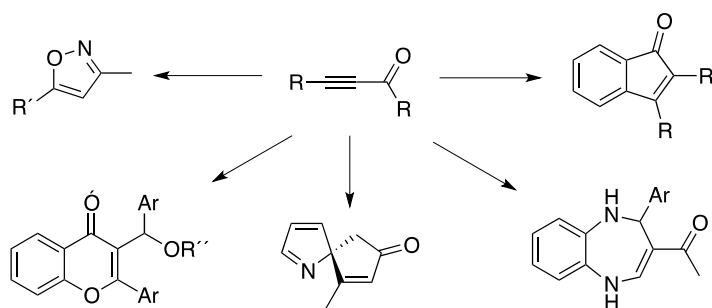
Figura 40. Estructura Moléculas BTM1-BTM5

Estas cinco moléculas aceptoras a base de fullereno (BTM1-BTM5) de pequeño tamaño están diseñadas y exploradas química y cuánticamente para su uso potencial en celdas solares. El análisis de transferencia de carga confirmó que los electrones se mueven con éxito desde la región aceptora del polímero donante hacia la región aceptora de la molécula, por lo tanto, su combinación es adecuada para un ensamblaje eficiente de celdas solares y proporcionar el máximo voltaje de salida.⁴³

1.8 Inonas

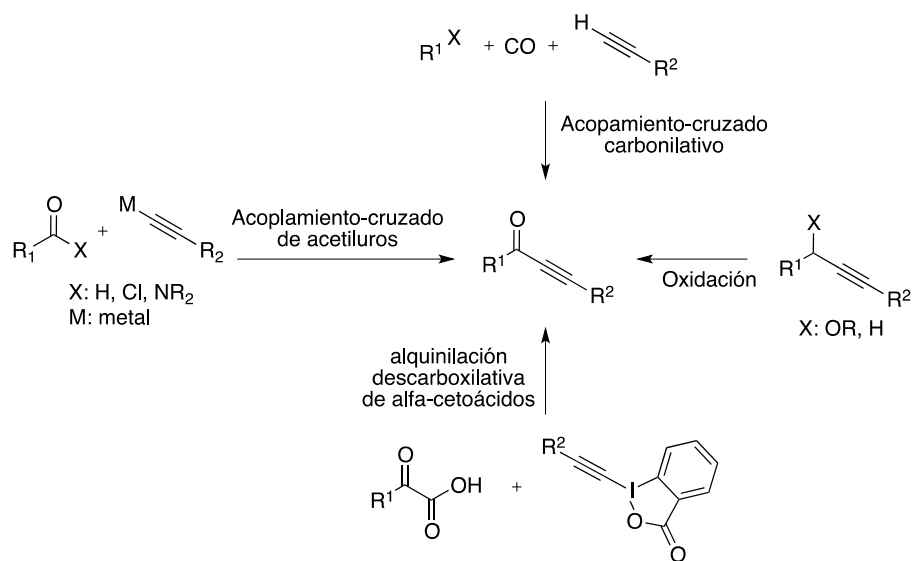
Las inonas son cetonas α, β -acetilénicas, distribuidas en productos naturales y sintéticos. Sus estructuras y propiedades únicas las han convertido en moléculas de interés en la química moderna. Se encuentran en compuestos biológicamente activos y constituyen intermedios versátiles en síntesis orgánica.⁴⁴

Son sistemas de Michael altamente reactivos y pueden reaccionar con diversos nucleófilos en procesos de adición y adición-ciclo condensación y por ende han recibido considerable atención como valiosos componentes básicos en la síntesis de heterociclos, tales como isoxazoles, cromonas, triazoles, quinolonas, indenonas, tiazoles, 1,5-benzodiazepinas y productos espirocíclicos (**Esquema 2**)⁴⁵.



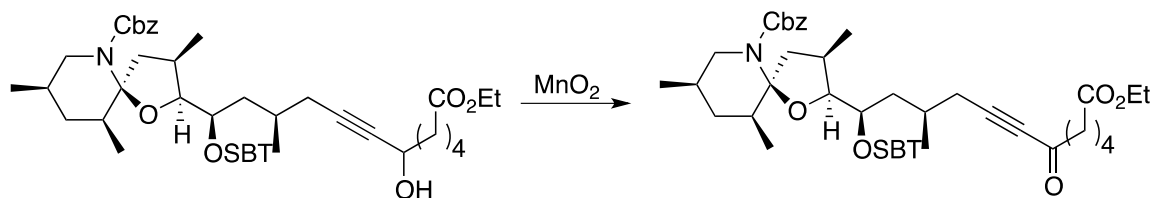
Esquema 2. Aplicaciones de inonas en la construcción de moléculas.

Los métodos más comunes se pueden clasificar en tres estrategias: a) acoplamiento-cruzado de alquiniuros metálicos con derivados de ácidos carboxílicos, b) acoplamiento-cruzado carbonilativo entre haluros y alquinos bajo la atmósfera de monóxido de carbono y c) las oxidaciones directas o indirectas de la posición α al triple enlace (**Esquema 3**).⁴⁶



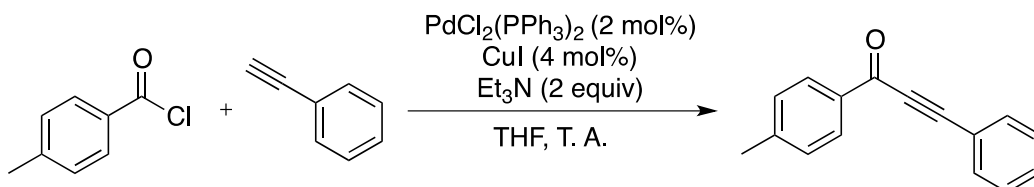
Esquema 3. Métodos convencionales para la síntesis de inonas.

Una vía de acceso a inonas es a través de alcoholes propargílicos, que suelen prepararse por reacción de alquinos metálicos con aldehídos o por acoplamientos de Sonogashira de alquinos y halogenuros de arilo. Su oxidación puede realizarse con diferentes tipos de reactivos, entre los que se encuentran el CrO_3 , PCC y MnO_2 . El dióxido de manganeso es un oxidante suave para alcoholes alílicos y propargílicos en diferentes disolventes y también en líquidos iónicos. Okamura y sus colaboradores describieron en 1985 la oxidación de un alcohol propargílico con un exceso de MnO_2 (**Esquema 4**)⁴⁷.



Esquema 4. Síntesis de inona por oxidación de un alcohol propargílico.

Una de las estrategias más utilizadas para la síntesis de inonas, son las reacciones de formación carbono-carbono entre un carbono sp de un alquino terminal y la carbono sp^2 de un derivado de ácido. Estos procesos se pueden llevar a cabo con derivados de ácido carboxílico con diferentes tipos de alquinos metálicos, en reacciones de acoplamiento cruzado bajo catálisis de cobre y/o paladio. Los cloruros de acilo se emplean a menudo para la formación de inonas debido a su alta reactividad. Cuando no están disponibles comercialmente o son inestables, pueden generarse in situ a partir de los ácidos carboxílicos correspondientes. La formación de inonas es a través de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ y CuI , por un acoplamiento Sonogashira, bajo condiciones suaves en un exceso de Et_3N (**Esquema 5**)⁴⁸



Esquema 5. Formación de inonas por acoplamiento de Sonogashira

Objetivos

Objetivo General:

- Estudiar la reactividad de una inona de ferroceno frente al núcleo de benzotiadiazol para obtener una molécula con posible aplicación en capa activa en celdas OPV's.

Objetivos Particulares:

- Realizar la síntesis y optimización de inona de ferroceno.
- Realizar una reacción de acoplamiento de Suzuki Miyaura para acoplar la inona preformada al núcleo de benzotiadiazol
- Generar una enaminona a partir de la inona de ferroceno acoplado
- Estudiar las propiedades físicas de los compuestos sintetizados.

Hipótesis

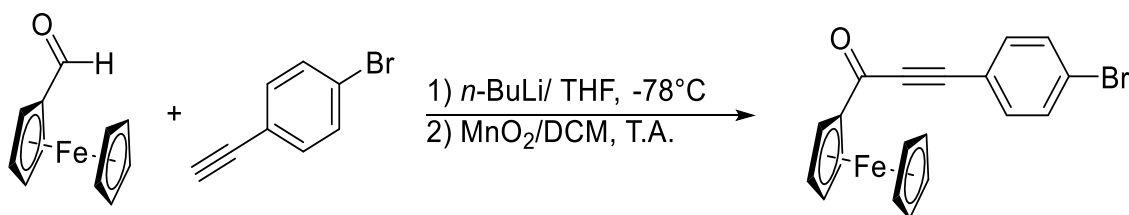
- Debido a la característica del ferroceno como material donador y su uso en celdas fotovoltaicas se espera que el acoplamiento de este núcleo con el benzotiadiazol (que es un anillo aceptor) podría presentar actividad fotoeléctrica. Generando un sistema aceptor-donante conocido generalmente como “push-pull”

Desarrollo Experimental

Síntesis de Inona

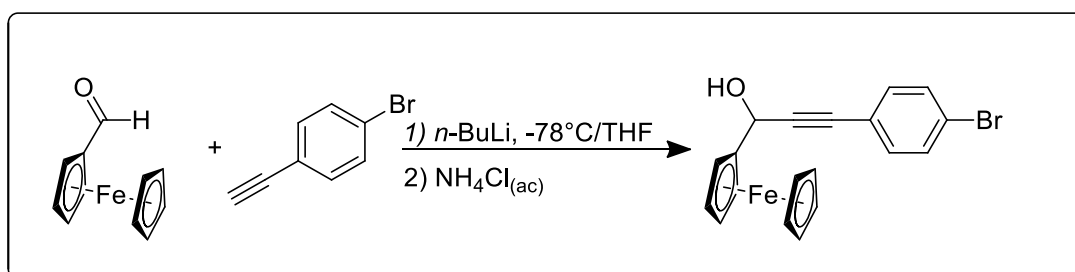
Las inonas son cetonas α, β -acetilénicas, están ampliamente distribuidas en productos naturales y sintéticos. Sus estructuras y propiedades únicas las han convertido en moléculas de interés en la química moderna.

En nuestro grupo de investigación recientemente se descubrió que este grupo funcional da pie a generar nuevas moléculas con un alto grado de deslocalización electrónica debió a una alta conjugación en sus enlaces.⁴⁹ Debido a esto se plantea la inona derivada del ferroceno como materia prima para generar una molécula con aplicación en capa activa para OPV's.



Esquema 6. Síntesis Global Inona de Ferroceno.

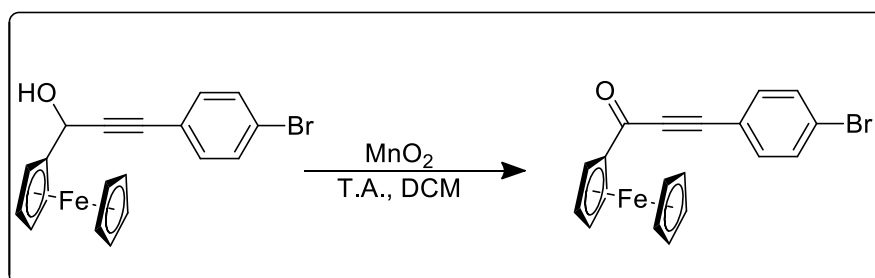
La síntesis se realizó haciendo reaccionar el 1-bromo-4-etinilbenceno frente al ferrocencarboxaldehído; en una primera etapa se hace reaccionar el alquino con $n\text{-BuLi}$ a -78°C por dos horas y posteriormente se deja reaccionando otras dos horas a temperatura ambiente. Una vez concluido el tiempo de reacción se adicionan 1.1 equivalente del aldehído y se deja reaccionar por 4 horas, esta reacción da como producto un alcohol secundario.



Esquema 7. Formación de alcohol propargílico.

En este primer paso (**esquema 7**) se realiza una reacción ácido-base, donde el alquino se desprotona por acción del *n*-BuLi generando el ion acetiluro, este ataca nucleofílicamente al carbono del carbonilo generando un anión alcóxido que con el tratamiento ácido se protona obteniendo un alcohol secundario.

El proceso de acidificación se realiza haciendo un lavado del crudo de reacción con disolución saturada de cloruro de amonio (NH₄Cl), además esta puede neutralizar algún exceso de *n*-BuLi que haya quedado sin reaccionar. Una vez realizado este proceso se extrae el crudo de la reacción para hacerlo reaccionar con 8 equivalentes de MnO₂ a temperatura ambiente (T.A.) en diclorometano (DCM) toda la noche.



Esquema 8. Oxidación y obtención de inona de ferroceno

Para corroborar la identidad del compuesto sintetizado se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear de carbono y protón (RMN-¹³C-y RMN-¹H).

Espectroscopia de RMN-¹H del compuesto 1a

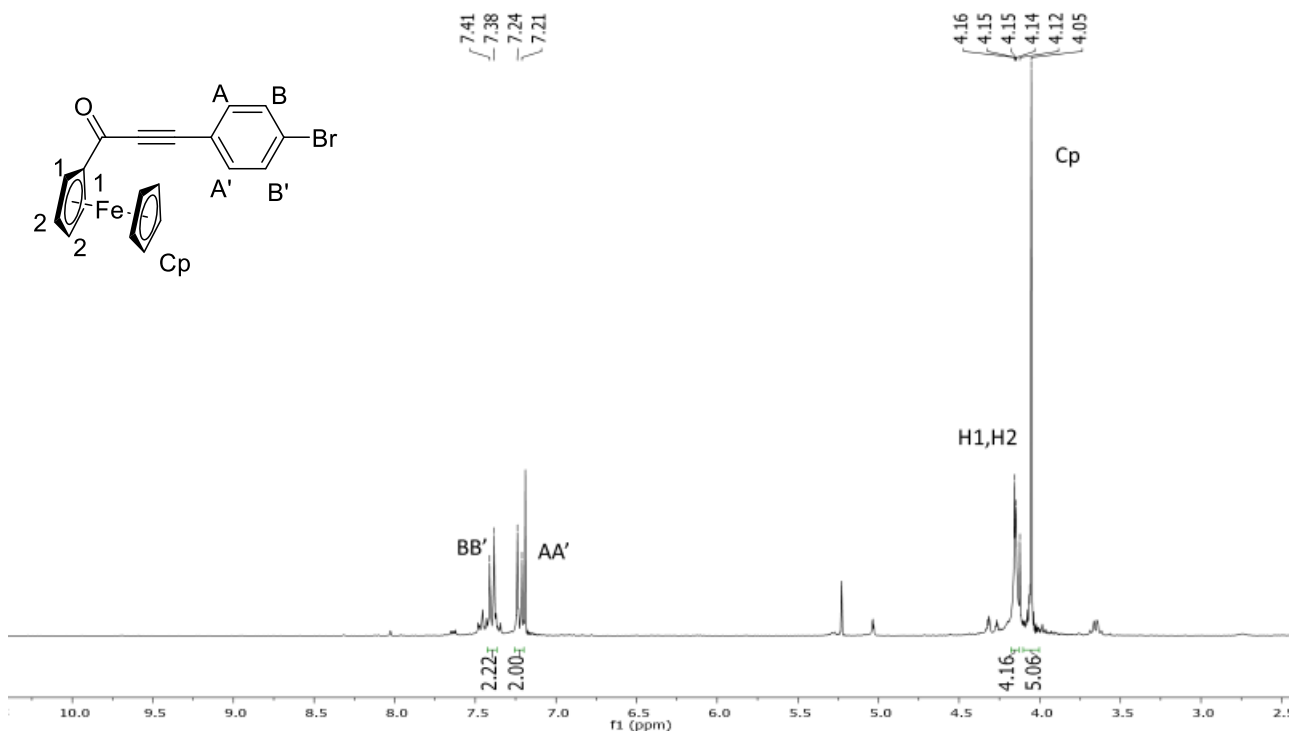


Figura 41. Espectroscopia de RMN-¹H Compuesto 1a.

En el espectro de RMN de ¹H (**figura 41.**) se observan 5 señales; las primeras dos son señales dobles en 7.41 y 7.21 ppm con una integración para dos hidrógenos cada una, las cuales pertenecen al sistema AA'BB' del anillo de benceno sustituido en posición "para" de la molécula 1a.

A continuación, se observa una señal múltiple entre 4.16 y 4.12 ppm con una integración para cuatro hidrógenos, esta señal corresponde con H1 y H2 que forman parte del anillo de ciclopentadienilo sustituido del Ferroceno.

Finalmente, en 4.05 ppm se observa una señal simple que integra para cinco hidrógenos y que corresponden al anillo de ciclopentadienilo (Cp) no sustituido de la molécula.

Espectroscopia de RMN-¹³C del compuesto 1a

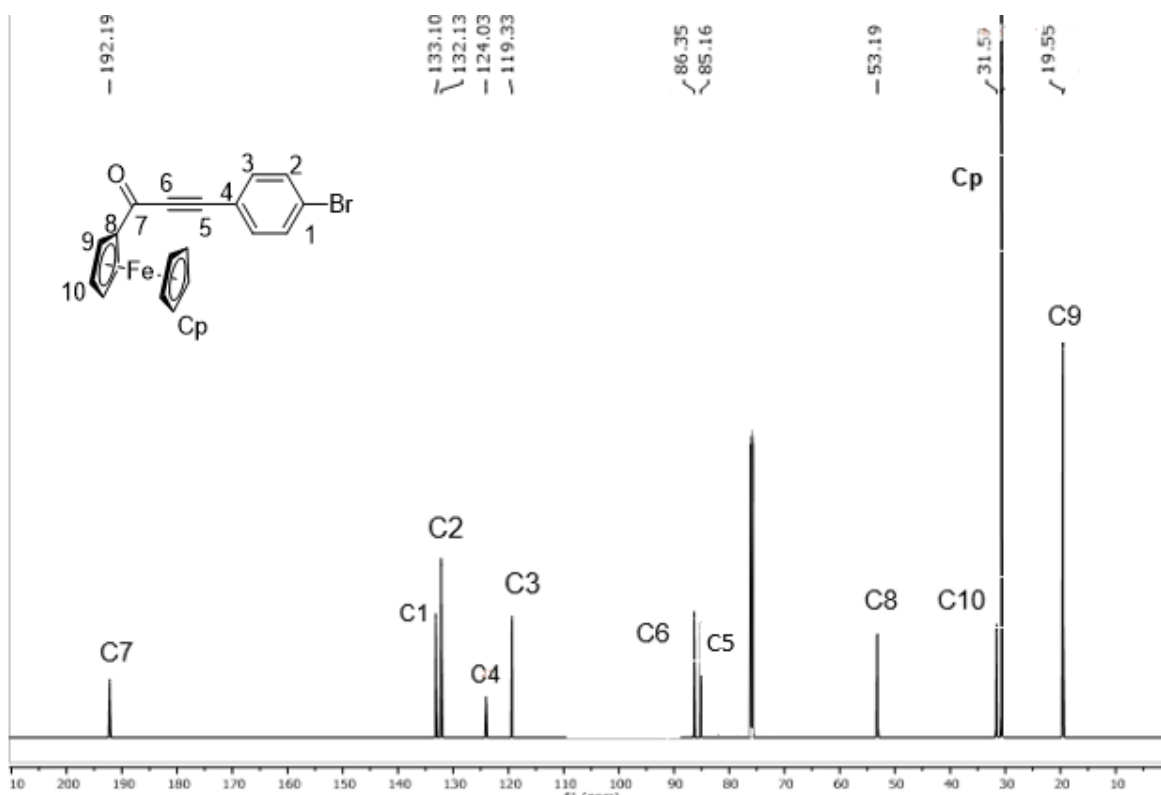


Figura 42. Espectroscopia de RMN-¹³C del compuesto **1a** .

En el espectro de RMN de ¹³C (**figura 42**) la primera señal que se observa corresponde al C7 en 192.19 ppm perteneciente al grupo carbonilo, esta señal permite afirmar que la reacción de oxidación del alcohol propargílico fue exitosa. Las señales en 133.10 ppm, 132.13 ppm, 124.03 ppm y 119.35 ppm corresponden al anillo aromático sustituido en posición “*para*”.

Las señales en 86.35 ppm y 85.16 ppm corresponden a los carbonos C6 y C5 del enlace triple característico de la inona. La aparición de estas señales nos indica que la reacción de acoplamiento de alquino se llevó a cabo de manera satisfactoria.

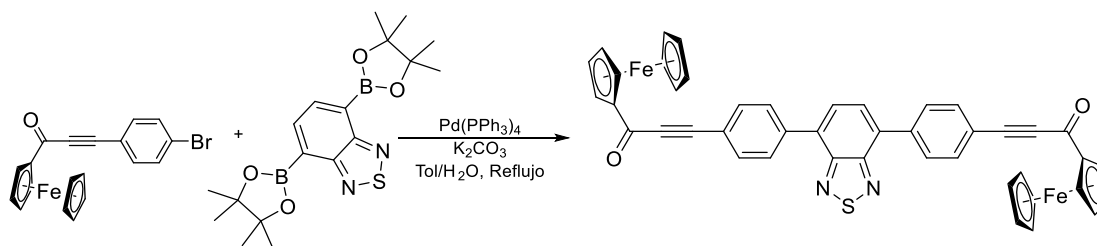
Finalmente, las señales del ferroceno en 53.19 ppm, 31.57 ppm y 19.55 ppm corresponden al anillo de Cp sustituido y la señal en 30.68 ppm pertenece al Cp sin sustituir.

Acoplamiento Suzuki Miyaura

Desde mediados del siglo XX las reacciones catalizadas por metales de transición han jugado un papel muy importante dentro de la química. Sin embargo, su papel llegó a ser clave con el advenimiento de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. El principio de este acoplamiento cruzado surge cuando dos moléculas son unidas al paladio a través de enlaces organometálicos, posteriormente estos átomos de carbono que se enlazaron al paladio se unen entre sí dando origen a la formación de un nuevo enlace simple carbono-carbono, que hasta ese entonces era difícil de conseguir.

El acoplamiento Suzuki-Miyaura fue reportado por primera vez en 1979 y hasta la fecha ha demostrado ser de los métodos más versátiles y frecuentemente empleado para la formación de enlaces C-C.

En el presente trabajo se hace uso de esta reacción usando como materia prima la inona del ferroceno sintetizada con anterioridad y el éster borónico del benzotiadiazol en una mezcla de tolueno:H₂O previamente desgasificada. El catalizador empleado en esta reacción es tetrakis(trifenilfosfina) paladio conocido comúnmente como "Tetrakis paladio" (Pd(PPh₃)₄). (**esquema 9**)

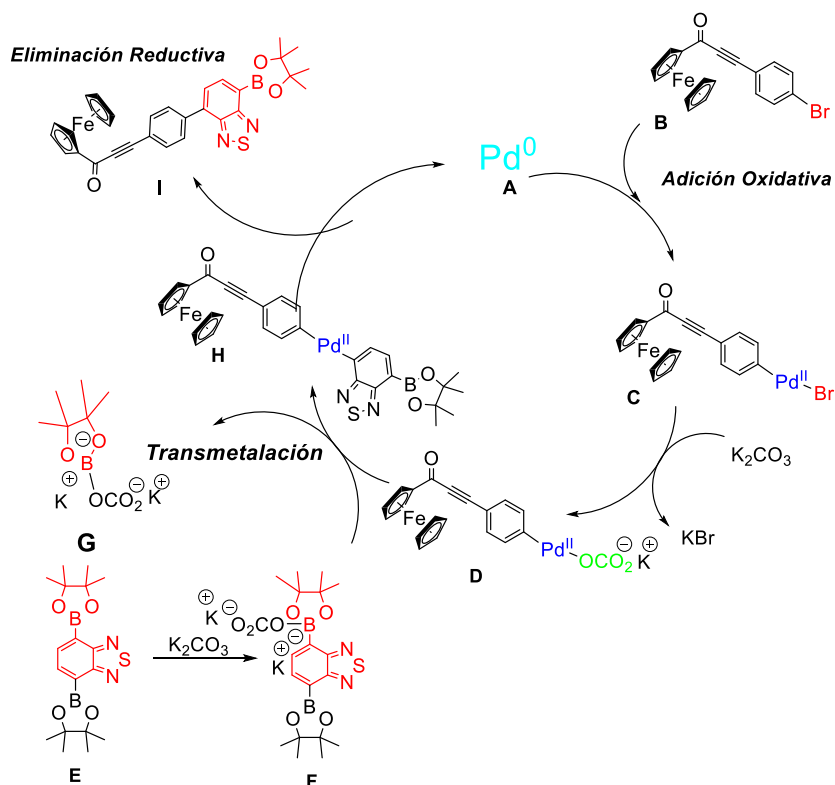


Esquema 9. Acoplamiento Suzuki Miyaura del compuesto **1a**.

Se realizó el acoplamiento Suzuki Miyaura con reflujo previamente desgasificado adicionando el catalizador de Pd(0) y una sal básica (K₂CO₃) durante un periodo de 12 horas de acuerdo con el avance de la reacción para obtener el producto acoplado correspondiente (compuesto **2a**).

Mecanismo Suzuki Miyaura compuesto 2a

Desde la perspectiva del catalizador de paladio(A). El primer paso es la adición oxidativa del haluro de arilo al paladio(B) para formar la especie de órgano-paladio(C). La reacción con el carbonato de potasio da el intermediario (D), que mediante la transmetalación con el complejo de alquilborato(F) producido por la reacción del ácido borónico(E) con el carbonato de potasio forma la especie de órgano-paladio(H). El paso final de la catálisis es la eliminación reductiva del producto deseado(I) que restaura el catalizador original completando así el ciclo catalítico.



Esquema 10. Mecanismo acoplamiento Suzuki Miyaura

Para corroborar la identidad del producto sintetizado se utilizó RMN- 1H

Espectroscopia de RMN-¹H del compuesto 2a

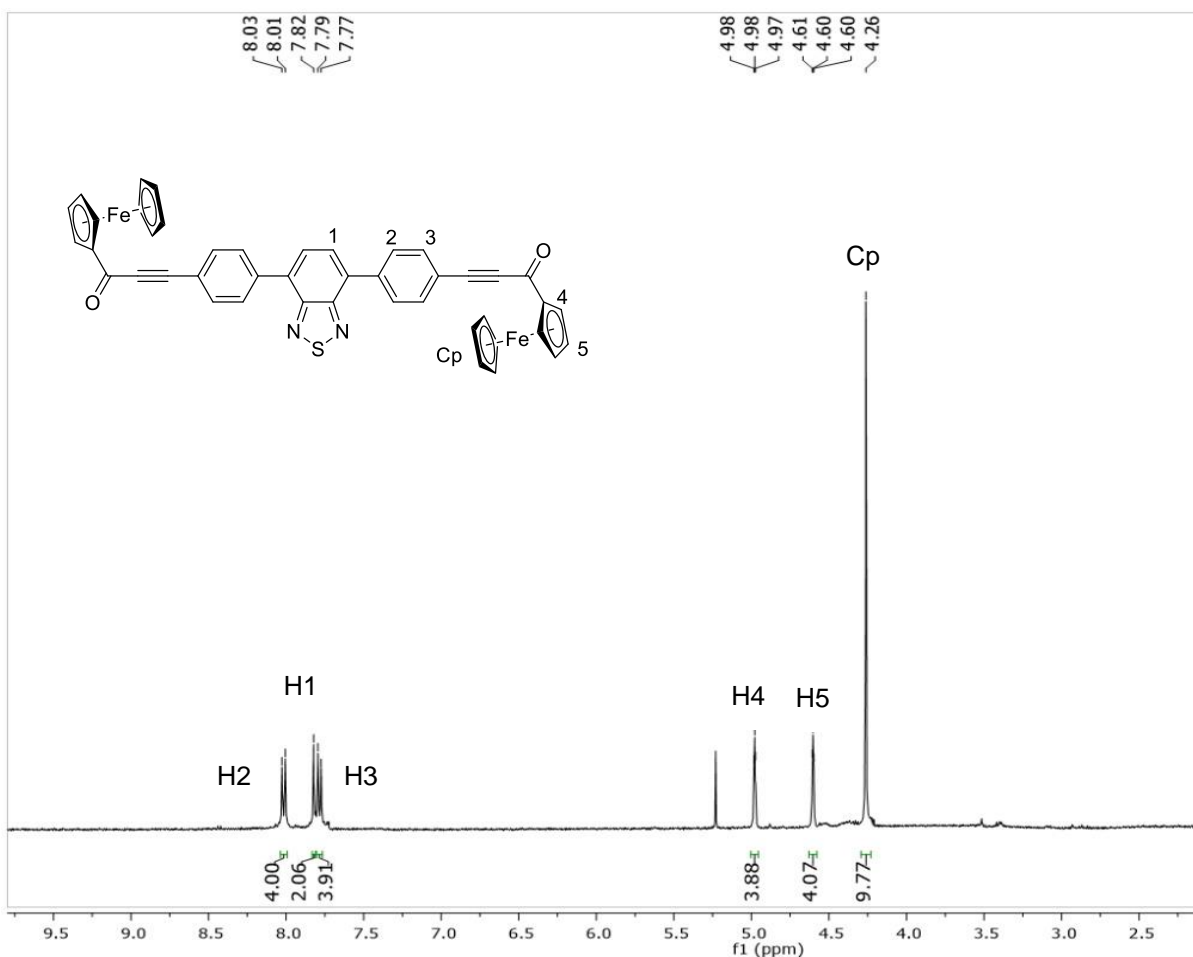


Figura 43. Espectroscopia de RMN-¹H del compuesto 2a

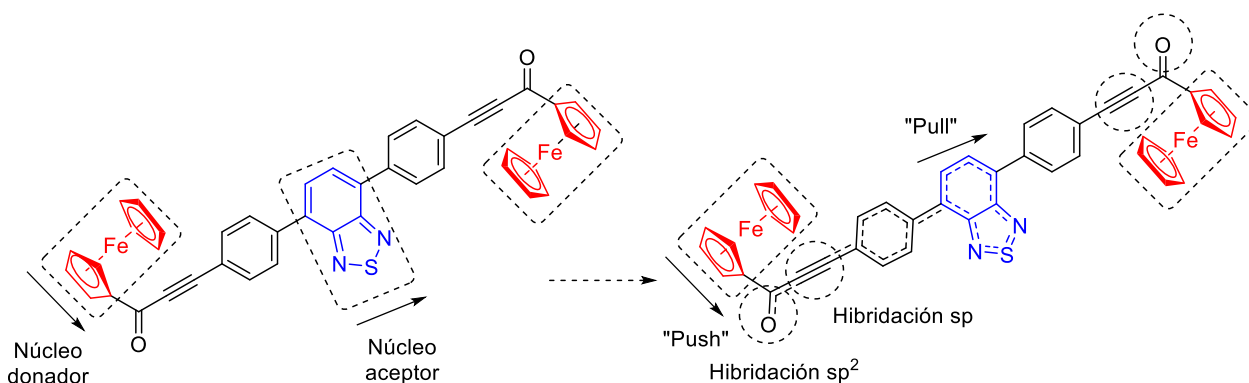
En el espectro de RMN de ¹H (**figura 43**) se observan 6 señales, la primera es una señal doble en 8.03 y 8.01 ppm con una integración para cuatro hidrógenos que corresponde al H2 de nuestro sistema aromático proveniente de la inona (AA').

A continuación, se observa una señal simple en 7.82 ppm con una integración para dos hidrógenos perteneciente a H1 proveniente del núcleo de BTZ. La siguiente señal doble 7.79 y 7.77 ppm con una integración para cuatro hidrógenos y corresponde al H3 de nuestro sistema aromático proveniente de la inona (BB').

La cuarta y quinta señal son dos señales triples en 4.98 y 4.60 ppm con una integración para cuatro hidrógenos cada una corresponde a H4 y H5 respectivamente de los anillos de ciclopentadienilo de ferroceno sustituidos.

Finalmente, en 4.26 ppm se observa una señal simple que integra para diez hidrógenos corresponde a Cp de los anillos de ciclopentadienilo de ferroceno no sustituidos.

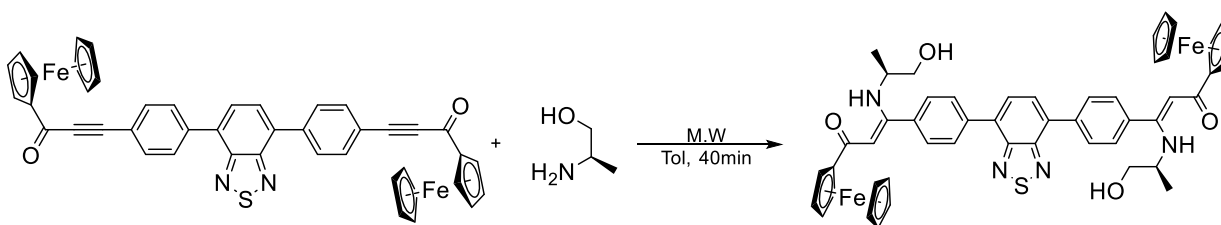
El compuesto obtenido **2a** es un buen prospecto para su uso en capa activa en celdas OPV's debido a que cuenta con un buen núcleo donador (Ferroceno) y un excelente núcleo aceptor (BTDZ) lo que genera un sistema "Push-Pull" sin embargo el enlace triple presente en la molécula, puede repercutir negativamente en la actividad fotoeléctrica que esta pueda presentar debido a su hibridación sp a sp^2 dificultaría la deslocalización electrónica.



Esquema 11. Compuesto **2a** sistema "Push-Pull".

Generación de grupo Enaminona

Como se ha mencionado en los antecedentes el enlace triple no permite un traslape eficiente con otros enlaces " π " debido a su marcado carácter de orbital "s" por ende se decidió cambiar las características electrónicas de estos compuestos generando un enlace doble por medio de una reacción química.



Esquema 12.- Generación de grupo enaminona

Para lograr esta transformación se decidió hacer uso de una reacción de adición 1,4 en la que se hace reaccionar el grupo inona con el aminoalcohol. La reacción se realizó en un reactor de microondas en tolueno durante 40 minutos con pausas de 20 minutos para vigilar el avance de la reacción y obtener el producto correspondiente. (compuesto **2b**).

Espectroscopia de RMN-¹H del compuesto **2b**

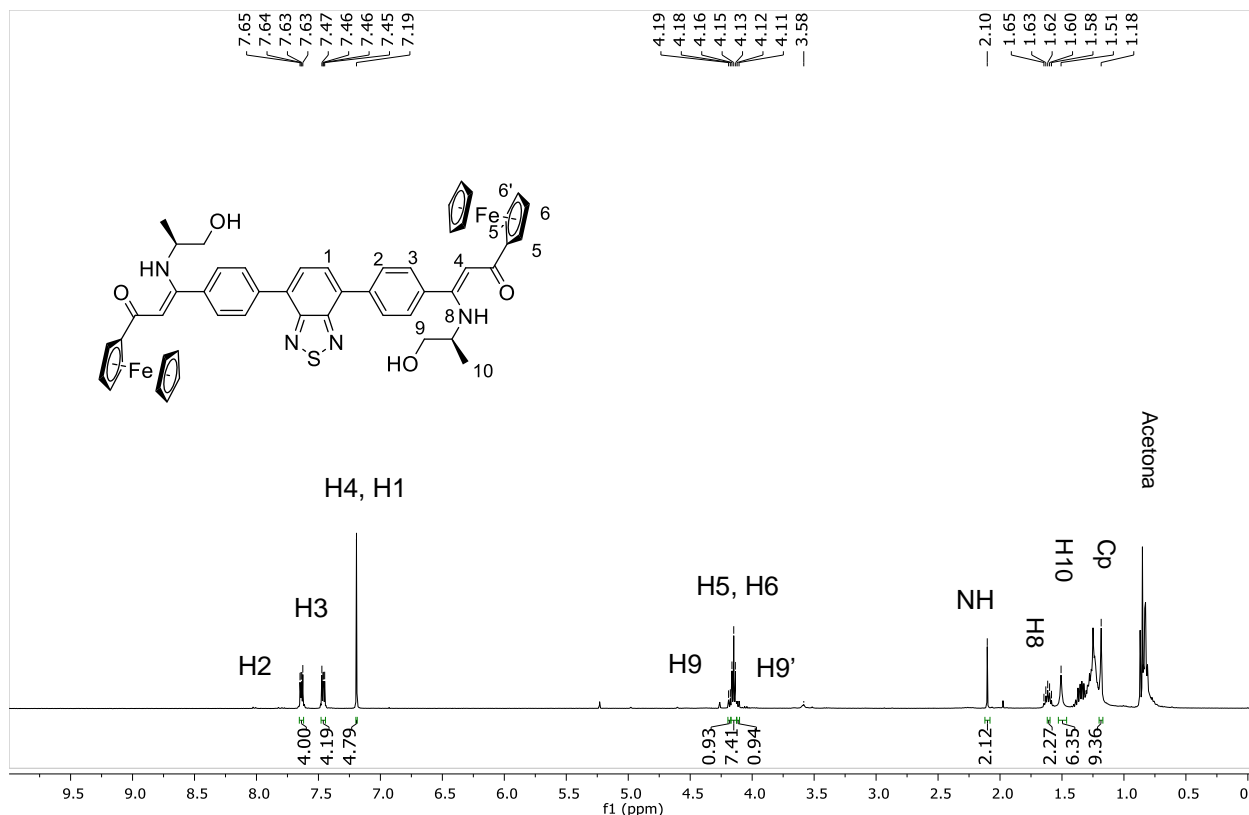


Figura 44. Espectroscopia de RMN-¹H del compuesto **2b**

En el espectro de RMN de ¹H (**figura 44**) se observan dos señales múltiples en un rango de 7.65-7.63 ppm y 7.47-7.45 ppm con una integración para cuatro hidrógenos cada una que corresponden a H2 y H3 de nuestro sistema aromático AA' y BB' sustituido en posición "para".

A continuación, se observa una señal compuesta en 7.19 ppm con una integración para cuatro hidrógenos, esta corresponde a H4 y H1 provenientes del enlace doble y del núcleo de BTZ.

Las dos señales dobles en 4.19 ppm y 4.11 ppm con una integración para un hidrógeno cada una, corresponden a H9 y H9' los cuales son hidrógenos diastereotópicos generando una señal como la que se presenta en el espectro, los dos grupos de protones absorben a campos magnéticos diferentes, siendo capaces de desdoblar unos a otros sus respectivas señales, por acoplamiento magnético.

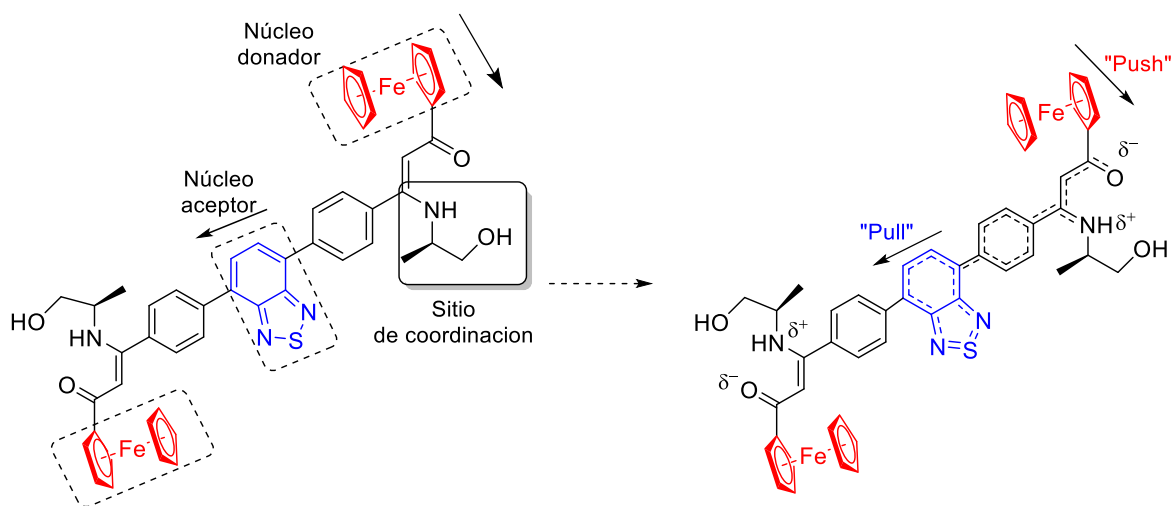
A su vez en 4.18 ppm se observa una señal triple con una integración para ocho hidrógenos que corresponde a H5 y H6 de los anillos de ciclopentadienilo de ferroceno sustituidos.

La siguiente señal simple se observa en 2.10 ppm con una integración para dos hidrógenos corresponde a NH de la amina. Posterior a esta se observa una señal séxtuple 1.65 ppm con una integración para dos hidrógenos que corresponde a H8.

Finalmente se observa una señal múltiple en 1.51 ppm con una integración para seis hidrógenos corresponde a H10 y una señal simple en 1.18 ppm con una integración para diez hidrógenos corresponde a Cp de los anillos de ciclopentadienilo de ferroceno no sustituidos.

Ventajas del grupo enaminona.

La necesidad de generar un grupo enaminona surge de que el grupo alquino no permite un solapamiento óptimo de los orbitales debido a sus características de hibridación (presenta un carácter "s" muy marcado), en cambio un enlace doble permite un traslape más efectivo.



Esquema 13. Compuesto **2b** mejora de traslape de orbitales.

Además, en nuestro grupo de investigación se ha demostrado que la enaminona con un alcohol en posición beta genera un sitio de coordinación perfecto para especies de boro y como se mencionó en los antecedentes los compuestos coordinados a boro presentan buena actividad fotoeléctrica.

Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría es una técnica electroanalítica en la cual el parámetro controlado es el potencial del electrodo de trabajo (el cual varía con el tiempo) y el parámetro medido es la corriente que fluye a través del electrodo indicador.

Dentro de las técnicas voltamperométricas destaca la de barrido triangular donde el barrido de potencial del electrodo de trabajo se efectúa de un lado a otro entre dos valores establecidos, los cuales se les conoce como potenciales de inversión (E_{λ}). En esta técnica se modifica el potencial con el tiempo sobre el intervalo de barrido de potencial, desde el primer valor de potencial preestablecido

hasta el segundo valor predeterminado y entonces se invierte el sentido del barrido regresando hasta el potencial inicial (E_i).

Esta técnica es una herramienta poderosa para la determinación de potenciales formales de pares redox y se usa particularmente en investigaciones de mecanismos de oxidación y reducción de compuestos orgánicos. A partir de la intensidad de corriente de oxidación-reducción y de los potenciales de pico, se puede obtener información sobre la reversibilidad del sistema y de las reacciones que acompañan al proceso en el electrodo.⁵⁰

Un voltamperograma cíclico se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo $E=f(i)$.

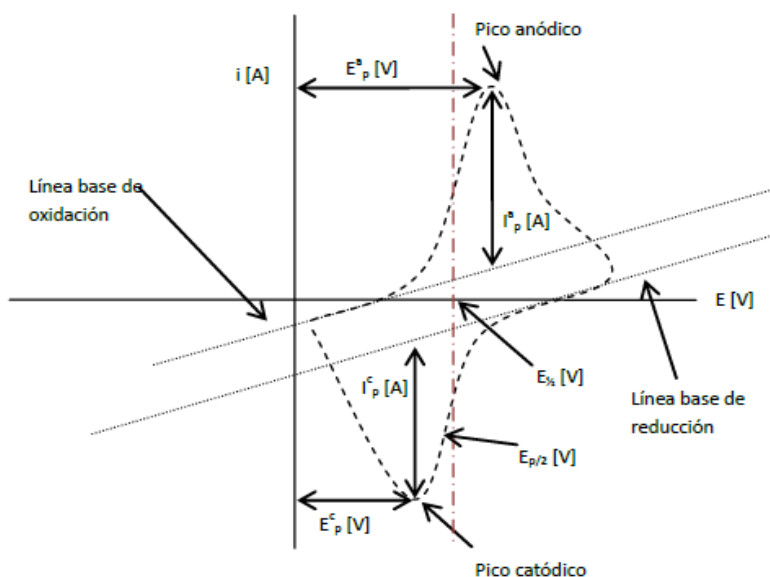


Figura.44. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo con el convenio planteado por la IUPAC

Debido a los problemas sucedidos motivo de la pandemia del COVID-19 los estudios de voltamperometria no se pudieron llevar acabo sin embargo usando de base nuestros antecedentes se espera que la molécula tenga características de un sistema reversible.

Una relación importante para un proceso reversible es la relación entre la corriente de pico, la concentración de la especie que reacciona y la velocidad de barrido. Es decir que para analizar la reversibilidad de un sistema es posible realizar barridos a distintas velocidades y observar si se obtiene una línea recta cuando se grafica $I_{p[A]}$ (corriente de pico anódico) versus $V^{1/2}$ (velocidad media de barrido), para las reacciones que tienen transferencia electrónica reversible se dice que los procesos están controlados por difusión, es decir, en el caso de que el experimento se realice de modo que no intervengan la migración y la convección, estará controlada exclusivamente por la difusión, que a su vez es función del gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo. En estos casos se cumple la siguiente ecuación⁵¹:

$$I_{p[A]} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{Ec(5)}$$

Ecuación 5. Corriente de pico anódico controlado por difusión

Por otra parte, se tiene los procesos controlados por adsorción, en estos ocurre un proceso de enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial, reteniéndose superficialmente por otra sustancia. Para la adsorción se utiliza la siguiente ecuación:

$$I_{p[A]} = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C \cdot V \quad \text{Ec(6)}$$

Ecuación 6. Corriente de pico anódico controlado por adsorción.

A partir de estas dos ecuaciones y según la relación logarítmica de la **ecuación 5**, se tiene que:

$$\text{Log } I_{p[A]} = \text{Log } (k) + 1/2 \text{ Log } (V) \quad \text{Ec(7)}$$

$$\frac{\partial \text{Log } (I_{p[A]})}{\partial \text{Log } (V)} = 0.5 \quad \text{Ec(8)}$$

Ecuación 7 y 8. Relación Logarítmica $I_{p[A]}$ controlado por difusión

Si al calcular la pendiente, obtenemos como resultado un valor igual a 0.5, este nos indica que el proceso está controlado por difusión. De la misma manera

trabajando la ecuación número 6, para los procesos controlados por adsorción tenemos que:

$$\frac{\partial \text{Log} (I_p[A])}{\partial \text{Log} (V)} = 1 \quad Ec(9)$$

Ecuación 9. Relación Logarítmica $I_{p[A]}$ controlado por difusión

En este caso al obtener una pendiente de 1 nos indicara que el proceso es controlado por adsorción.

A continuación, se presenta una serie de voltamperogramas donde se observa el comportamiento de compuestos derivados de ferroceno con arquitectura similar a los compuestos sintetizados.

En la **figura 45** se presenta el voltamperograma del ferroceno sin sustituir, el experimento se realizó en un rango de 0.0 a 0.6 V, mediante un barrido inicial hacia potenciales positivos de manera que el compuesto se halla en la zona de oxidación.

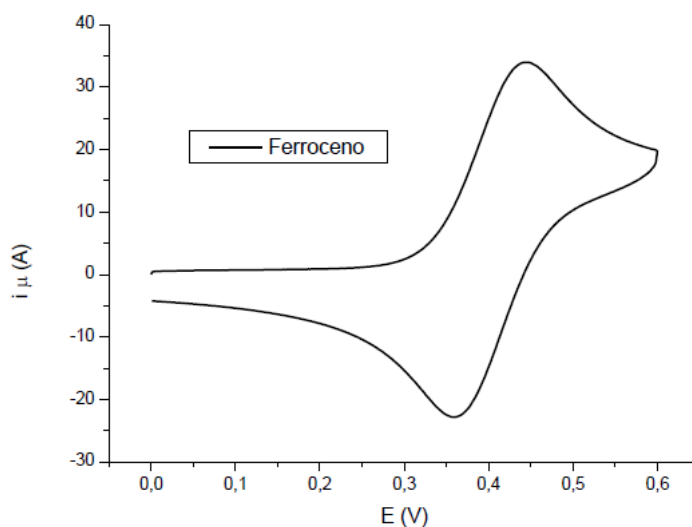


Figura 45. Voltamperograma cíclico de ferroceno 1.0×10^{-3} mol/L sobre GCE en 0.1 mol/L HFPTBA, velocidad de barrido de 0.1 V/s⁵².

De acuerdo con este resultado se observa una clara señal perteneciente al par redox de (Fc/Fc⁺), adicionalmente se anexan los resultados de distintos voltamperograma a diferentes velocidades de barrido (entre 0.05 y 1 v/s) estos se muestran en la gráfica Log $i_{pa[A]}$ (corriente pico anódico) versus Log v (velocidad de barrido), dicha grafica permitió que se obtuvieran valores de ordenada al origen, pendiente y R que permiten saber si el proceso está controlado por difusión o adsorción.

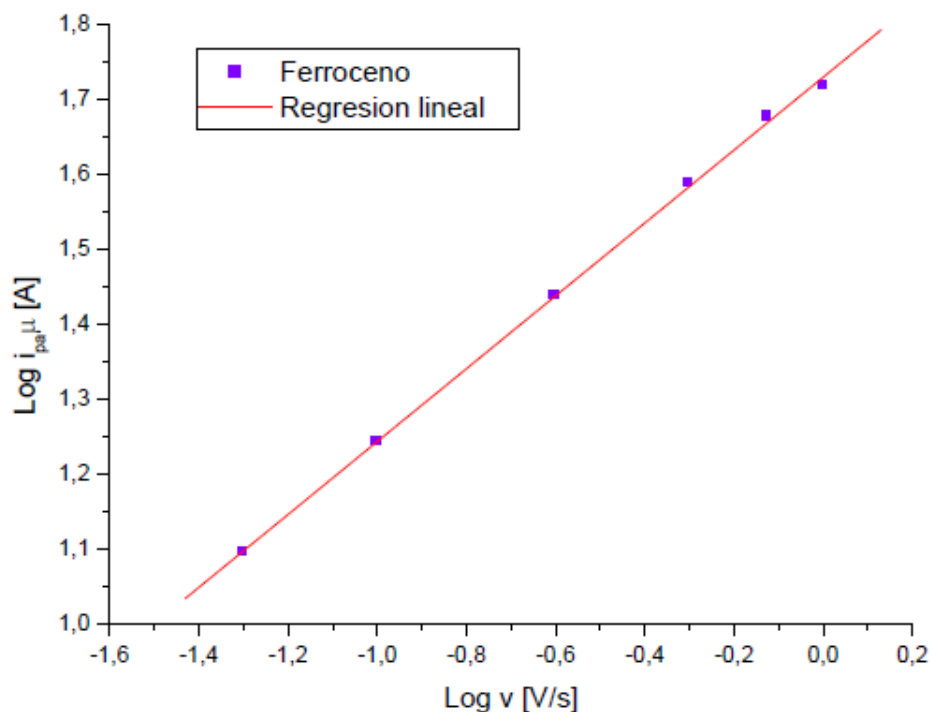


Figura 46. Gráfica $-\text{Log } i_{p[A]}$ vs $\text{Log } v$ Ferroceno sin sustituir.⁵²

	Interceptación	Pendiente	R
$i_{p[A]}$	1,72989	0,4862	0.99968

Tabla 1 Valores de la ecuación de la recta reportados para el ferroceno⁵²

De acuerdo con la teoría se sabe que cuando la derivada de $i_{p[A]}$ versus velocidad de barrido tiene un valor a 0.5 el proceso está controlado por difusión. En este caso se reporta un valor de 0.4862. Por lo que se afirma que el Fc sin sustituir

en medio acetonitrilo, es controlado por difusión característica de un sistema reversible.

En la siguiente **figura 47** se puede apreciar el comportamiento del vinil Fc en comparación con el Fc sin sustituir. La señal del Fc se repite, pero también se observa una señal atribuible al doble enlace (A) la cual no es reversible.

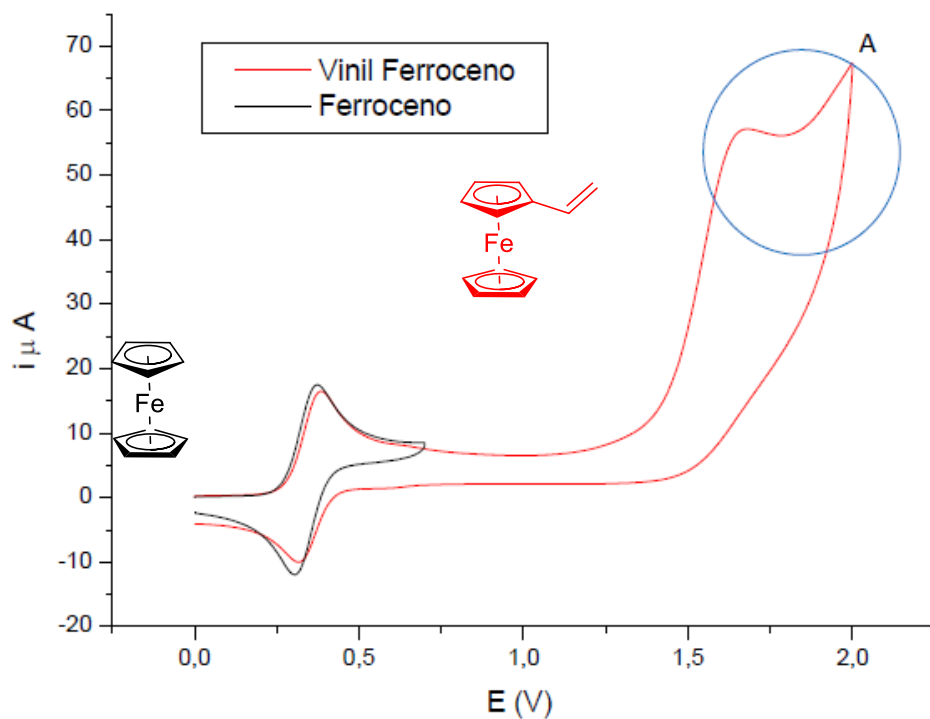


Figura 47. Voltamperograma cíclico de ferroceno $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ y Vinil ferroceno $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ sobre GCE en 0.1 HFPTBA, velocidad de barrido de 0.1 V/s^{52} .

Por otra parte, se tiene una chalcona sustituida por un grupo hidroxilo en posición orto del anillo (6). En este voltamperograma se observan señales atribuibles a la cetona (B) que favorece la donación de electrones. Y la señal de doble enlace (A) que previamente ya se hizo presente en el voltamperograma anterior.

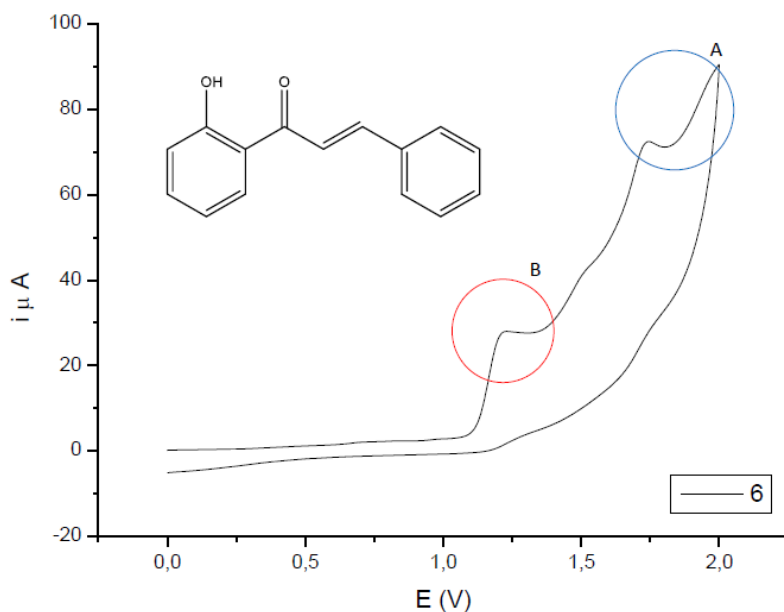


Figura 48. Voltamperograma cíclico de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-2-propen-1-ona 5.0×10^{-4} mol/L sobre GCE en 0.1 HFPTBA, velocidad de barrido de 0.1 V/s^{52} .

Una vez presentado el comportamiento del ferroceno y de la chalcona, se presenta un voltamperograma de dos ferrocenil chalconas, donde se comparan los compuestos (1) y (3) que tienen el ferroceno en el fragmento alílico de la chalcona y diferentes grupos donadores en el anillo de benceno.

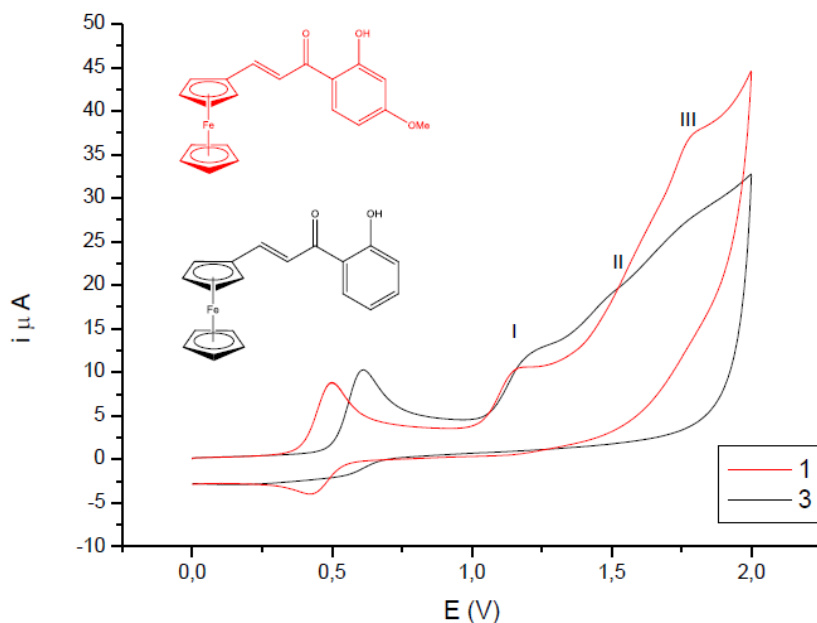


Figura 49. Voltamperograma cíclico para (1) y (3) $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ sobre GCE en 0.1 HFPTBA, velocidad de barrido de 0.1 V/s^{52} .

El comportamiento del compuesto (3) es interesante ya que al solo tener un grupo aceptor de protones hace que a la molécula le cueste más oxidarse por lo que el voltamperograma se ve desplazado hacia la derecha, es decir, se retrasa el barrido anódico. En cambio, para el compuesto (1), la señal del Fc no se ve alterada al igual que la reversibilidad.

Nuevamente se obtuvieron voltamperogramas para cada uno de estos compuestos a diferentes velocidades de barrido para generar el gráfico $\text{Log } |p_{\text{A}}|$ vs $\text{Log } v$ estos valores de pendiente se presentan en la **Tabla 2**.

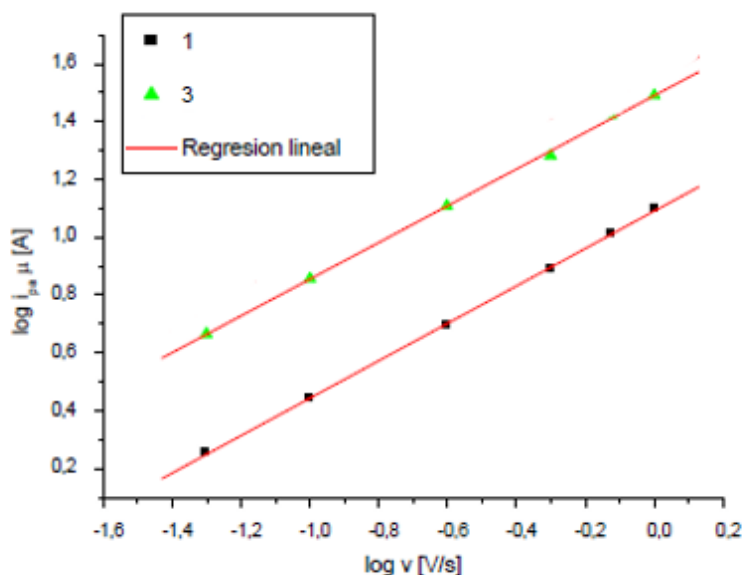


Figura 50. Log I_{pa} vs Log v para Ferrocenil chalconas (1 y 3)⁵².

	Intercepción	Pendiente	R
Compuesto 1	1.90058	0.64721	0.99981
Compuesto 3	1.48957	0.63456	0.99954

Tabla 2. Valores de la ecuación de la recta reportados para Ferrocenil chalconas(1 y 3).

Los valores reportados de las pendientes obtenidas de los gráficos resultan algo alejados de 0.5, sin embargo, se puede decir que es un proceso controlado por difusión, debido a que un proceso controlado por adsorción debe presentar un valor cercano a 1.0. Indicando así que la reversibilidad de las moléculas se ve afectada por los distintos sustituyentes reduciendo o desplazando la barrera catódica y anódica a distintos niveles, pero con un carácter marcado en la molécula debido al núcleo de Ferroceno.

La información presentada sobre el comportamiento del núcleo de Ferroceno en los distintos voltamperogramas, su reversibilidad marcada, y los cambios que presenta al estar sustituido nos define los criterios que debe cumplir una molécula a estudiar como la presente Compuesto **2b** al momento de correr un barrido de potencial.

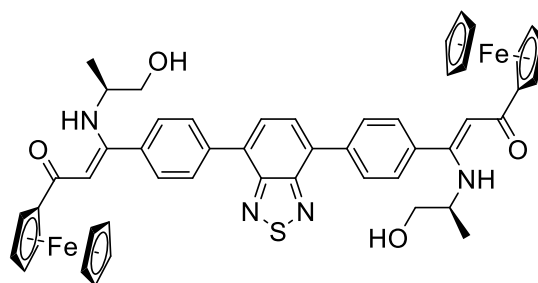


Figura 51. Compuesto 2b.

Dando así apoyo a la teoría que se tiene que la oxido-reducción debe ser reversible consecuencia del núcleo de Ferroceno y que presenta una estructura similar a la Ferrocenil chalcona, donde además se tiene la ventaja de tener un nitrógeno en vez de un anillo aromático, que en apoyo de teoría por resonancia hace que el doble enlace sea más activo y le permita resonar en toda la molécula.

Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia surgió con el estudio de la interacción entre la radiación y la materia como función de la longitud de onda (λ), la espectrofotometría corresponde a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, y a las mediciones a una determinada longitud de onda.⁵³

Debido a los problemas sucedidos motivo de la pandemia del COVID-19 los estudios de Espectroscopia Uv-vis no se pudieron llevar acabo sin embargo haciendo uso de reportes de estudios del núcleo Ferroceno y usando de base nuestros antecedentes se espera que la molécula tenga características para su uso en celdas orgánicas similares.

Un método descrito en la literatura con el objetivo de determinar el valor de la brecha energética (gap) que posee un compuesto, es el que se obtiene a partir del espectro de absorción electrónico que presenta en disolución una sustancia. De este espectro se determina el valor de energía en donde un compuesto inicia a absorber fotones del medio y que se relaciona con la diferencia de energía asociada a los niveles HOMO-LUMO en un semiconductor orgánico y que corresponde con la energía necesaria para formar al excitón en la molécula.⁵⁴

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad Ec(10)$$

Ecuación 10. Valor de Energía de inicio de absorción de fotones.

Donde E representa el valor de la energía, h el valor de la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ el valor de la longitud de onda determinada a partir del experimento de absorción molecular.

Finalmente, el rendimiento cuántico también llamado eficiencia cuántica de fluorescencia, es quizá una de las características más importantes de la fluorescencia. El rendimiento cuántico, es la relación entre el número de sucesos definidos que ocurren por fotón absorbido por el sistema⁵⁶.

$$Q_0 = \frac{\text{Número de fotones}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \quad Ec(11)$$

Ecuación 11. Rendimiento cuántico

Para la determinación de Q_0 en disoluciones esta utiliza el rendimiento cuántico de referencia o parámetro, las áreas bajo la curva de los espectros de fluorescencia, los índices de refracción y las absorbancias tanto de las muestras como la de la referencia respectivamente.^{15,16}

$$\varphi_{f,x} = \varphi_{f,st} \frac{m[f_{st}(\lambda_{ex})]}{m[f_x(\lambda_{ex})]} \left(\frac{\eta_x}{\eta_{st}} \right)^2 \quad Ec(12)$$

Ecuación 12. Rendimiento cuántico en disoluciones

Donde φ es el rendimiento cuántico, “ $m[f(\lambda_{ex})]$ ” es la pendiente de la curva construida al graficar el área bajo la curva del espectro de emisión en función de la absorbancia a la longitud de onda de excitación, “ η ” es el índice de refracción del disolvente en el que se hace la medida donde “x” hace referencia a la molécula de estudio y “st” al patrón o referencia usado para la medida.

Conclusiones

Se logró la síntesis satisfactoriamente de inona de ferroceno con bromo obteniendo el compuesto **1a** y se acopló exitosamente el núcleo de benzotiadiazol al compuesto mencionado.

Se logró realizar eficazmente un acoplamiento Suzuki Miyaura obteniendo el compuesto **2a**.

Se logró la síntesis de la enaminona correspondiente compuesto **2b** mejorando el solapamiento de enlaces haciéndolo más eficiente, así mismo el grupo funcional por si solo es un sistema que puede conjugarse.

Debido a los problemas sucedidos motivo de la pandemia del COVID-19 los estudios de propiedades físicas de voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-vis de los compuestos sintetizados no se pudieron llevar a cabo sin embargo se tiene un buen apoyo teórico que nos sugiere que la molécula pudiera tener una adecuada actividad fotoeléctrica debido a que presenta en su estructura un buen núcleo donador y un buen grupo aceptor.

Sección Experimental

Instrumentación y reactivos utilizados.

Todos los reactivos y disolventes utilizados son marca Aldrich Chemical Company y se utilizaron sin ninguna purificación adicional.

La infraestructura tanto de instalaciones, cristalería y equipo especializado para desarrollar este proyecto fue provisto por el laboratorio 4 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM.

La caracterización de los compuestos sintetizados en este trabajo de investigación fue realizada por la técnica de Resonancia magnética nuclear (RMN) en disolución para los núcleos de ^1H y ^{13}C .

Los experimentos de RMN para los núcleos de ^1H y ^{13}C para los compuestos sintetizados en este trabajo se desarrollaron en un equipo Bruker Advance III de 300 MHz y 400 MHz. Las muestras de los compuestos reportados se disolvieron en disolvente deuterado como cloroformo (CDCl_3). En los espectros de RMN para los núcleos de interés los desplazamientos químicos (δ) son reportados en partes por millón (ppm), con tetrametilsilano (TMS) como referencia.

El producto de interés en la síntesis de Inona fue aislado mediante purificación en columna cromatográfica de gel de sílice (malla 70-230), usando como eluyente una mezcla de n-hexano-acetato de etilo en diferentes proporciones.

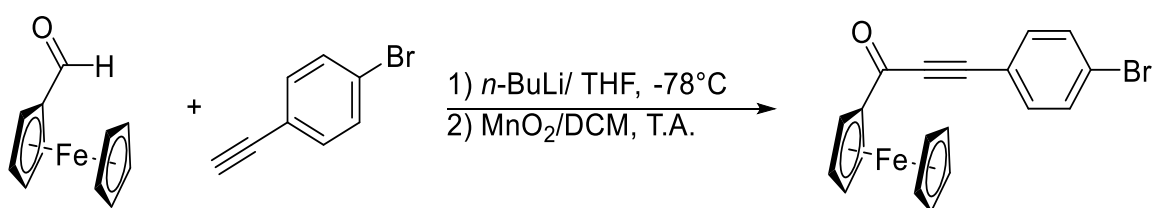
El producto de interés en el acoplamiento Suzuki Miyaura fue aislado mediante purificación en columna cromatográfica de gel de sílice (malla 70-230), usando como eluyente una mezcla de n-hexano-acetato de etilo en diferentes proporciones.

El producto final de la reacción se purificó por medio de placa preparativa de sílice (poro de 1 nm) y usando una mezcla 70:30 de hexano: acetato de etilo (ambos de grado HPLC) como fase móvil.

La reacción que emplea energía de microondas se efectuó en un reactor cerrado modelo Monowave 300 de la marca Anton Paar

Los estudios voltamperométricos estándar reportados se realizan con soluciones de cada uno de los compuestos a una concentración de orden 10^{-4} mol/L en un “blanco” que contiene HFPTBA como electrolito soporte de concentración 0,1 mol/L disuelto en CH_3CN . Cada una de estas disoluciones se prepara en un matraz aforado de 10 mL y se lleva a una celda de volumen estándar de 25 mL. Se utiliza un electrodo de trabajo Carbón vítreo o GCE, un electrodo auxiliar (Pt) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl).⁵²

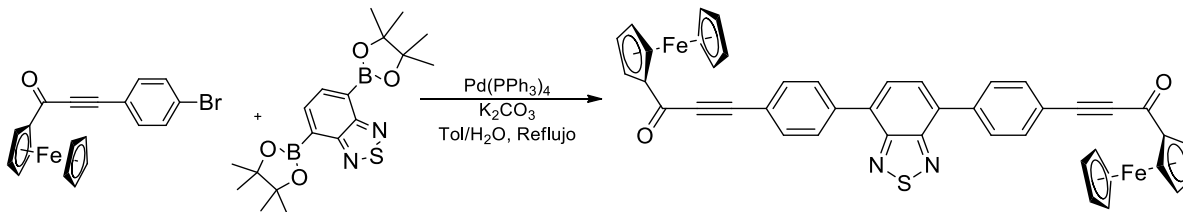
Método general para Síntesis de inona



Esquema 14. Síntesis Global Ynona de Ferroceno.

En un matraz redondo de 50 mL se colocó el 1-bromo-4-etinilbenceno (1.5 mmol), se puso bajo atmosfera inerte, disolviéndose en 5 mL de THF anhidro, se bajó la temperatura a -78°C . Después se adiciono lentamente *n*-BuLi (1.55 mmol). Luego de 5 min se agregó gota a gota el ferrocencarboxaleido (1.4 mmol) previamente disuelto en 2 mL de THF. Se dejó correr la reacción durante 2 h a -78°C y después se dejó subir a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó al medio de reacción 10 mL de una solución saturada de NH_4Cl y se extrajo con acetato de etilo, se evaporo el disolvente bajo presión reducida. Para llevar a cabo la oxidación del alcohol obtenido, el crudo de reacción se disolvió en CH_2Cl_2 (30 mL), agregándose MnO_2 activado (11.2 mmol). La reacción se dejó en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Concluido el tiempo previamente estipulado, se filtró el medio de reacción en una columna de sulfato de sodio y Celita y se evaporó el disolvente. El producto de interés se purifico en una columna cromatográfica de gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de *n*-hexano-acetato de etilo obteniendo el producto deseado en 98:2.

Método general para Acoplamiento Suzuki Miyaura

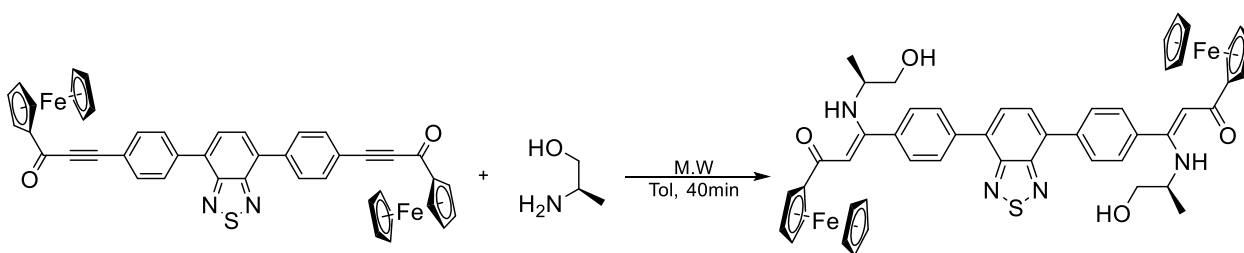


Esquema 15. Método General Acoplamiento Suzuki Miyaura

En un matraz Schlenk previamente seco o libre de agua se colocó en la pared interior el compuesto 1a sintetizado anteriormente (0.52 mmol) con el éster borónico del benzotiadiazol(0.26mmol) adicionando el catalizador tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0.03mmol) y K_2CO_3 (1mmol) una vez sellado se puso bajo atmósfera inerte, disolviéndose con una mezcla de tolueno:H₂O previamente desgasificada y conectando una corriente de reflujo de refrigerante en las paredes exteriores del matraz Schlenk

La reacción se dejó en agitación a reflujo durante 12 h. Concluido el tiempo de reacción, se filtró el crudo en una columna de sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El producto de interés se purificó en una columna cromatográfica de gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de n-hexano-acetato de etilo en diferentes proporciones.

Método general para generación de grupo Enaminona



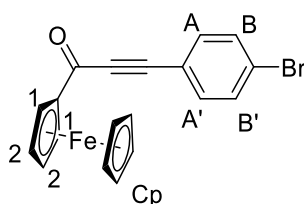
Esquema 16- Generación de grupo enaminona.

En un reactor de microondas se colocó la ynona de ferroceno acoplada (0.1741 mmol) con el (R)-(-)-2 Amino-1-propanol(27.5mmol) disolviéndose en 10 mL de tolueno una vez sellado se introdujo en el Monowave 300 de la marca Anton Paar

por un periodo de 40 minutos en el que se siguió el avance de la reacción en 2 pausas de 20 minutos cada una para corroborar el avance de reacción.

Concluido el tiempo de reacción, se filtró el medio en una columna de sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El producto final de la reacción se purificó por medio de placa preparativa de sílice (poro de 1 nm) y usando una mezcla 70:30 de hexano: acetato de etilo (ambos de grado HPLC) como fase móvil.

Resumen Espectroscópico

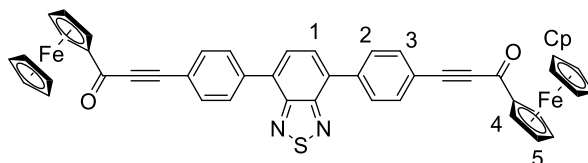


Compuesto: **1a**

Fórmula molecular: $C_{19}H_{13}BrFeO$

Masa molar: 393.06C g/mol

RMN-¹H ($CDCl_3$, 300MHz) δ ppm: 7.41 (d, $J=9.3$ Hz, 2H, BB'); 7.24 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, AA'); 4.16 (m, 4H, H1 y H2); 4.05(s, 5H, Cp). **RMN-¹³C** ($CDCl_3$, 75MHz) δ ppm: 19.55-19.52 (C9); 30.68 (Cp); 31.57 (C10); 53.19 (C8); 85.16 (C5); 86.35 (C6); 119.33 (C3); 124.03 (C4); 132.13 (C2); 133.1 (C1); 192.19 (C7).

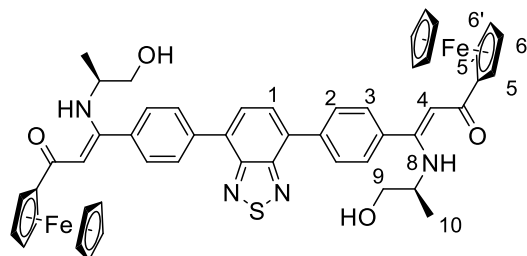


Compuesto: **2a**

Fórmula molecular: $C_{44}H_{28}Fe_2N_2O_2S$

Masa molar: 760.47 g/mol

RMN-¹H ($CDCl_3$, 400MHz) δ ppm: 8.03 (d, $J=8.52$ Hz, 4H, H2); 7.82(s, 2H, H1); 7.79 (d, $J=8.40$ Hz, 4H, H3); 4.98 (t, $J=2.12$ Hz, 4H, H4); 4.60(t, $J=1.96$ Hz, 4H, H5); 4.26 (s, 10H, Cp).



Compuesto: **2b**

Fórmula molecular: $C_{50}H_{46}Fe_2N_4O_4S$

Masa molar: 910.69 g/mol

RMN- 1H ($CDCl_3$, 400MHz) δ ppm: 7.65 (m, 4H, H2); 7.47 (m, 4H, H3); 7.19(s, 4H, H4 y H1); 4.19 (d, $J=6.02$ Hz, 1H, H9)); 4.18 (t, $J=6.32$ Hz, 8H, H5 y H6); 4.11 (d, $J=6.11$ Hz, 1H, H9'); 2.10 (s, 2H, NH); 1.65 (s, $J=6.16$ Hz, 2H, H8); 1.51 (m, 6H, H10); 1.18(s, 10H, Cp)

Referencias

- 1.- US Energy Information Administration. (2013). International Energy Outlook. E.U.A. eia. <http://www.eia.gov/forecasts/ieo>.
- 2.- Liang F., Chen J., Cheng Y., Wang L., Dongge M., Jing X. y Wang F. (2003), *J. Mater. Chem.*, (13), 1392.
- 3.- Callister William D, *Ciencia e ingeniería en Ingeniería de los materiales Vol. 2*, (2000), España, Barcelona, editorial Reverte.
- 4.- Noffatt William C, Pearsall George W, Wulf J., *Introducción a la ciencia de los materiales Vol. 1*, (1968), España, editorial Limusa-Wiley, pp. 125-147.
- 5.- Hewitt Paul G., *Física Conceptual*, (1999), Física Conceptual, México, editorial Addison Wesley Longman, pp 436-457.
- 6.- Zhang J., Xu W., Sheng P., Zhao G., Zhu D., (2017), Organic Donor–Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors *Chem. Rev.*, (50), 1654–1662
- 7.- Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L., (2002), *Adv. Mater* (14), 99.
- 8.-A. Longoria, (2009), Síntesis enzimática de polímeros intrínsecamente conductores, Tesis Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México
- 9.- Callister William D, *Ciencia e ingeniería en Ingeniería de los materiales Vol. 2*, (2000), España, Barcelona, editorial Reverte.
- 10.- Vahlenkamp T., Wegner G., *Macromol.*, (1994), *Chem. Phys.* 195, 1933.
- 11.- Su W-P, Shrieffer J. R., Heeger A. J., (1980), *Phys. Rev. B* 22, 2099.
12. Tippens P. E. *Física: Conceptos y aplicaciones 2da Ed*, (1989), México, editorial McGraw Hill.
- 13.- Bopyestad L. Robert, Nashelsky L: *Electrónica; teoría de circuitos, 6ta Ed.*, (2002), editorial Pearson Educación, pp. 1-21.
- 14.- Albella M., Martínez-Duart J. M., Agulló-Rueda F., *Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica*, (2005), editorial Pearson.

- 15.- Tang C. W. Pat US., (1979), 4164431 A,
- 16.- Tang C. W., (1986), *Appl. Phys. Lett.* (48), 183.
- 17.- Halls J. J. M., Pichler K., Friend R. H., Moratti S. C. y Holmes A. B., (1996), *Appl. Phys. Lett.* (68), 3120.
- 18.- Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F. y Heeger A. J., (1995), *Science*, (270), 1789–1791.
- 19.- Park S. H., Roy A., Beaupre S., Cho S., Coates N., Moon J. S., Moses D., Leclerc M., Lee K. y Heeger A. J., (2009) *Nat. Photonics* (3), 297–302.
- 20.- M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn y M. J. A. de Voigt, (2000), *Appl. Phys. Lett.* (77), 2255.
- 21.-Heliatek Global leader for organic solar films ,(2013), , Alemania, Heliatek The future is light http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organischesolarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-alstechnologiefuehrer/?lang=en.
- 22.-Sigma Aldrich.,(2015) *Organic Photovoltaics*, Material science <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/opv-tutorial.html>
- 23.- Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T. y Hummelen J. C., (2001), *Appl. Phys. Lett.*(78), 841.
- 24.- Schilinsky P., Waldauf C. y Brabec C. J., (2002), *Appl. Phys. Lett.*(81), 3885.
- 25.- Padinger F., Rittberger R. S. y Sariciftci N. S., (2003), *Adv. Funct. Mater.* (13), 85–88.
- 26.- Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha and M. Ree, (2006), *Nat. Mater.*(5), 197–203.
- 27.- Schilinsky P., Asawapirom U., Scherf U., Biele M. y Brabec C. J., (2005), *Chem. Mater.*(17), 2175–2180.

- 28.- Yu G., Gao J., Hummelen, J. C., Wudl F. Heeger J., (1995), *Science*(270), 1789–1791.
- 29.- Wienk M. M., Kroon J. M., W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal y Janssen R. A. J., (2003), *Angew.Chem.*(42), 3371–3375.
30. Neas E., Collins M., Kingston H.M., y Jassie L.B., (1988), Introduction to microwave sample preparation: theory and practice, American Chemical Society, Washington, DC
31. Waisser, K., Gregor, J., Kubicová, L., Klimešová, V., Kuneš, J., Macháček, M., y Kaustová, J., (2000), *European journal of medicinal chemistry*(35), 733-741.
- 32.-Kealy T., Pauson J., (1951), *P. L. Nature* (168), 1039-1040
33. Werner H., (2012), *Angew. Chem. Int.*(51), 6052-6058.
34. Horikoshi R. y Mochida T., (2010), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5355–5371.
35. -Kaur S, Dhoun S., Depotter G., Kaur P., Clays K.y Singh K., (2015), Synthesis, linear and nonlinear optical properties of thermally stable ferrocene-diketopyrrolopyrrole dyads, *RSC Adv.*5(103), 84643-84656.
- 36.- Maligaspe, E., Pundsack T. J., Albert L. M., Zatsikha, Y. V., Solntsev, P. V., Blank D. A., y Nemykin V. N., (2015), Synthesis and Charge-Transfer Dynamics in a Ferrocene-Containing Organoboryl aza-BODIPY Donor–Acceptor Triad with Boron as the Hub, *Inorganic Chemistry* 54(8), 4167–4174
- 37.- Campidelli S., Vázquez E., Milic D., Prato M., Barberá J., Guldi D. M. y Deschenaux R., (2004), Liquid-crystalline fullerene–ferrocene dyads, *J. Mater. Chem.*14(8), 1266–1272.
- 38.- Guo X., Facchetti A., Marks T. J., (2014), *Chem. Rev.*114, 8943–9021.
39. Dutta P., Kim J., Eom S. H., Lee W.-H., Kang I. N., (2012), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*4, 6669–6674.

- 40.- Balasankar T., Gopalakrishnan M., Nagarajan S., (2005), *Eur. J. Med. Chem.* **40**, 728–731.
- 41.- Rocher A., Dumas C., Cock J. M., (2005), *Gene*(344), 181–192.
- 42.- Chimirri A., Grasso S., Monforte M., Rao A., Zappala M., Pannecouque C., Witvrouw M., Balzarini J., De Clercq E., (1999), *Antiviral Chem.*(10), 211–217.
- 43.- Shehzad R. A., Iqbal J., Khan M. U., Hussain R., Javed A., Khalid, M., (2020). Designing of Benzothiazole based Non-fullerene Acceptor (NFA) Molecules for Highly Efficient Organic Solar Cells, *Computational and Theoretical Chemistry* (1181), 112833.
- 44.- a) Imai, K. *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1956**, 76, 405. b) Fawcett, C. H.; Firu, R. D.; Spencer, D. M. *Physiol. Plant. Pathol.* **1971**, 1, 163. c) Chowdhury, C.; Kundu, N. G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 55, 7011. d) Quesnelle, C. A.; Gill, P.; Dodier, M.; St. Laurent, D.; Serrano- Wu, M.; Marinier, A.; Martel, A.; Mazzucco, C. E.; Stickle, T. M.; Barret, J. F.; Vyas, D. M.; Balasubramanian, B. N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 519. e) Kuklev, D. V.; Domb, A. J.; Dembitsky, V. M. *Phytomedicine.* **2013**, 20, 1145.
- 45.- a) Bulanov, D. A.; Novokshonova, I. A.; Novokshonov, V. V.; Ushakov I. A.; Sterkhova, I. V. *Synth. Commun.* **2017**, 47, 335. b) Harigae, R.; Moriyama K.; Togo, H. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2049. c) Jonu'sis, M.; Šteinys, L.; Buk'snaitien 'e R.; and Č'ikotien 'e, I. *Synthesis*, **2016**, 1. d) Yoshida, M.; Saito, K.; Fujino, Y.; T. Doi, T. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 70, 3452. e) Ponpandian, T.; Muthusubramanian, S. Rajagopal, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3974. f) Shao, J.; Huang, X.; Hong, X.; Liu, B.; Xu, B. *Synthesis*, **2012**, 1798. g) Zhou, J.; Zhang, G. L.; Zou, J. P.; Zhang, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3412. h) Pan, C.; Huang, B.; Hu, W.; Feng, X.; Yu, J. *T. J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 2087. i) Song, Y.-K.; Qian, P.-C.; Chen, F.; Deng, C.-L.; Zhang, X.-G. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 72, 7589. j) Vasilyev, A. V.; Walspurger, S.; Haouas, M.; Sommer, J.; Pale, P. *Rudenko, A. P. Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 3483. k) Vasil'ev, A. V.; Walspurger, S.; Pale, P.; Sommer, J.; Haouas, M.; Rudenko, A. P. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, 40, 1769. k) Vasilyev, A. V.; Walspurger, S.; Pale, P.

Sommer, J. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 3379. l) Glotova, T. E.; Dvorko, M. Y.; Albanov, A. I.; Kazheva, O. N.; Shilov, V.; D'yachenko, O. A. *Russ. J. Org. Chem.*, **2008**, 44, 1532. m) Yin, L.; Wang, L. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5935. n) Clarke, A. K.; James, M. J.; Brien, P. O.; Taylor, R. J. K.; Unsworth, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 13798

46.- a) Whittaker, R. E.; Dermenci, A.; Dong, G. *Synthesis*, **2016**, 161. b) Huang, H.; Zhang, G.; Chen, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7872. c) Tan, H.; Li, W.; Wang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 8374. d) Wang, H.; Guo, L.-N.; Wang, S.; Duan, X.-H. *Org. Lett.*, **2015**, 17, 3054. e) Wang, P.-F.; Feng, Y.-S.; Cheng, Z.-F.; Wu, Q.-M.; Wang, G.-Y.; Liu, L.; Dai, L.; Xu, J.; Xu, H.-J. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9314.

47. Najera, C.; Sydnes, L. K.; Yus M. (**2019**) *Chem. Rev.*(20), 11110.

48. a) Logue, M. W.; Moore, G. L. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 131. b) Sun, W.; Wang, Y.; Wu, X.; Yao, X. *Green Chem.* **2013**, 15, 2356. Tohda, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis*, **1977**, 777.

49. Ballinas-Indili R., Sánchez-Vergara M. E., Toscano R. A., y Álvarez-Toledano, C., (**2020**). Synthesis, Doping and Characterization of new Molecular Semiconductors Containing (2E, 4Z)-5, 7-diphenylhepta-2, 4-dien-6-ynoic acids, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*.

50. Baeza Reyes A., García Mendoza A. de J., (**2011**). "APOYO FUNDAMENTOS ELECTROANALITICA" UNAM, pp 61.

51. Baeza Reyes A., García Mendoza A. de J., (**2011**). "APOYO FUNDAMENTOS ELECTROANALITICA" UNAM, pp 72.

52. Figueroa Arenas F. P., (**2016**), CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 1-(2'-HIDROXIFENIL)-3-FENIL-2-PROPEN-1-ONAS y 1-(2'-HIDROXIFENIL)-3-FERROCENIL-2-PROPEN-1-ONASSUSTITUIDAS (Tesis de Licenciatura). Universidad Andres Bello Facultad de Ciencias Exactas, Chile.

53. Muller Theunis J., Conradie Jeanet, Erasmus Elizabeth, (2012), A spectroscopic, electrochemical and DFT study of para-substituted ferrocene-containing chalcone derivatives: Structure of FcCOCHCH (p-tBuC₆H₄), *Polyhedron*, pp 257–266
54. Mazzi Katherine A., Luscombe Christine K., (2015), The future of organic photovoltaics, *Chem. Soc. Rev.*(44), 83.