



Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla

Facultad de ciencias Químicas

Instituto de Ciencias

Posgrado en Ciencias Químicas

**Estudio de la polimerización de
ferrocenilsilanos en presencia de fullereno C₆₀
y nanotubos de carbono**

Tesis para obtener el título de
Maestro en Ciencias Químicas

Presenta

Lic. Agustín Lara Aceves

Director de Tesis

Dr. Armando Ramírez Monroy

Puebla, Pue.



Esta tesis se realizó en el Centro de Química del Instituto de Ciencias, bajo la dirección del Dr. Armando Ramírez Monroy, con apoyo de la beca de Maestría No. **697342/581641** otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia.



A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. Maribel Arroyo Carranza, Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz, Dra. Mou Pal y la Dra. Brenda Leonor Sánchez Gaytán, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada “**Estudio de la polimerización de ferrocenilsilanos en presencia de fullereno C60 o nanotubos de carbono**”, que presenta el alumno **Agustín Lara Aceves** para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los diez días del mes de agosto del año dos mil dieciocho.

ATENTAMENTE

Dra. Maribel Arroyo Carranza

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

Dra. Mou Pal

Dra. Brenda Leonor Sánchez Gaytán

PARTICIPACIÓN EN SIMPOSIOS Y CONGRESOS

- ❖ EuCOMC, **New Approach on the Synthesis of Poly(ferrocenylsilane)-Fullerene C₆₀ Composites**, Lara, A.; Arroyo, M.; Ramírez-Monroy, A., * Amsterdam, Holanda, 9-13 julio 2017.
- ❖ Encuentro de Química Inorgánica. **Compositos fullereno-C₆₀/poliferrocenilsilano mediante polimerización por apertura de anillo (ROP)**, Lara Aceves, Agustín; Arroyo, Maribel; Ramírez Monroy, Armando, * Hermosillo, Sonora, México, 5-8 septiembre 2017.
- ❖ Amexcarb, **Fullereno C₆₀ y nanotubos de carbono como dopantes de un polímero organometálico de hierro**, A. Lara Aceves, L. F. Cházaro Ruiz, M. Arroyo, A. Ramírez-Monroy, * San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 14-17 de noviembre 2017.
- ❖ Simposio interno del Posgrado en Ciencias Químicas, **Compositos poliferrocenilsilano - fullereno mediante polimerización por apertura de anillo**, Lara Aceves, Agustín, Ramírez Monroy, Armando, * Puebla, Puebla, México, 24 al 28 de octubre de 2016.
- ❖ Simposio interno del Posgrado en Ciencias Químicas. **Síntesis y Caracterización de ferrocenilsilanos como precursores de polímeros organometálicos**, Lara Aceves, Agustín, Ramírez Monroy, Armando, * Puebla, Puebla, México, 12 al 15 de octubre de 2015.

AGRADECIMIENTOS

- Gracias a todas y cada una de las personas importantes para mí, que han estado ahí para apoyarme y darme las fuerzas y ánimos para sacar este trabajo y proyecto adelante.
- Un agradecimiento a taxi pizza, por alimentarme, y darme las energías y fuerzas mediante la comida.
- Los autores agradecen a Fabiola Estrella Figueroa Cervantes y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.
- Los autores agradecen a Ana Iris Pena Maldonado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.
- Dra. Esther Sánchez Castro del programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía del Cinvestav, Saltillo y M. en C. Martha Elena Rivas Aguilar del Laboratorio de Microscopía del Cinvestav, Saltillo por los estudios térmicos y de microscopia.
- Un agradecimiento al Dr. José Luis Garate Morales de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, por el equipo IR para los estudios realizados.
- Un agradecimiento al Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez del laboratorio de difracción de Rayos X del centro de química del ICUAP, por los trabajos realizados.
- Francisco Botello Rionda, del Cinvestav Unidad Saltillo por la realización de los estudios de TGA y DSC mostrados en este trabajo.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	8
HIPÓTESIS	22
OBJETIVOS	23
CAPÍTULO 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
2.1. Síntesis de [1]ferrocenilsilanos y poliferrocenilsilanos	26
2.2. Síntesis de compositos poliferrocenilsilano/fulereno C ₆₀ (PFS-C ₆₀)	49
2.3. Síntesis de compositos poliferrocenilsilano/nanotubos de carbono (PFS-CNT)	67
CONCLUSIONES	84
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	88
3.1. Reactivos	89
3.2. Equipo e instrumental	89
3.3. Métodos de Síntesis	91
REFERENCIAS	97
APÉNDICE	102

RESUMEN

El ferroceno (**1**) es uno de los compuestos más estudiados en Química Organometálica y dada su gran reactividad química tiene la capacidad de generar ferrocenofanos tensionados, con heteroátomos como puentes entre los dos anillos ciclopentadienilo, a partir del 1,1'-dilitioferroceno (**2**). En particular, el ferrocenilsilano, con un fragmento SiR_2 como puente, conduce a la formación de ferrocenofanos, los cuales gracias a sus características y tensión en los anillos Cp del ferroceno, son empleados en la fabricación de polímeros conductores organometálicos, presumiblemente, a través de un mecanismo radicalario de polimerización por apertura de anillo. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y la caracterización del 1,1'-dimetil(ferrocenilsilano) (**3**) el cual es un ferrocenofano altamente reactivo, inestable al oxígeno y humedad del ambiente. No obstante, la adición del diclorodifenilsilano al 1,1'-dilitioferroceno (**2**), conduce al 1,1'-difetil(ferrocenilsilano) (**7**) análogo, el cual es un compuesto más estable que una vez puro puede tolerar la humedad y el oxígeno del ambiente por cortos periodos de tiempo permitiendo así su estudio. Cabe mencionar que los ferrocenofanos **3** y **7** producen polímeros de peso molecular muy similar, sin embargo, sólo **7** fue adecuado para llevar a cabo su estudio de reactividad frente a fullereno C_{60} o nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT por sus siglas en inglés). Al variar las proporciones empleadas de fullereno C_{60} o CNT frente a **7** se observaron en ambos casos materiales muy homogéneos morfológicamente, aunque respecto a su composición es posible observar que, en los experimentos, variando las cantidades de CNT (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m) existe una ligera fluctuación en la presencia de Si y Fe dentro del material. Por otra parte, al emplear fullereno C_{60} (2, 6, 9, 12 y 15 %m/m), la presencia de elementos se mantiene de manera homogénea sin importar la cantidad de fullereno C_{60} empleada.

ABSTRACT

Ferrocene (**1**) is one of the most studied compounds in Organometallic Chemistry. Due to its great chemical reactivity, it has the capacity to generate strain ferrocenophanes containing a heteroatom as a bridge between the two cyclopentadienyl rings when it is starting from 1,1'-dilithioferrocene (**2**). In particular, ferrocenylsilane, with a SiR₂ fragment as a bridge, leads to the formation of ferrocenophanes, which thanks to their characteristics and strain among the Cp rings of ferrocene are used in the manufacture of organometallic conducting polymers, presumably through a radical ring opening polymerization mechanism. In the present work, the synthesis and characterization of 1,1'-dimethyl(ferrocenylsilane) (**3**) were carried out. Compound **3** is a highly reactive ferrocenophane, unstable to oxygen and humidity of the environment. However, the addition of dichlorodiphenylsilane to 1,1'-dilithioferrocene (**2**), leads to 1,1'-diphenyl(ferrocenylsilane) (**7**), which is a more stable compound than once it is isolated pure can tolerate moisture and the oxygen of the environment for short periods of time allowing its study. It should be mentioned that ferrocenophane **3** and **7** produce polymers of very similar molecular weight, however, only **7** was adequate to carry out its reactivity study against fullerene C₆₀ or SWCNT. When the used proportions of fullerene C₆₀ or CNT against **7** are modified in both cases morphologically homogeneous materials are obtained. However, respect to their composition, it is possible to observe that when the amounts of CNT is modified in the experiments (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9% m/m) there is a slight fluctuation in the presence of Si and Fe within the material. On the other hand, when fullerene C₆₀ (2, 6, 9, 12 and 15% m/m) was used the presence of elements is maintained homogeneously, regardless of the amount of fullerene C₆₀ used.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El ferroceno (Fc) fue descubierto independientemente por dos grupos de investigación en 1951 y fue propuesto inicialmente como un compuesto con los ligantes ciclopentadienilo (Cp) enlazados σ al átomo metálico.^[1,2] Poco después, Woodward sugirió una estructura *sándwich* para este nuevo compuesto y fue rápidamente confirmado por difracción de rayos X (Figura 1).^[3] El ferroceno es el primer *compuesto tipo sándwich* conocido donde dos ligantes ciclopentadienilo se encuentran enlazados de manera paralela a un átomo central de hierro y a pesar de su intenso estudio por más de 60 años, el ferroceno todavía atrae el interés de muchos científicos que actualmente están trabajando en una amplia variedad de disciplinas, tales como nanotecnología, electrónica, fármacos, entre otros.

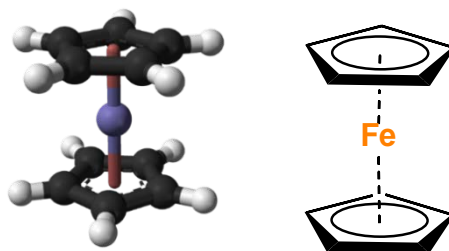
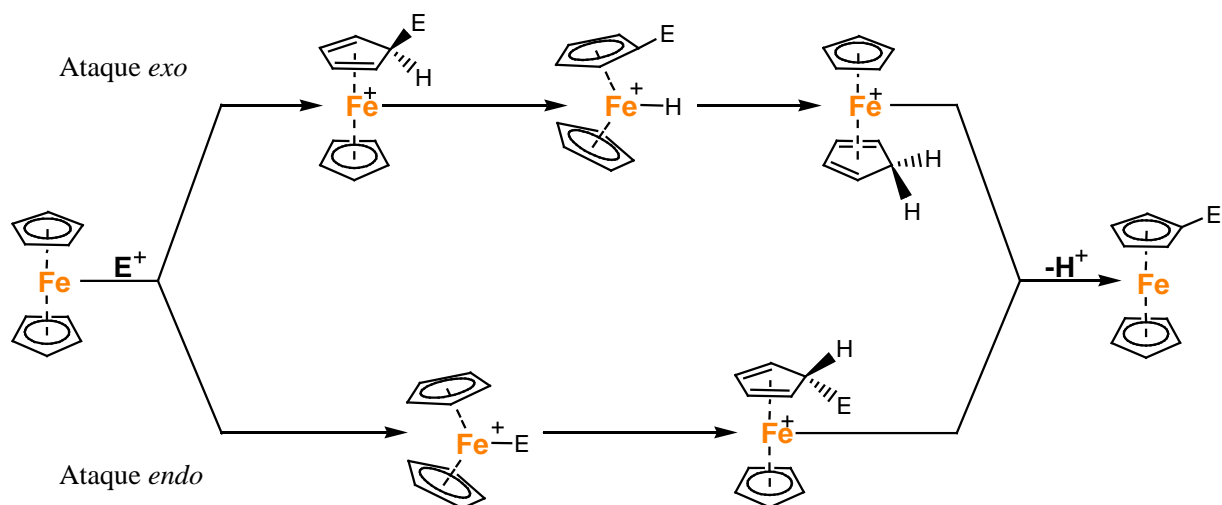


Figura 1. Estructura del ferroceno.

Los ligantes ciclopentadienilo (Cp) en el ferroceno están enlazados covalentemente al centro metálico, pero estos pueden rotar respecto uno del otro, con una barrera de rotación de 3.8 KJ mol^{-1} a temperatura ambiente mientras que a baja temperatura tiene un intervalo entre $7.5\text{-}9.6 \text{ KJ mol}^{-1}$.^[4] El ferroceno es un compuesto diamagnético de 18 electrones donde el átomo de hierro tiene una configuración d^6 y la aromaticidad de la molécula fue demostrada en 1952 por Woodward y colaboradores.^[5] El ferroceno actúa como una base débil, por tanto, los anillos Cp en el ferroceno pueden sufrir reacciones de sustitución electrofílica al igual que ocurre en sistemas orgánicos, sin embargo, el mecanismo típico es aun controversial, pero se piensa que las reacciones podrían también iniciar por el ataque del electrófilo sobre el centro metálico, para dar un intermediario flexionado, seguido de la migración del electrófilo al ligante Cp y entonces se da la desprotonación (Esquema 1).^[6] No obstante, el ferroceno lleva a cabo varias reacciones aromáticas incluyendo la acilación Friedel-Crafts, la cual, en el ferroceno es 10^6 veces más reactivo que en el benceno.



Esquema 1. Reacción de sustitución electrofílica en el ferroceno.

Adicionalmente, el ferroceno también presenta la capacidad de ser oxidado reversiblemente al catión ferricinio (Figura 2) mediante transferencia monoeléctrica ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) y esta capacidad hace al ferroceno atractivo para su uso en sensores químicos y otras tecnologías, ya que los electrones π de los anillos Cp del ferroceno están deslocalizados en los orbitales “*d*” del metal, lo que hace al ferroceno y sus derivados compuestos de gran interés para la construcción de materiales conductores y optoelectrónicos.

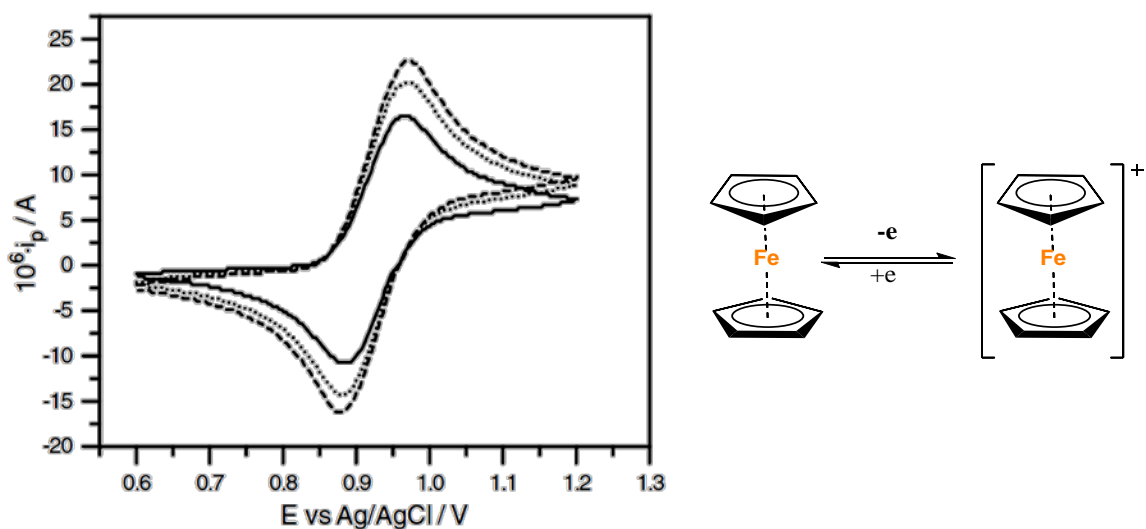
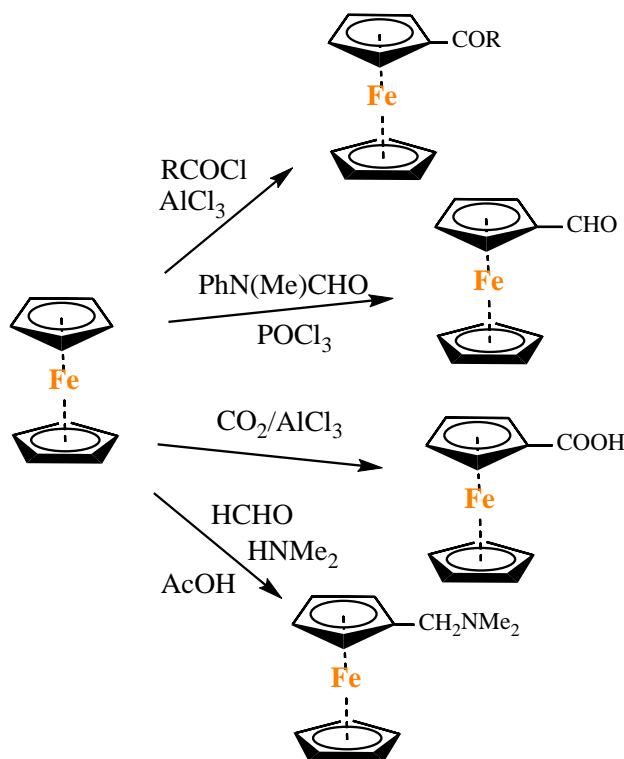


Figura 2. Voltamperometría cíclica del ferroceno (0.002 M) empleando un electrodo de Pt en *N,N*-dimetilformamida (DMF).^[7]

La estabilidad del ferroceno a las condiciones ambientales y su variada reactividad, permitió la preparación de derivados de ferroceno con anillos sustituidos por grupos funcionales como: aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos, cetonas, etc. que, a diferencia de la mayoría de los compuestos organometálicos, el ferroceno y sus derivados son solubles en una gran variedad de disolventes orgánicos y son estables al aire, incluso a altas temperaturas (Esquema 2).^[8]



Esquema 2. Funcionalización del ferroceno.

El ferroceno también reacciona fácilmente con *n*-butilio (*n*BuLi) para llevar a cabo reacciones de intercambio metal-hidrógeno (litiación) produciendo 1-litioferroceno y/o 1,1'-dilutioferroceno (**A**, Figura 3), donde este último a su vez es un nucleófilo versátil para la obtención de *ferrocenofanos*, en donde los dos anillos Cp están conectados por un átomo o molécula como puente (**B**, **C** y **D**, Figura 3) y en algunos casos con una inclinación entre los anillos Cp.^[1] Cabe señalar que los ferrocenofanos conectados por un átomo o molécula puente pueden ser categorizados en dos grupos, dependiendo del número de unidades de ferroceno, como *ferrocenofanos mononucleares*, que a su vez son subdivididos en dos categorías como

ferrocenofanos de un solo puente, $[m]$ (**B**, Figura 3) y multi-puenteados, $[m]^n$ (**C**, Figura 3); y *ferrocenofanos multinucleares*, $[m^n]$ (**D**, Figura 3).

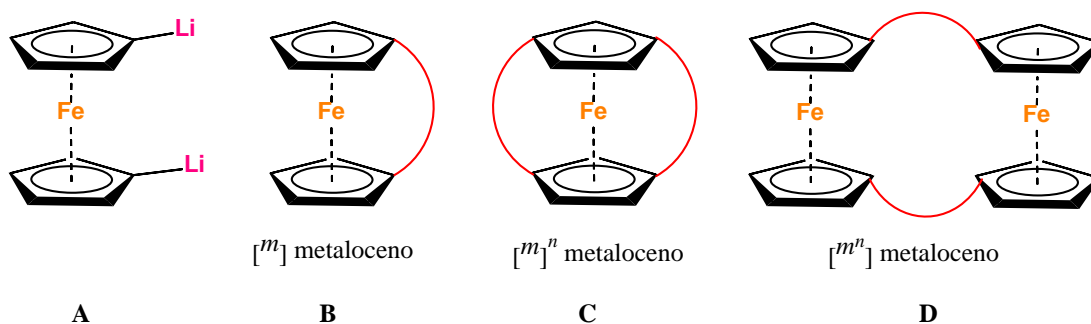


Figura 3. Ferrocenofanos mononucleares y multinucleares.

Los ferrocenofanos mononucleares son denotados como $[m][n][o][p][q]$ ferrocenofanos, donde la letra entre corchetes indica el número de átomos que conforman el puente (longitud del puente), por ejemplo, el $[5]$ ferrocenofano (**A**, Figura 4) tiene 5 carbonos entre los dos anillos Cp. Por otra parte, los superíndices n fuera del corchete en el $[2]^{1,1}[3]^{3,3'}$ ferrocenofano (**B**, Figura 4), indican la posición donde el anillo ciclopentadienilo tiene como sustituyente la molécula puente. Finalmente, los ferrocenofanos multinucleares son denotados como $[m.n.o.p.q]$ ferrocenofanos, como ejemplo en el $[1^{(1,1'')}.1^{(1',1''')}]$ ferrocenofano (**C**, Figura 4) la longitud de los puentes es de 1 carbono y los carbonos puente están ambos en la posición 1 de los anillos ciclopentadienilos.^[1]

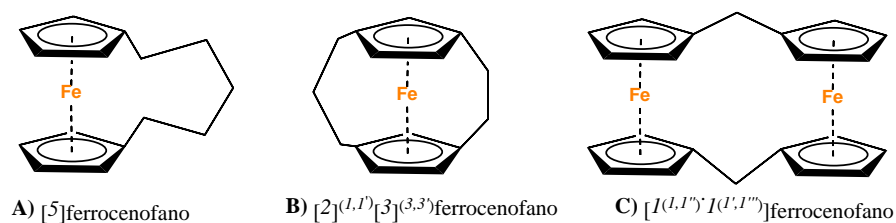


Figura 4. Ferrocenofanos mono- y dinucleares.

Cabe señalar que los $[1]$ ferrocenofanos, con un solo átomo de carbono como puente, son muy tensionados y no existen debido a la extrema inclinación de sus anillos Cp, mientras que moléculas con puentes de 2 o más átomos de carbono sí se han podido aislar (Figura 5). Por

otra parte, varios [1]ferrocenofanos con heteroátomos puente, como Si, Ge, Sn y P (Figura 5) han sido aislados ya que aparentemente el radio atómico mayor de los heteroátomos, respecto al átomo de carbono, genera una estructura menos inclinada y por lo tanto son más estables.^[9]

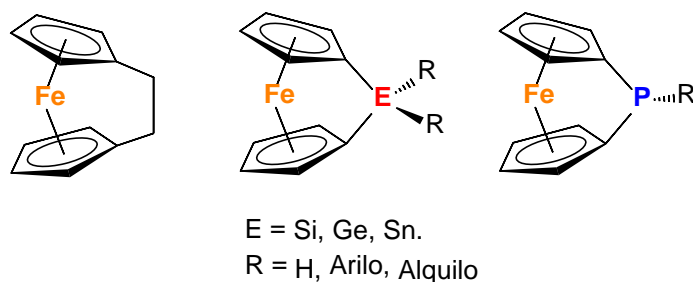


Figura 5. [2]ferrocenofano y [1]ferrocenofanos con heteroátomos como puentes.

Cabe señalar que estos ferrocenofanos con un solo átomo puente siguen presentando una tensión angular en los anillos Cp donde se pueden identificar 4 tipos de ángulos: el ángulo α se origina por el cruce de la extensión de los planos de los anillos Cp; el ángulo β se forma entre el enlace del elemento puente, el carbono *ipso* del anillo Cp y el plano generado por la tensión en el anillo Cp; el ángulo δ se origina entre los enlaces del hierro a los centroides de los anillos Cp y el ángulo θ se origina entre los enlaces C_{ipso} , elemento puente y el C_{ipso} del segundo anillo Cp (Figura 6).^[10]

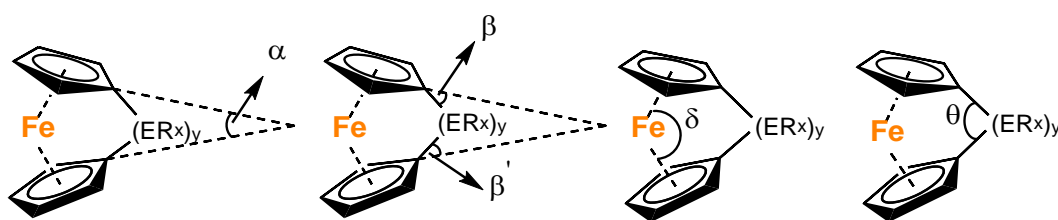
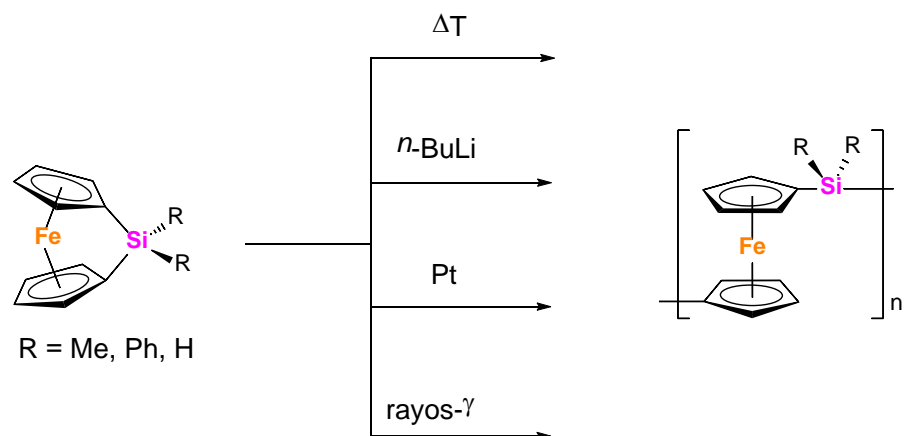


Figura 6. Ángulos presentes en ferrocenofanos.

Estos ángulos le proporcionan una reactividad característica a cada uno de los metalocenos, y se ha observado que en algunos casos conduce a la polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés) produciendo polímeros organometálicos de alto peso molecular con propiedades interesantes. En particular, en los *ferrocenilsilanos* (FS) esta polimerización puede ser inducida mediante distintas vías como pueden ser aniónica, térmica, catalizada por metales de transición o incluso rayos- γ (Esquema 3).^[11]



Esquema 3. Polimerización inducida del ferrocenilsilano.

Dado que la polimerización inducida térmicamente procede presumiblemente a través de una vía radicalaria, en el presente trabajo se reproducirá la síntesis del 1,1'-ferrocendiildifenilsilano y el 1,1'-ferrocendiildimetilsilano y, posteriormente, se harán reaccionar térmicamente generando especies diradicales de ferrocenilsilano las cuales reaccionan en presencia de fullereno C_{60} y CNT para obtener nuevos composites.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Los polímeros organometálicos que contienen ferroceno (Fc) fueron primeramente reportados en 1955 por Arimoto y Haven, lo que motivó a los investigadores en años siguientes a preparar polímeros a base de ferroceno en donde el grupo organometálico se encontrara en una cadena lateral, cadena principal o inclusive en un lugar discreto.^[12] En particular, la síntesis en masa del polivinilferroceno (**A**, Figura 1.1) ha sido estudiada a detalle, al igual que sus propiedades, y hasta la fecha es un área activa para la investigación. Adicionalmente, Kuramoto y colaboradores demostraron la posibilidad de preparar copolímeros a partir de la *N,N*-dietilacrilamida y el vinilferroceno (**B**, Figura 1.1) observando además una disminución en la temperatura crítica de disolución cuando se incrementa la cantidad de ferroceno en el polímero, ya que éste reduce su solubilidad en disoluciones acuosas. Cabe comentar que Pittman y colaboradores reportaron la síntesis de un polímero de alto peso molecular estable térmicamente mediante la policondensación de disilanos con *bis*-dimetilaminosilanoferroceno (**C**, Figura 1.1).^[12]

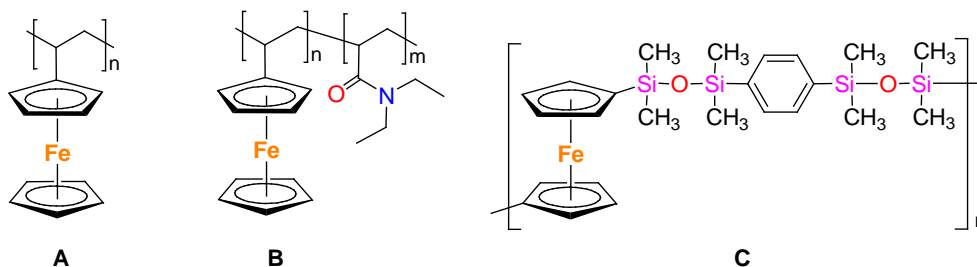
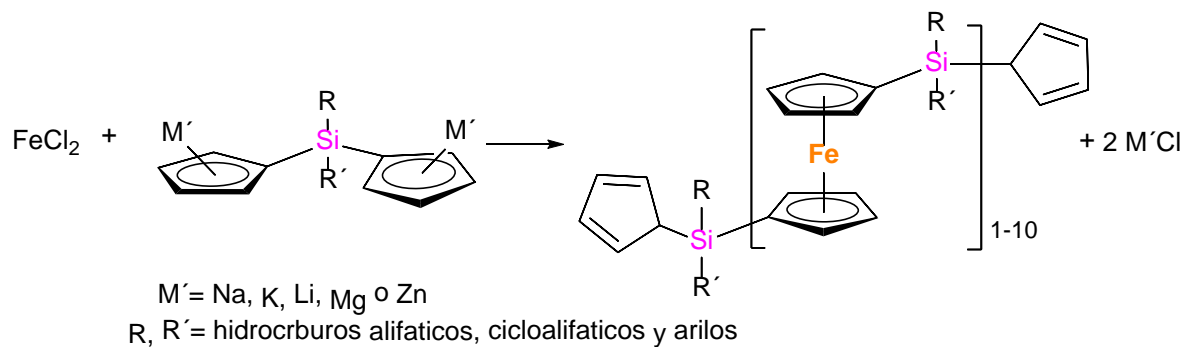


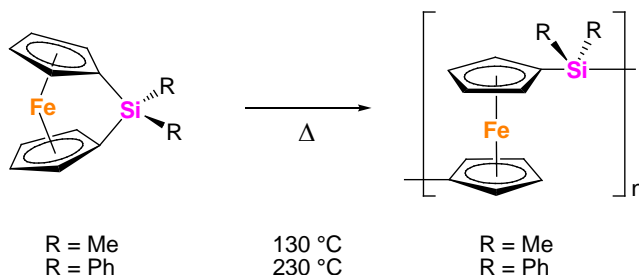
Figura 1.1. (A) Polímero con Fc en cadena lateral, (B) Copolímero con Fc en cadena lateral, (C) Polímero con Fc en cadena principal.

Los *poliferrocenilsilanos* (PFS) compuestos de unidades alternadas de ferroceno y silanos en una cadena principal fueron obtenidos primeramente por Rosenberg en 1962 mediante la condensación de un (bis)ciclopentadienurosilano y cloruro de hierro(II), resultando en oligómeros con grados de polimerización de 1- 10 (Esquema 1.1).^[13]



Esquema 1.1

Posteriormente, Manners y colaboradores reportaron en 1992 un método para la síntesis de PFS de alto peso molecular, con sustituyentes metilo y fenilo sobre el silicio, mediante la reacción de polimerización por apertura de anillo (ROP) de [1]ferroceneno-fanos tensionados conteniendo silicio como puente entre los dos anillos ciclopentadienilo (Esquema 1.2).^[14] Los pesos moleculares aproximados fueron obtenidos por cromatografía de permeación en gel. Para el polímero con grupos metilo el peso molecular promedio fue de (M_w) 5.2×10^5 g/mol relativos a poliestireno y obtenidos en THF.



Esquema 1.2

En los últimos años, se ha despertado el interés en desarrollar sistemas orgánicos de heterounión que posean capas activas de un donador de electrones (D) y un aceptor de electrones (A). En estos sistemas se produce una transferencia de electrones fotoinducida eficiente o una transferencia de carga que sucede en la interface D-A; por tanto, los sistemas conjugados D-A son benéficos para la separación y transporte eficiente de carga para la generación de fotocorriente apreciable.^[15]

Los PFSs son moderadamente conductores por lo tanto se ha considerado su utilización como donadores de electrones y al fullereno C_{60} como un electro-aceptor, además el carácter electro-donador del PFS favorece de igual manera su propiedad fotoconductor.

Los fullerenos son una forma alotrópica del carbono, que, a diferencia del diamante, el grafito o nanotubos de carbono, son estructuras esféricas y solubles en una variedad de disolventes orgánicos (Figura 1.2). La estructura de los fullerenos está formada a partir de pentágonos y hexágonos, siendo los pentágonos, los que le proporcionan la curvatura a su estructura. Uno de los fullerenos estables, más pequeños y abundantes es el buckminsterfullereno C_{60} (conocido comúnmente como fullereno C_{60}) (Figura 1.2).^[16]

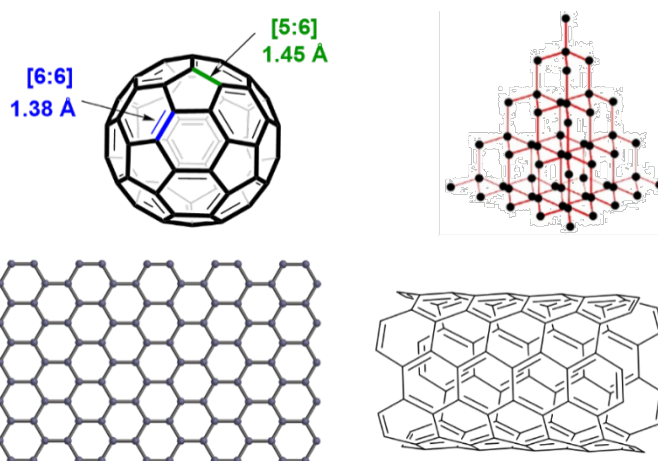


Figura 1.2. Alótropos de carbono, fullereno, diamante, grafeno y nanotubos.

Las propiedades físicas y químicas que presenta el C_{60} , así como sus excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas como aceptor y sensibilizador, resultan especialmente útiles para la preparación de dispositivos electrónicos, en particular, su aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales. Debido a la pobre deslocalización electrónica en su estructura, el C_{60} es mucho más reactivo de lo que se esperaba en un principio, se comporta como una poliolefina deficiente en electrones y su funcionalización ha dado lugar a un gran número de compuestos que retienen la mayor parte de las propiedades del C_{60} .^[16] Entre sus propiedades electroquímicas de interés se encuentra su capacidad de ser reducido seis veces de manera monoelectrónica reversible cada una, su primera onda redox aparece a un potencial de -1.0 V (Fc/Fc^+) (A, Figura 1.3). La reducción del fullereno C_{60} es también fácilmente observable a partir de su diagrama de orbitales moleculares donde se tienen sus

orbitales HOMO completamente llenos pero sus orbitales LUMO tienen la capacidad de aceptar tres pares de electrones (**B**, Figura 1.3).^[17]

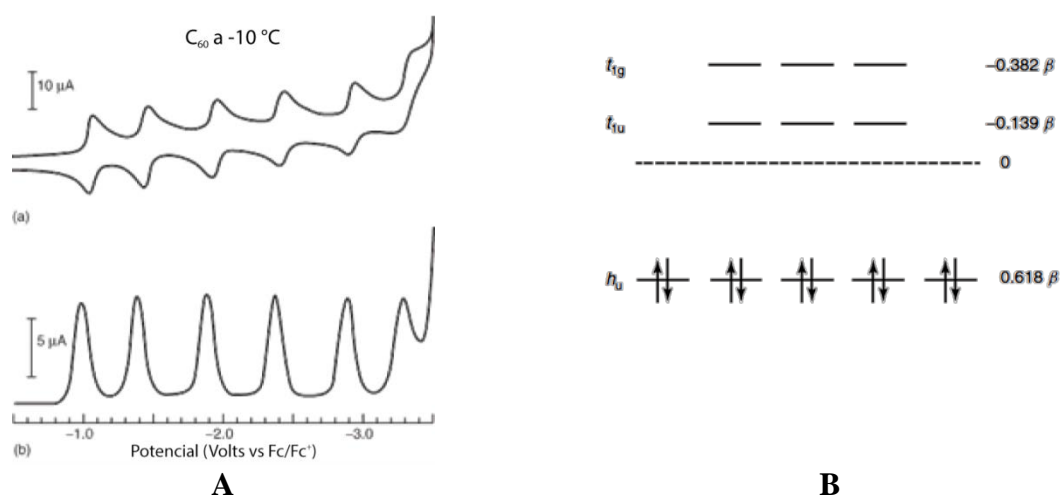
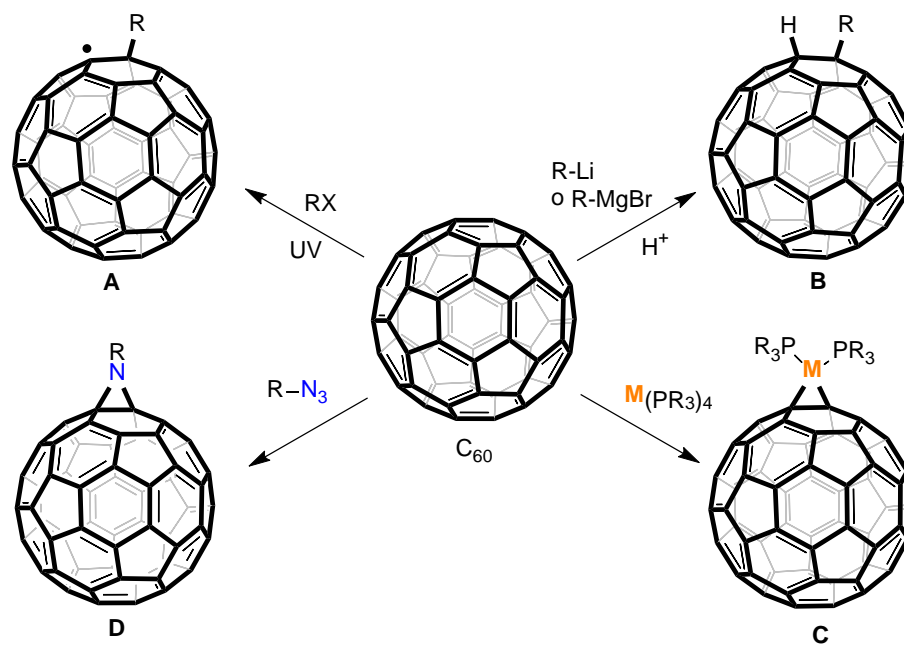


Figura 1.3. Voltamperograma del fulereno C_{60} a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, valores de $E_{1/2}$ relativos a Fc/Fc^+ , MeCN/PhMe , $0.1\text{ M } [n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

El fulereno C_{60} además de presentar las propiedades previamente descritas, presenta una variada reactividad química, resaltando su capacidad de reaccionar de manera radicalaria por medio de energía de alta frecuencia (**A**, Esquema 1.3), así como de reaccionar con compuestos litiados o reactivos de Grignard para sufrir alquilaciones mediante reacciones aniónicas (**B**, Esquema 1.3). Adicionalmente, se puede coordinar directamente a metales de transición (**C**, Esquema 1.3), y reaccionar con especies dipolares generando diversos anillos heterocíclicos; por ejemplo la adición de azidas conduce a las fuleren[60]aziridinas por la pérdida de N_2 (**D**, Esquema 1.3).^[16]

Empleando algunas de estas reacciones es posible preparar varios compositos de fulereno C_{60} , al hacerlo reaccionar con polímeros funcionales o al llevar a cabo la síntesis de los polímeros en su presencia (Figura 1.4). El control de las condiciones de reacción y de grupos funcionales en las cadenas poliméricas permite la síntesis de polímeros de fulerenos bien definidos, los cuales pueden ser preparados mediante polimerización viva (p. ej. polimerización aniónica, polimerización por radicales libres y polimerización de transferencia de átomo radicalaria).^[18]



Esquema 1.3

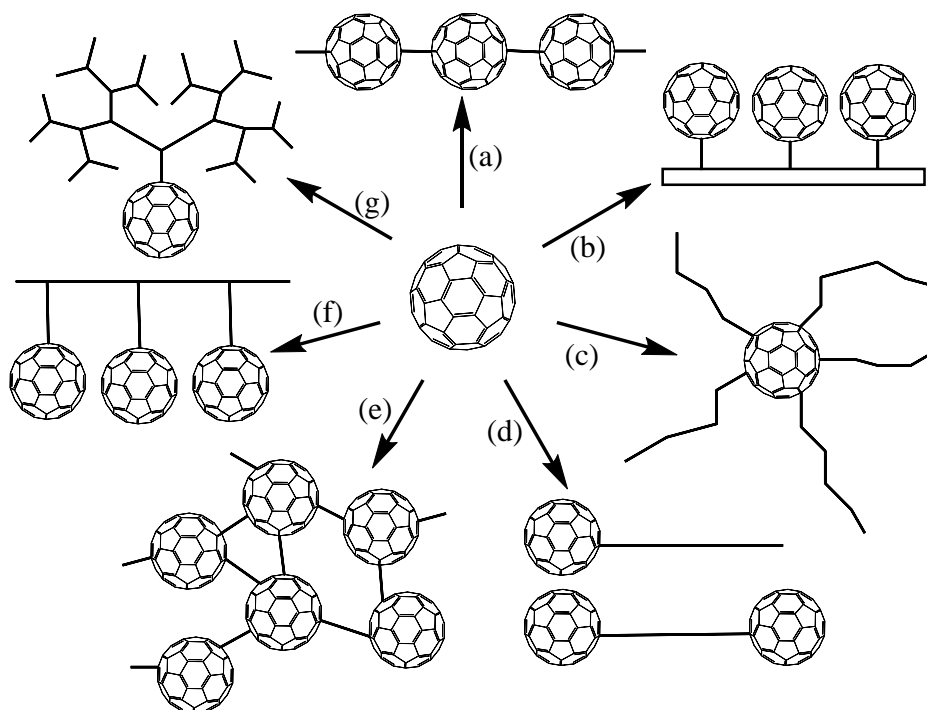
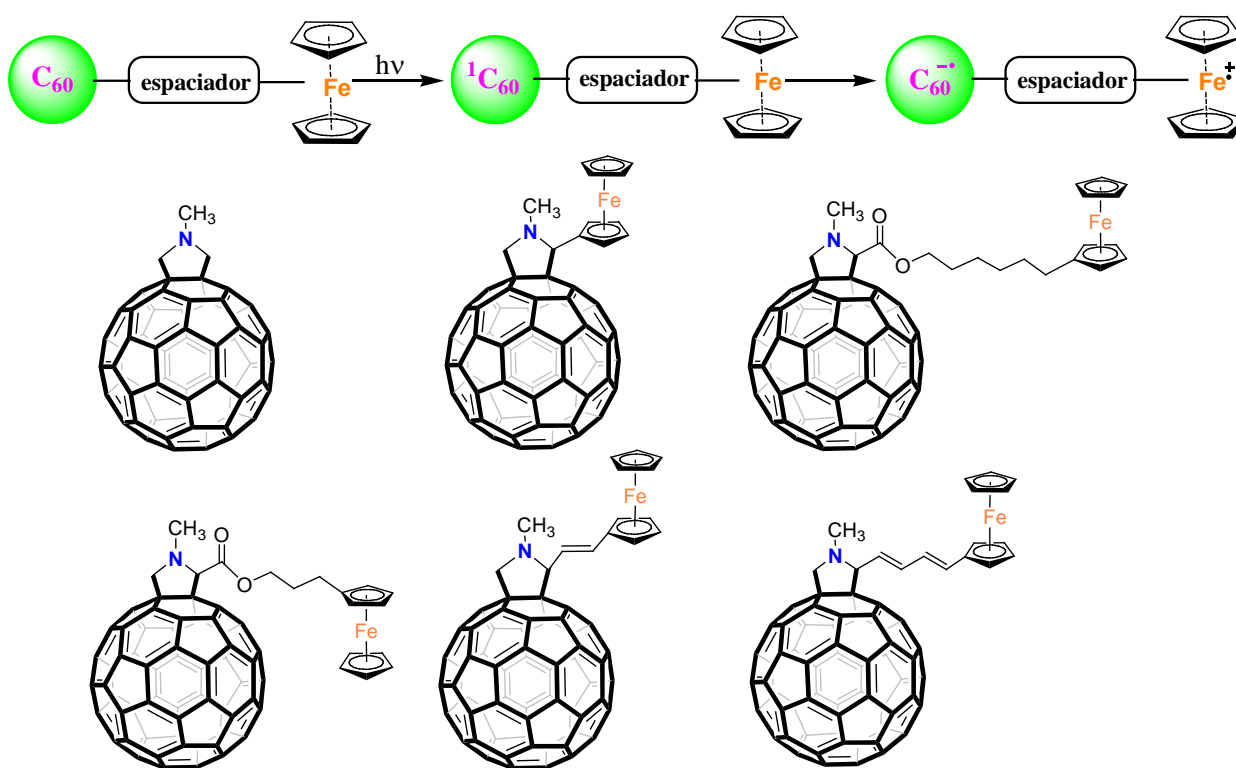


Figura 1.4. (a) Polímero con el fullereno en la cadena principal; (b) Inmovilización de fullereno sobre una superficie sólida; (c) Polímero con fullereno en forma de estrella; (d) Polímero con fullereno terminal (“*end-capped*”); (e) Derivados poliméricos con fullereno reticulados; (f) Polímero con fullerenos en la cadena lateral; (g) Fullerenodendrímico.

El dopaje de sistemas poliméricos con fulerenos es también un área de investigación importante, especialmente para la preparación de materiales electrónicos y ópticos. La transferencia electrónica fotoinducida (PET) entre unidades ferrocenilo como donadores y fulerenos como aceptores ha sido estudiada inicialmente por Guldi y colaboradores en una serie de fulleropirrolidinas, con las unidades de ferroceno enlazadas covalentemente al fulereno por medio de un espaciador (molécula que conecta el ferroceno con el fulereno), como lo puede ser la pirrolidina, generando materiales con potencial en la fotosíntesis artificial y la generación de fotocorriente (Esquema 1.5).^[19] De esta manera se prepararon varios compuestos cambiando la longitud del espaciador y su conformación, empleando sistemas conjugados, ésteres o incluso de manera directa entre la pirrolidina y el ferroceno.



Esquema 1.5

En la mayoría de estos casos, el material ha sido estudiado en disolución, o en películas delgadas incorporadas en la celda fotoelectroquímica que contiene la disolución electrolítica. Sin embargo, ejemplos de dispositivos conductores en estado sólido, basados en polímeros que contienen metales son limitados y estos incluyen complejos de metales de transición incorporados a polímeros conjugados.

En 2005, Ian Manners y colaboradores publicaron un estudio de fotoconductividad en un sistema de PFS- C_{60} para su uso en fotodiodos. Para esto se realizó una mezcla del PFS y una disolución de C_{60} de concentración conocida, esta mezcla fue colocada sobre una placa de óxido de indio y estaño (ITO) recubierto por poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), posteriormente esta capa fue recubierta de Mg y Ag (Figura 1.5). Sin embargo, este dispositivo demostró una conductividad muy baja, además de un problema de separación de fases entre el PFS y el C_{60} en concentraciones mayores al 8 % mol.^[20]

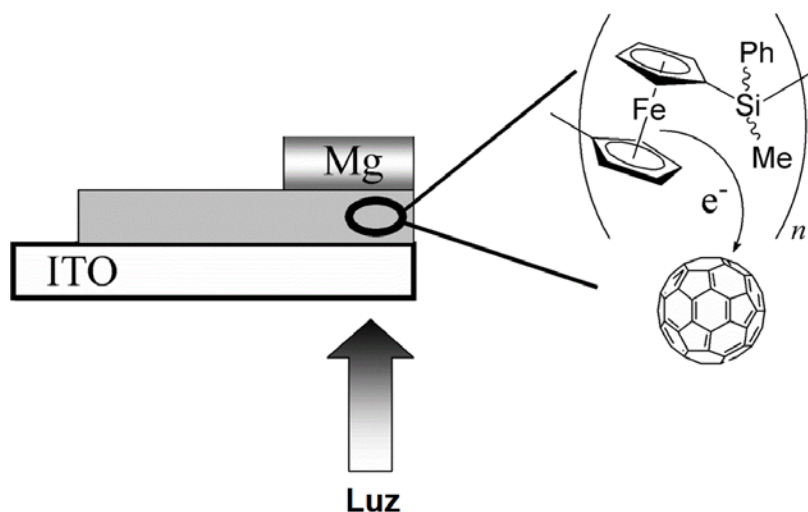
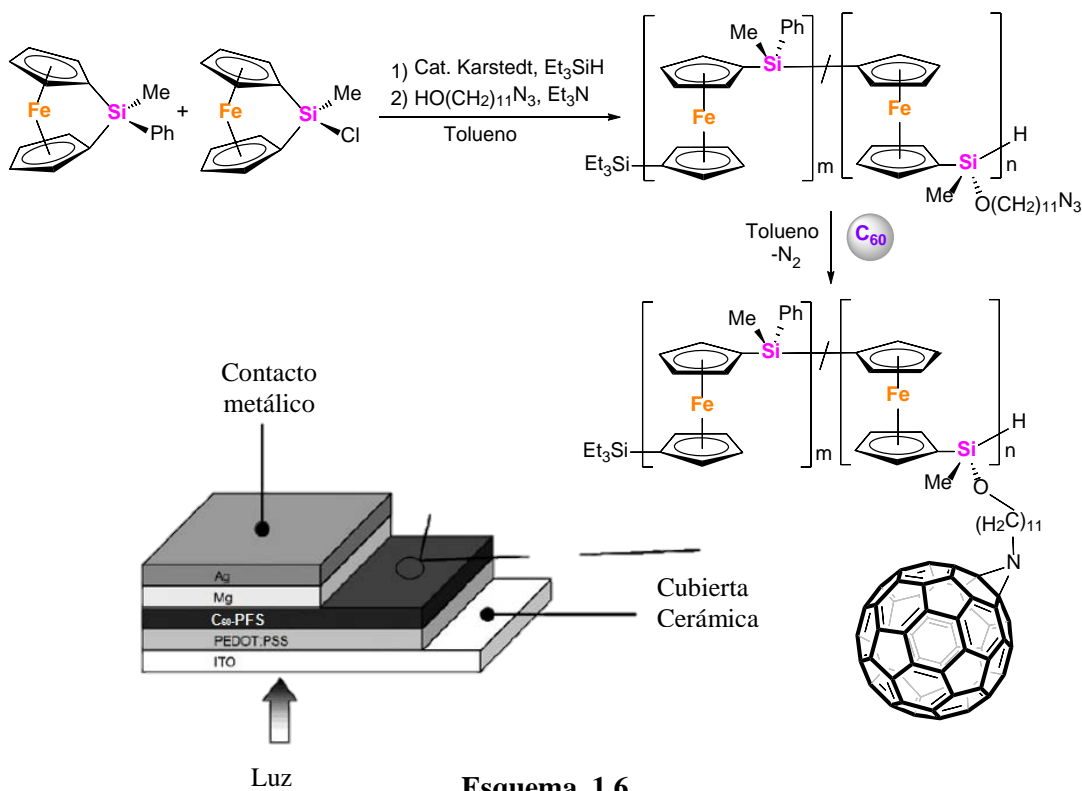


Figura 1.5. Dispositivo para medir fotoconductividad en el sistema PFS- C_{60} (Imagen tomada del resumen gráfico de la Ref. 20)

Posteriormente, en 2008 el mismo grupo de investigación reportó un sistema donador-aceptor PFS- C_{60} en donde en esta ocasión se realizó una sustitución en el Si generando una cadena lateral, terminando esta cadena en un grupo azida, el cual se hizo reaccionar con el fulereno C_{60} para unirlos covalentemente por medio de un grupo aziridina (Esquema 1.6). Una vez obtenido el compuesto se realizó un sistema de capas idéntico al sistema anterior en donde se colocó una base de ITO, seguida de una capa de PEDOT:PSS, a continuación la capa del compuesto, posteriormente una capa de Mg y finalmente una de Ag (Esquema 1.6). Este nuevo sistema fue estudiado de manera electroquímica encontrando la generación de fotocorriente moderada, pero prometedor para su aplicación en dispositivos fotoconductores.^[21]



Por otra parte, la síntesis de composites de nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) con PFS es prácticamente inexistente. Los CNT, al igual que el fullereno C₆₀, son un alótropo de carbono formado por una lámina de grafeno enrollada en forma de cilindro donde la relación de aspecto¹ con respecto a los otros alótropos de carbono es mayor a 1000 (Figura 1.6).^[22] Respecto a sus propiedades físicas se puede distinguir entre dos tipos de CNT, nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de multipared (MWCNT por sus siglas en inglés). Un SWCNT es esencialmente una forma enrollada de una lámina de grafeno. La dirección de enrollamiento de la lámina de grafeno es descrita por un vector quiral $C_h = na_1 + ma_2$, donde n y m son enteros y a_1 y a_2 son vectores de la red de grafeno como se ilustra en la figura 1.7. Los SWCNT pueden ser de tres tipos: zigzag, armchair² y quiral, dependiendo de los valores enteros m y n , lo cual es decisivo para las propiedades físicas en los CNT. Los CNT con una estructura “armchair”, donde $n = m$ (n, n), no tienen una banda de separación (band gap) entre la banda de conducción y la banda de valencia y por lo tanto son siempre metálicos. En el caso donde $m = 0$ ($n, 0$) la estructura es

¹ Traducción literal de *aspect ratio*, la cual es una relación entre la anchura y altura de una estructura, se calcula dividiendo el ancho entre la altura y se expresa como x:y.

² Se emplea el término en inglés dado que no existe una traducción para el uso en los tubos de carbono.

llamada “zigzag” donde los SWCNT pueden ser aislantes o metálicos sólo si $n = 3q$, donde q es un número entero. La tercera estructura de los SWCNT es llamada “quiral” donde $n > m > 0$ y pueden ser metálicos si $n - m = 3q$.^[23] Por otro lado, los MWCNT consisten de múltiples hojas de grafeno enrolladas en dos diferentes estructuras llamadas “modelo de muñeca rusa” donde las hojas de grafeno están enrolladas en cilindros concéntricos y el “modelo de pergamino” donde una hoja de grafeno se enrolla como un rollo de pergamino. Los MWCNT son siempre metálicos y su conductividad es bastante compleja debido a los diversos SWCNT dispuestos coaxialmente. Sin embargo, el transporte de electrones en los MWCNT es similar en los SWCNT, ya que la mayor parte de la corriente que pasa a través del tubo es limitada a las capas más externas.^[23]

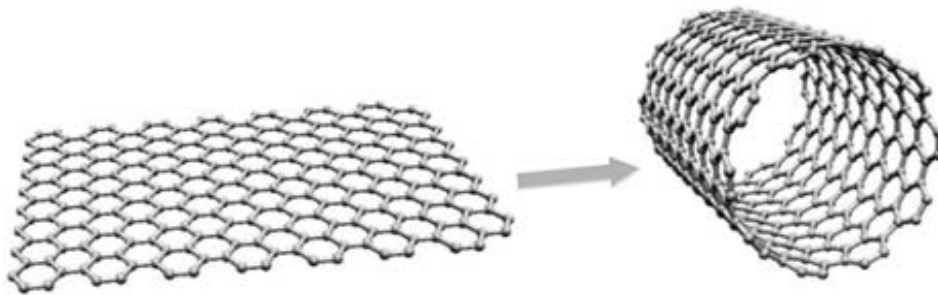


Figura 1.6. Nanotubo de carbono

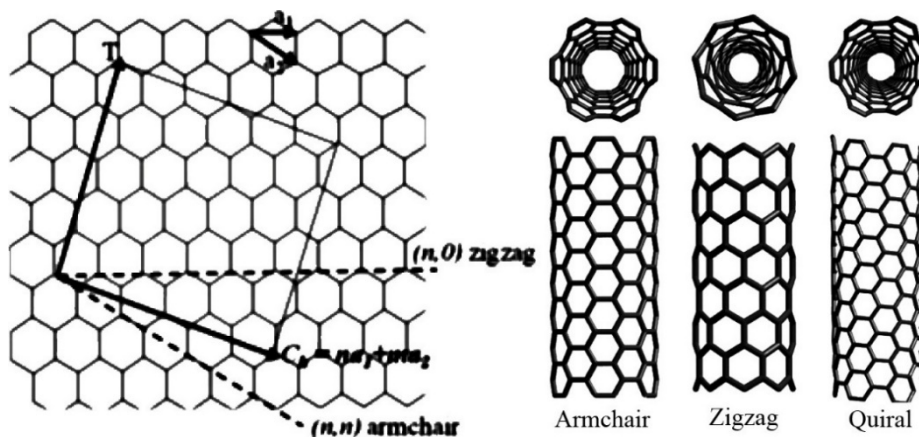


Figura 1.7. SWCNT de tipo armchair, zigzag y quiral.

Las partículas en micro o nanoescala de estos materiales han sido consideradas como material de “relleno” para polímeros en la generación de composites de alto potencial con características mejoradas.^[22] Además, sus excelentes características eléctricas, mecánicas y

térmicas de los CNT lo hacen una de las mejores elecciones para composites poliméricos de bajo peso molecular. Estos composites han alcanzado gran interés no solo en materiales aeroespaciales, sino también en áreas de armas, marina, estructura de ingeniería civil, automóviles e incluso el área deportiva, donde los materiales necesitan una rigidez y una fuerza específicas. Los CNT al vacío o bajo atmósfera inerte pueden llegar a tener una estabilidad térmica de hasta 2,800 °C y una conductividad térmica mayor a la del diamante. Mientras que la conductividad eléctrica puede superar 1000 veces la conductividad de un alambre de cobre.^[22]

El espectro Raman de los tubos de carbono provee información importante, tal como su estructura electrónica e incluso imperfecciones en su estructura (Figura 1.8). Las bandas características de los tubos de carbono son la banda G, que es una banda principalmente encontrada en láminas de grafito (modo activo de grafito), y la banda relacionada al modo de respiración radial (RBM por sus siglas en inglés), ambas bandas son conocidas como modos Raman de primer orden; la banda RBM es única de los CNT y se debe a un estiramiento de los enlaces carbono-carbono, donde todos los carbonos se mueven coordinadamente de manera radial. Su frecuencia es alrededor de los 100-500 cm^{-1} y es inversamente proporcional al diámetro de los nanotubos (Figura 1.8).

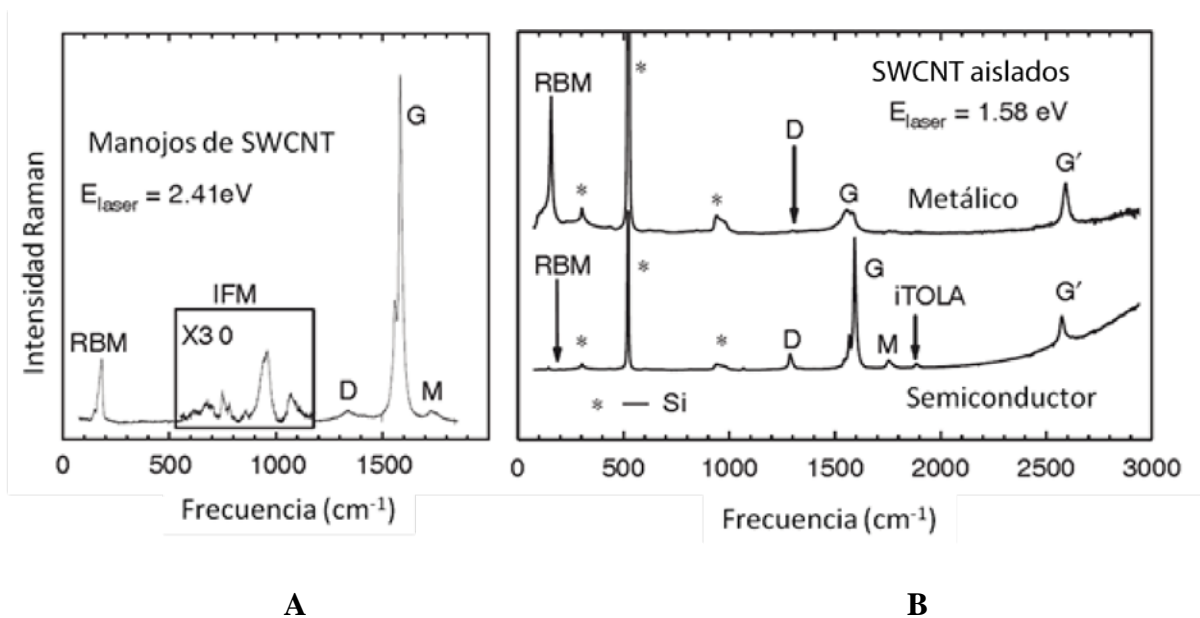


Figura 1.8. Bandas características de CNT en un espectro Raman de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT); A. Manojos de SWCNT; B. Arriba espectro para SWCNT metálicos aislados y abajo para SWCNT semiconductores (Ref. 24).

Adicionalmente, en materiales de carbono, son comunes bandas muy débiles, las cuales son llamadas de comportamiento dispersivo, entre las cuales una de las más típicas es la banda D; que aparece a una frecuencia aproximada de 1350 cm^{-1} , pero puede moverse hasta por 53 cm^{-1} como resultado de la energía del láser empleado. Esta banda presenta una banda de sobretono conocida como banda G', estas bandas, principalmente la banda D son debidas a defectos del material de carbono. Se observan además, otras bandas débiles como la combinación de bandas acústicas y ópticas en el plano (iTOLA) y la banda M, esta última es un sobretono del modo iTOLA.^[24]

El uso de la espectroscopia Raman es importante debido a la insolubilidad que presentan los CNT en todos los disolventes, ya que, al emplearse esta técnica, la cual es no invasiva, ni destructiva y adicionalmente con la capacidad de ser una técnica para compuestos en estado sólido, nos permite confirmar modificaciones estructurales fácilmente mediante comparación de espectros. La insolubilidad de los CNT proviene de las fuertes interacciones de van der Waals, y es por este motivo que se ha buscado realizar experimentos de funcionalización para aumentar su solubilidad y poder producir nuevos materiales híbridos. Los dos tipos de funcionalizaciones que se han explorado son: la *funcionalización no covalente* mediante una absorción supramolecular o el envolvimiento de varios grupos funcionales sobre los nanotubos de carbono, y la *funcionalización covalente*, la cual permite un enlace directo de los grupos funcionales al CNT, siendo las partes terminales de los tubos los sitios de mayor funcionalización debido a que son semejantes a un semi-fulereno. Adicionalmente, la oxidación de los CNT produce tubos abiertos con grupos funcionales con oxígeno (predominantemente ácidos carboxílicos) en las partes laterales y terminaciones de los tubos. Estos grupos pueden ser empleados para derivaciones químicas adicionales. Cabe señalar que la pared del nanotubo de carbono es más reactiva en comparación con una lámina plana de grafito debido a la curvatura que presenta.^[25] Otros factores que afectan la reactividad de los CNT es la presencia de defectos los cuales pueden generar la presencia de pentágonos o huecos, los cuales resultan en un aumento de reactividad de la estructura de carbono. Sin embargo, una desventaja que presenta este tipo de funcionalización es que la generación de carbonos sp^3 en los CNT interrumpe la transición banda-banda de electrones π , modificando su capacidad conductora y sus propiedades mecánicas.

Como se mencionó anteriormente los composites PFS/CNT son inexistentes, sin embargo, los poliferrocenilsilanos se han empleado preferentemente para preparar CNT de manera ordenada ya que cuando el PFS es pirolizado a 600-1000 °C forma nanopartículas que son precursores catalíticos adecuados para la preparación de nanomateriales de carbono. Por ejemplo, en 2005, Lu y colaboradores reportaron la síntesis de un copolímero de poliestireno-PFS el cual fue empleado como catalizador en el crecimiento de CNT de alta calidad, con diámetro pequeño (aproximadamente 1.3 nm), densidad controlada y en puntos específicos de crecimiento Figura 1.9).^[26]

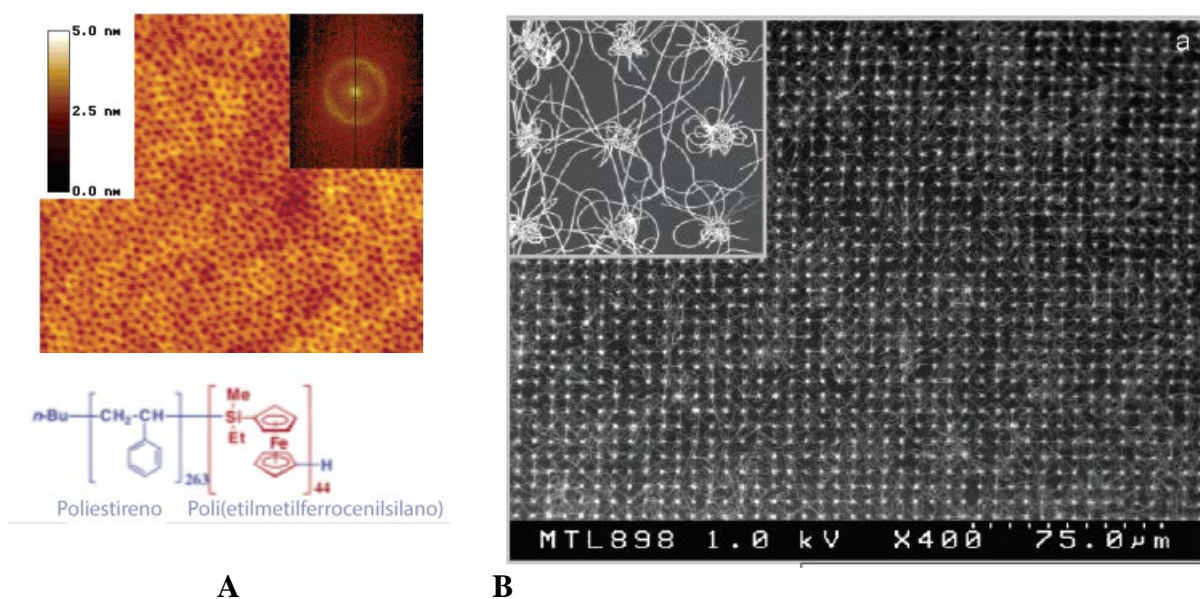


Figura 1.9. A. Micrografía AFM de la película PS-PFS después de un proceso de recocido; B. Micrografía AFM de los CNT creciendo con un patrón específico.

Adicionalmente, esta metodología permite también la preparación de composites de nanopartículas de oro y CNT a partir de películas de oro, poliferrocenilsilano y acetileno.^[27] Dada la simplicidad de su preparación, este método puede ser potencialmente aplicado en la preparación de estos composites a gran escala. Posteriormente, en 2015 se realizó un estudio similar empleando el copolímero PFS-poliisopreno como un bloque catalítico de crecimiento observando que las variaciones en el crecimiento de los CNT (láminas, fibras o plaquetas) dependen de la composición del copolímero PFS-poliisopreno.^[28]

Finalmente, es importante resaltar que la preparación de composites conteniendo CNT y diversos polímeros ha tenido un gran impacto en la elaboración de sensores, tecnología

aeroespacial y solenoides (generadores de campos magnéticos), entre otros (Figura 1.10).^[22] De aquí que la preparación de composites PFS/CNT podría conducir a materiales con propiedades interesantes con potenciales aplicaciones en sensores y materiales que tengan una foto respuesta importante.

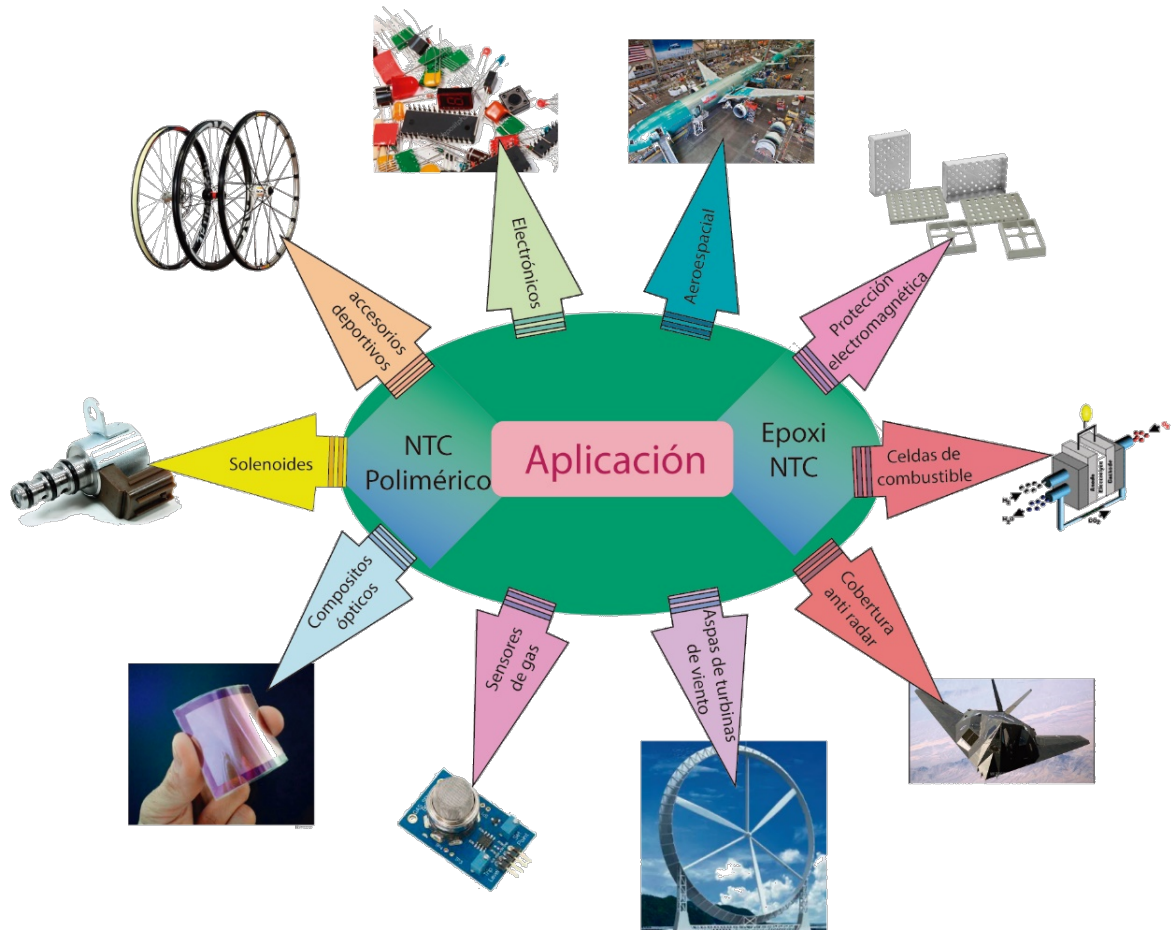


Figura 1.10. Aplicaciones de composites polímeros/CNT y epoxi/CNT (Editada de Ref. 22).

HIPÓTESIS

La polimerización por apertura de anillo de ferrocenilsilanos iniciada térmicamente en presencia de fullereno C₆₀ o nanotubos de carbono de pared simple conducirá a nuevos materiales compuestos (poliferrocenilsilano-fullereno C₆₀ o poliferrocenilsilano-nanotubos de carbono) como moléculas discretas o polímeros los cuales se unirán a la nanoestructura de carbono mediante enlaces covalentes, con propiedades nuevas, en una fase homogénea y con posibles propiedades electrofotoconductoras.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar materiales compuestos de poliferrocenilsilano-fulereno C₆₀ y poliferrocenilsilano-nanotubos de carbono, que presenten una fase homogénea y propiedades electrofotoconductoras.

Objetivos particulares

- Sintetizar los compuestos 1,1'-ferrocendiildimetilsilano y 1,1'-ferrocendiildifenilsilano, y determinar cuál es el más conveniente para la preparación de materiales conteniendo fullereno C₆₀ y nanotubos de carbono.
- Llevar a cabo la polimerización de ferrocenilsilano empleando diferentes proporciones de fullereno C₆₀ o nanotubos de carbono, mediante polimerización por apertura de anillo iniciada térmicamente.
- Determinar la existencia de enlaces covalentes entre el fullereno C₆₀ o nanotubos de carbono con el ferrocenilsilano mediante el uso de diferentes técnicas analíticas.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 2

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

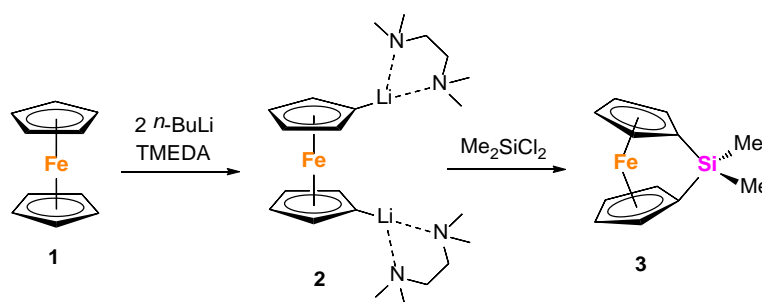
La síntesis de los poliferrocenilsilanos (PFS) con sustituyentes metilo y fenilo ha sido descrita en la literatura,^[14] sin embargo, la metodología empleada consiste en preparar dichos polímeros *in situ*, sin aislar los intermediarios en el proceso y reportando rendimientos de aproximadamente 48%. Los PFS con sustituyentes metilo o sustituyentes fenilo, sobre el átomo de silicio, son polímeros con pesos moleculares muy parecidos por lo que en el presente estudio se sintetizarán los [1]ferrocenilsilanos (FS) precursores para estos compuestos y se determinará cuál es el más adecuado para realizar un estudio sobre la polimerización de dichos ferrocenilsilanos en presencia de fullereno C₆₀ y CNT para obtener nuevos materiales compuestos.

Dado que en el presente trabajo deseamos explorar la síntesis de los PFS mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo (ROP) de [1]ferrocenofanos y propiciando la formación de radicales libres, nos dimos a la tarea de purificar y aislar los monómeros correspondientes y una vez que se obtuvieron analíticamente puros se procedió a realizar la síntesis del polímero correspondiente y, posteriormente, se emplearon con la finalidad de obtener también materiales compuestos de fullereno C₆₀ o de CNT de alta pureza.

2.1 Síntesis de [1]ferrocenilsilanos y poliferrocenilsilanos

La síntesis del 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**) se realizó inicialmente con base en lo previamente reportado por Manners y colaboradores,^[14] a partir de la reacción de un equivalente de ferroceno (**1**) dos equivalentes de *n*-butilitio y en presencia de un equivalente de tetrametiletildiamina (TMEDA) (Esquema 2.1). La reacción se llevó a cabo en atmósfera de N₂(g) por 24 horas empleando hexano seco como disolvente, obteniéndose un precipitado naranja del compuesto 1,1'-dilitioferroceno el cual es estabilizado por dos moléculas de TMEDA (**2**). Cabe señalar que la formulación de **2** se establece con base en los análisis reportados por Rouche y colaboradores, quienes encontraron que cuando la reacción es llevada a cabo en hexano, esta relación ferroceno-TMEDA es de 1:2,^[29] mientras que Buttler y colaboradores reportaron una relación 3:2 cuando la reacción es llevada a cabo en éter dietílico.^[30] Posteriormente, la suspensión resultante del 1,1'-dilitioferroceno se coloca en un

baño frío a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, se pone en agitación y enseguida se le agrega lentamente una disolución 0.58 M de $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$ en hexano y se deja alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, se obtuvo una disolución roja con un precipitado blanco la cual fue filtrada a través de una cánula de filtro y después es llevada a sequedad con vacío obteniendo un residuo aceitoso rojo intenso, que de acuerdo a la literatura, corresponde al 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**).

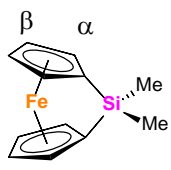
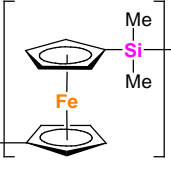


Esquema 2.1

Para quitar la consistencia aceitosa del producto, el matraz con el residuo resultante se introdujo a una caja de guantes y se dividió en dos partes. La primera parte se dejó en el fondo de un Schlenk de tubo para su purificación mediante sublimación, empleando dos tipos de dedo frío, uno se enfrió con N_2 líquido y el otro se enfrió con etilenglicol a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con esta metodología se realizaron 22 sublimaciones con dedo frío (20 con N_2 líquido y 2 con etilenglicol) con un vacío de 1 torr (1 mmHg) y temperatura ambiente la mayoría de las primeras sublimaciones, poniendo un baño de agua a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las últimas 5 sublimaciones, el material colectado en el dedo frío se pasó a otro Schlenk disolviéndolo en hexano seco y dejando en el fondo del Schlenk un sólido de color rojo que no sublima. Al llevar a cabo el análisis por RMN de ^1H (Figura 2.1) del material sublimado se observó que en realidad corresponde a una mezcla del compuesto **1** y **3** en una relación 1.25:1, respectivamente. Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H (Figura 2.2) y ^{29}Si (Figura 2.3) del sólido que no sublimó muestra la mezcla de **3** y 1,1-dimetilpoliferrocenilsilano (**4**) en una proporción 5:1 respectivamente, junto con trazas de ferroceno (**1**). Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN observados para **3** y **4** coinciden con los compuestos reportados previamente en la literatura (Tabla 2.1).^[31] Cabe señalar que ambas fracciones, el material sublimado y el sólido rojo que no sublima, descomponen parcialmente después de días, observando un cambio de color de rojo-naranja a café lo cual se asocia con la manipulación

del sistema de sublimación, ya que a pesar de que el producto sublimado se recupera en contra flujo de nitrógeno gas, es posible que se expusiera al aire, al cambiar y remover el dedo frío del Schlenk, por lo que al tratar de obtener nuevamente los espectros de RMN correspondientes no se consiguió “anclar” la muestra.

Tabla 2.1. Comparación de los datos de RMN^a de ¹H reportados para **3** y **4** con los datos obtenidos del material no sublimado en C₆D₆.

Compuesto	H _α	H _β	H _{Me}	Referencia
 3	3.95 (t, ³ J _{HH} = 1.7)	4.42 (t, ³ J _{HH} = 1.6)	0.37 (s)	Este trabajo
	3.95 (dd, ³ J _{HH} = 1.6)	4.41 (dd, ³ J _{HH} = 1.6)	0.36 (s)	[31]
 4	4.10 (br s)	4.26 (br s)	0.54 (s)	Este trabajo
	4.10 (br s)	4.25 (br s)	0.53 (s)	[14]

^a Desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual del disolvente deuterado.^[32] Triplete (t), singulete (s), singulete ancho (br s), doblete de doblete (dd), J = constante de acoplamiento en Hz.

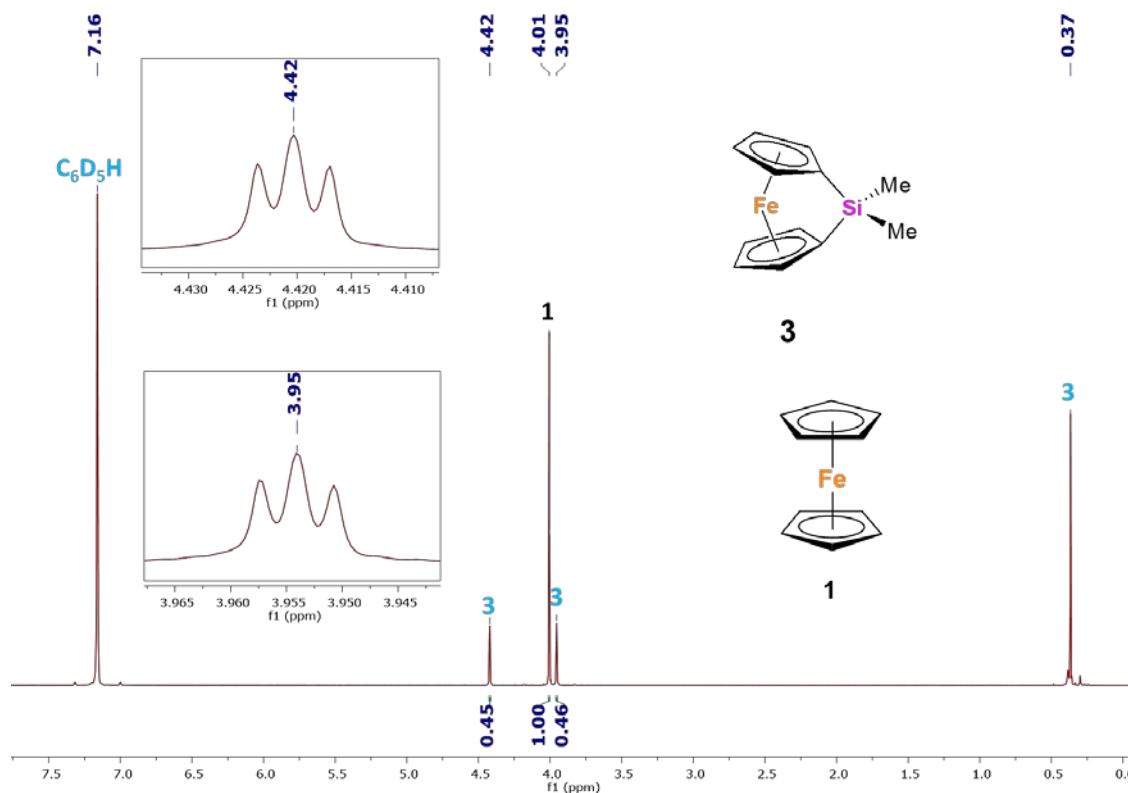


Figura 2.1 Espectro de RMN de ¹H del producto de sublimación a 500 MHz en C₆D₆.

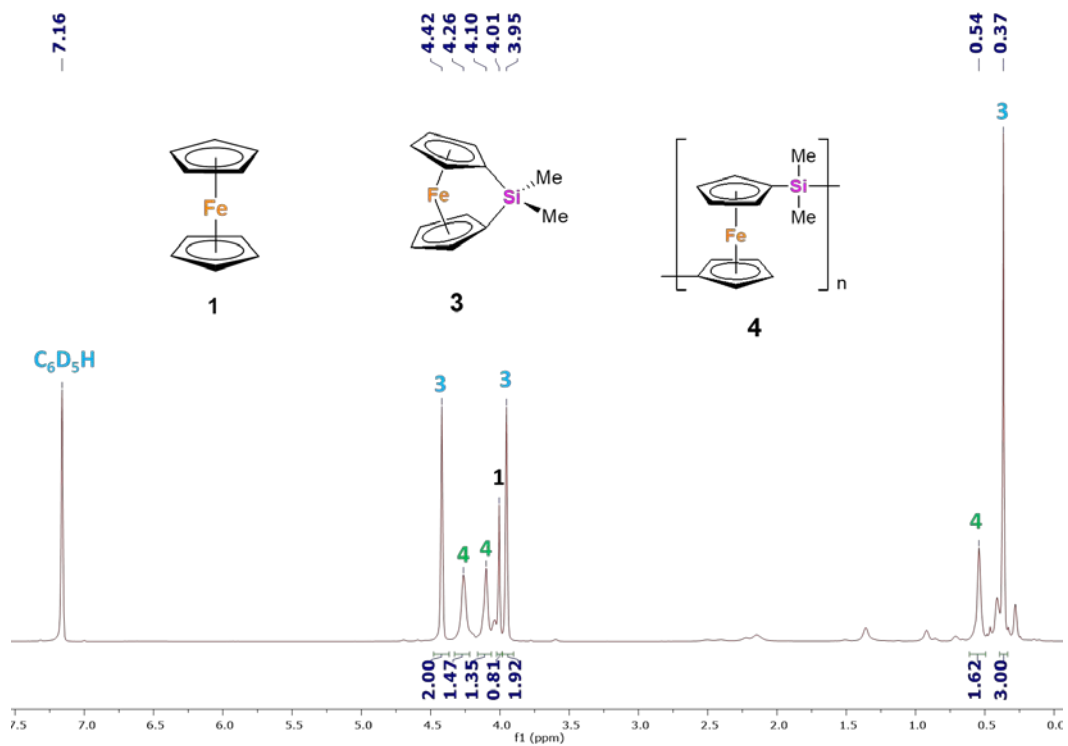


Figura 2.2 Espectro de RMN de ^1H del sólido no sublimado a 500 MHz en C_6D_6 .

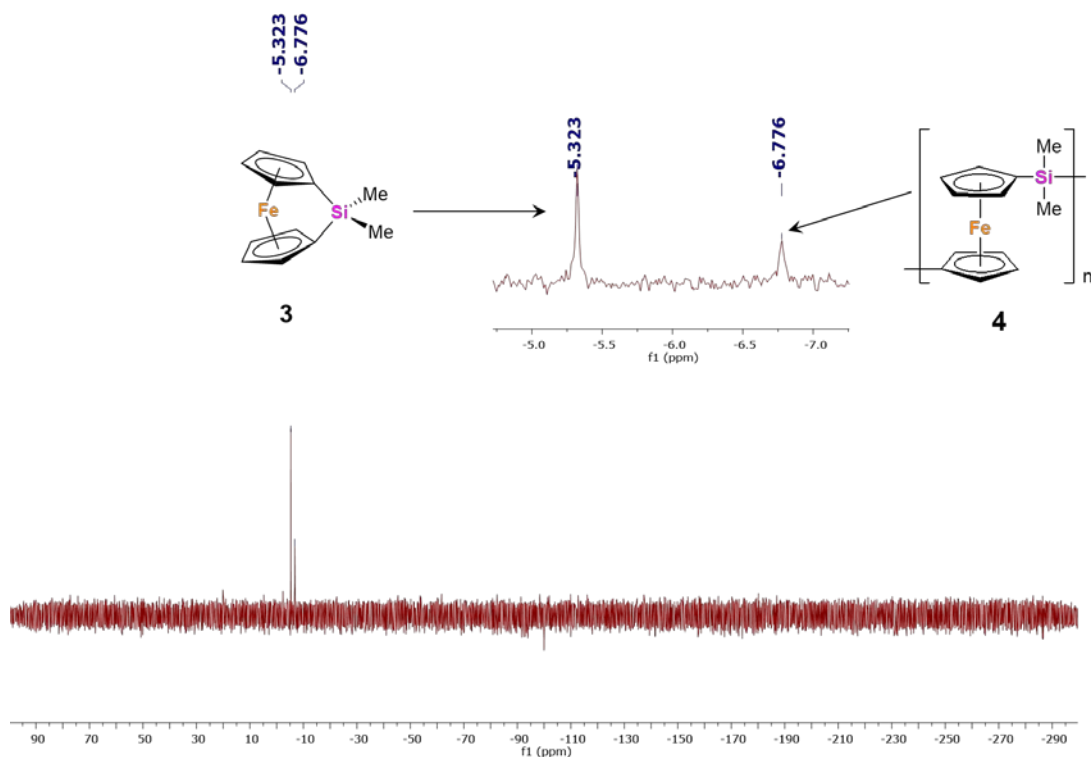
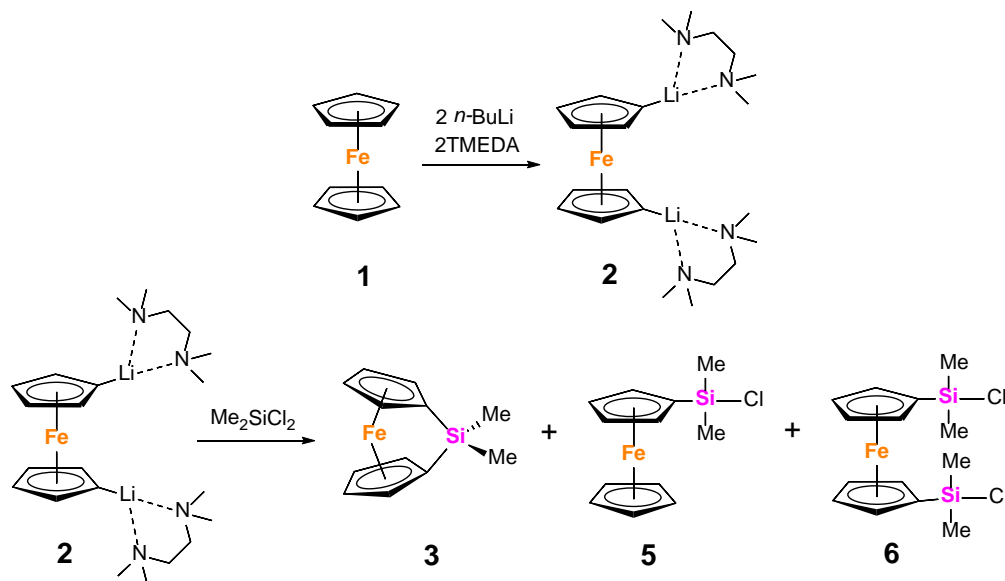


Figura 2.3 Espectro de RMN de ^{29}Si del sólido no sublimado a 99 MHz en C_6D_6 (Nota: la señal ancha correspondiente al vidrio del tubo de RMN en 110 ppm fué procesada con MestReNova®^[33] empleando el algoritmo de suavizado de Whittaker).

Continuando con la síntesis del compuesto **3** se realizó una segunda reacción modificando la estequiometría, empleando en esta ocasión dos equivalentes de TMEDA esperando favorecer el rendimiento del 1,1-dilitioferroceno (Esquema 2.2). La reacción de **1** con *n*-BuLi y TMEDA, se dejó en agitación durante 20 horas observando también los cambios previamente descritos y obteniendo un precipitado naranja junto con una disolución roja intensa. Después, la disolución se elimina con un filtro de cánula y el sólido resultante se suspende en hexano, se coloca dentro de un baño frío a -10 °C y se añade lentamente el diclorodimetilsilano. Una vez que la adición es completa, se deja alcanzar la temperatura ambiente y se deja en agitación por 2 horas. Enseguida, la disolución se recuperó en un Schlenk, empleando un filtro de cánula y el residuo sólido se lavó con hexano, el cual también se recuperó en el mismo Schlenk. Posteriormente, se llevó a sequedad obteniendo un residuo aceitoso el cual se redisolvió en la mínima cantidad de hexano y el Schlenk se colocó dentro de un baño frío a -84 °C (nitrógeno líquido/acetato de etilo) observando la formación de un precipitado cristalino el cual se lava con hexano frío. Sin embargo, al alcanzar la temperatura ambiente el material cristalino funde para volver a un estado aceitoso. Cabe señalar que el punto de fusión reportado para el compuesto **3** puro es de 81 °C,^[31] por lo que se procede nuevamente a sublimar el producto a temperatura ambiente y presión reducida (1 torr), obteniendo nuevamente dos fracciones: una que sublima sobre el dedo frío y un sólido aceitoso que no sublima en el fondo del matraz. Ambas fracciones fueron nuevamente analizadas por RMN de ¹H y ²⁹Si encontrando la presencia de los compuestos **3** y un nuevo compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**5**) en el dedo frío (Esquema 2.2), mientras que en el espectro de RMN de ¹H del sólido que no sublima se observa la mezcla de los compuestos **3**, **5**, trazas de **1** y el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Fe}]$ (**6**) (Esquema 2.2 y Figuras 2.4 - 2.5). El espectro de RMN de ²⁹Si (Figura 2.6) corrobora la asignación de las especies con silicio por comparación con datos de RMN previamente reportados.^[34] Cabe señalar que en los espectros obtenidos no se observa la formación del poliferrocenilsilano **4** y que se observó otras impurezas que no fue identificadas.

El compuesto **5**, es generado por la monolitiación del ferroceno y fue previamente sintetizado por Herberhold y colaboradores a partir de una monolitiación selectiva del ferroceno, empleando *t*-BuLi en THF y el diclorometilsilano correspondiente.^[34] Mientras que **6** se genera por la reacción del intermediario dilitioferroceno y dos moléculas de

diclorometilsilano. ^[34] Cabe señalar que después de días la mezcla de los productos obtenidos también descompone complicando su separación.



Esquema 2.2

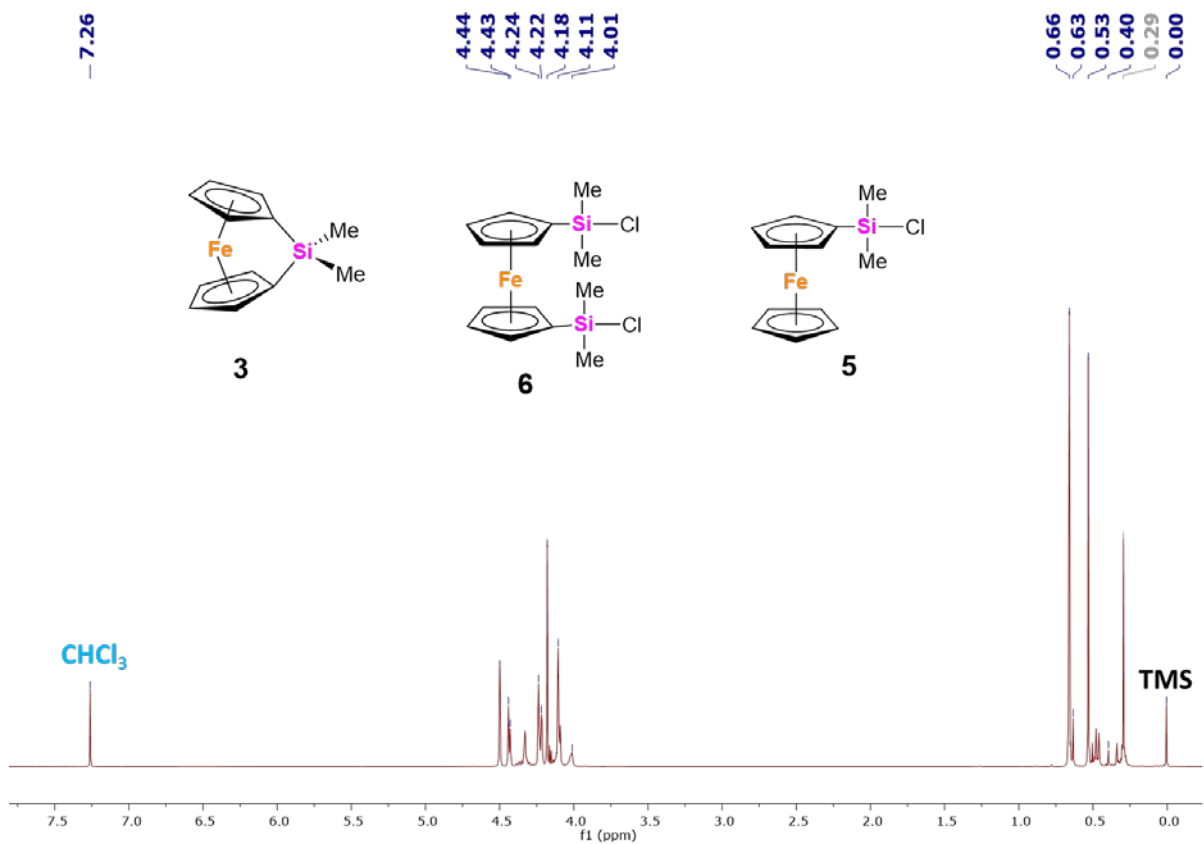


Figura 2.4. Espectro de RMN de ^1H del sólido no sublimado a 500 MHz en CDCl_3 .

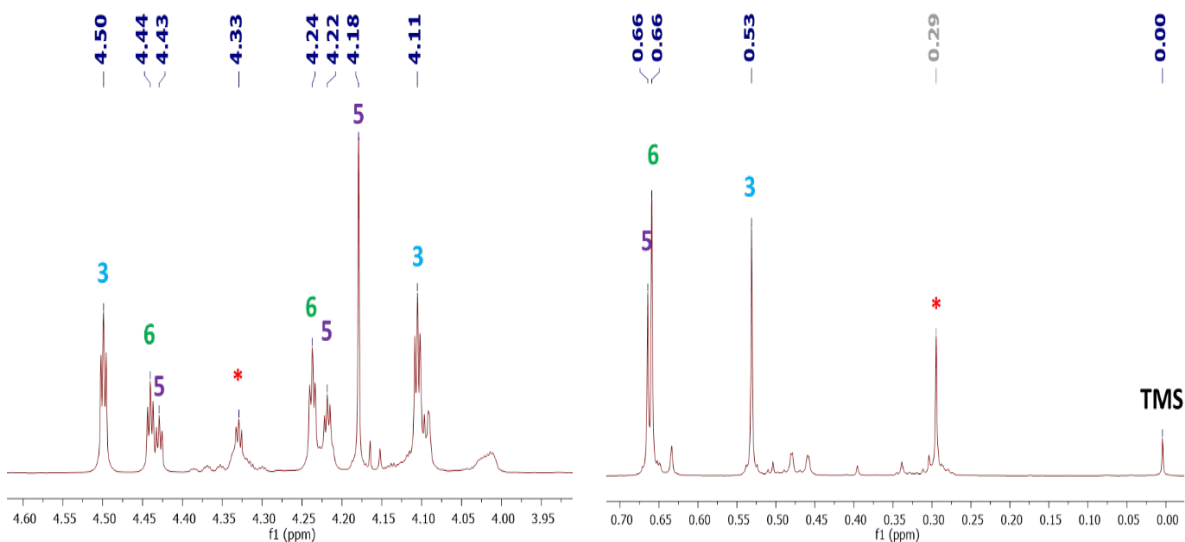


Figura 2.5. Ampliación de espectro de RMN de ^1H del sólido no sublimado a 500 MHz en CDCl_3 . *= impureza.

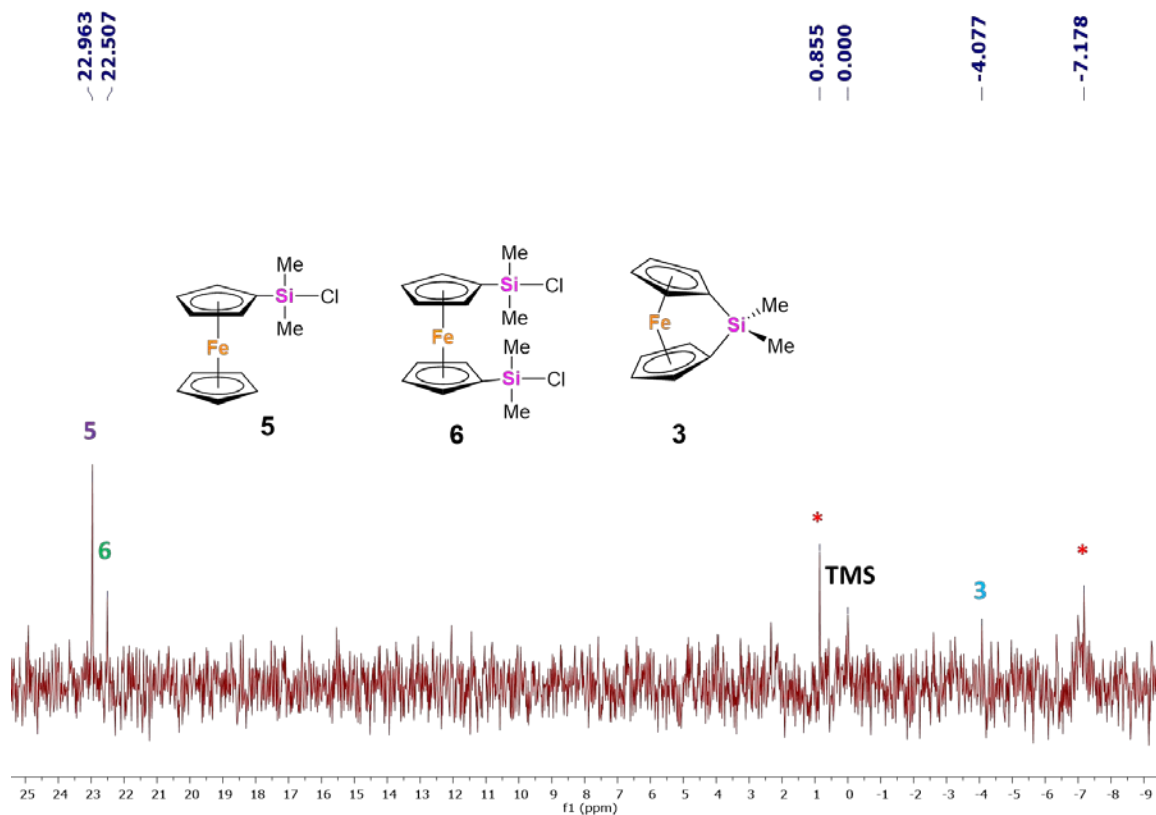
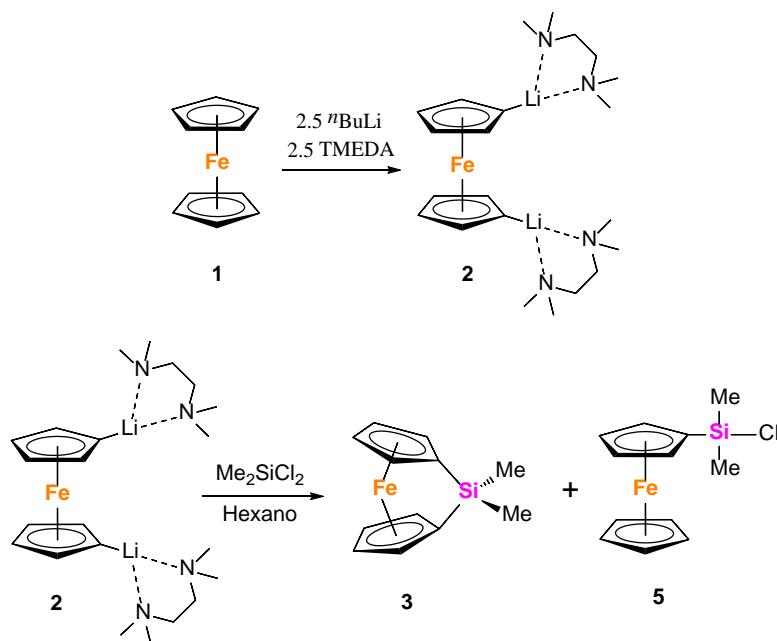


Figura 2.6 Espectro de RMN de ^{29}Si del sólido no sublimado a 99 MHz en CDCl_3 (* = impurezas).

Dado este resultado, se concluye que la precipitación en frío de **3** o su sublimación no son métodos adecuados para el aislamiento del producto deseado. Además, la presencia de **5**

indica que es necesario aumentar los equivalentes de *n*-BuLi y TMEDA para disminuir la cantidad de este subproducto, pero al mismo tiempo es importante aislar el intermediario dilitiado **2** con el fin de eliminar los excesos de las materias primas y evitar la formación del poli1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**4**), el cual también puede ser obtenido por vía aniónica, en presencia de *n*-BuLi a partir de **3**.^[11] Por lo tanto, la reacción para sintetizar el 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**) se llevó a cabo finalmente empleando 2.5 equivalentes de *n*-BuLi y TMEDA, respecto al ferroceno (**1**) (Esquema 2.3). En estas condiciones el compuesto **2** se produce como un precipitado naranja el cual se aisló usando una cánula de filtro y se purificó lavando el sólido con hexano seco, obteniendo a **2** como un sólido naranja pirofórico. Posteriormente, **2** es suspendido en hexano y se adiciona el Me₂SiCl₂ lentamente en un baño frío a -10 °C y se deja alcanzar la temperatura ambiente. Después de este tiempo, se filtró el sobrenadante a otro Schlenk y el residuo se lavó con hexano, enseguida, la disolución roja obtenida se llevó a sequedad por vacío obteniendo un aceite de color rojo. Este producto fue analizado por RMN de ¹H (Figura 2.7) y ²⁹Si (Figura 2.9), y se llevaron a cabo experimentos bidimensionales mostrando una mezcla de **3** y **5** en una relación 1:0.75 y otras impurezas no identificadas en baja concentración. Por lo tanto, ya que la mezcla de los compuestos **3** y **5** no pudo ser separada mediante los procedimientos antes descritos, se empleó tal cual en los experimentos subsecuentes (*vide infra*). Nuevamente no se tiene evidencia de la presencia de **4** y en esta ocasión empleando esta metodología tampoco de **6**.



Esquema 2.3

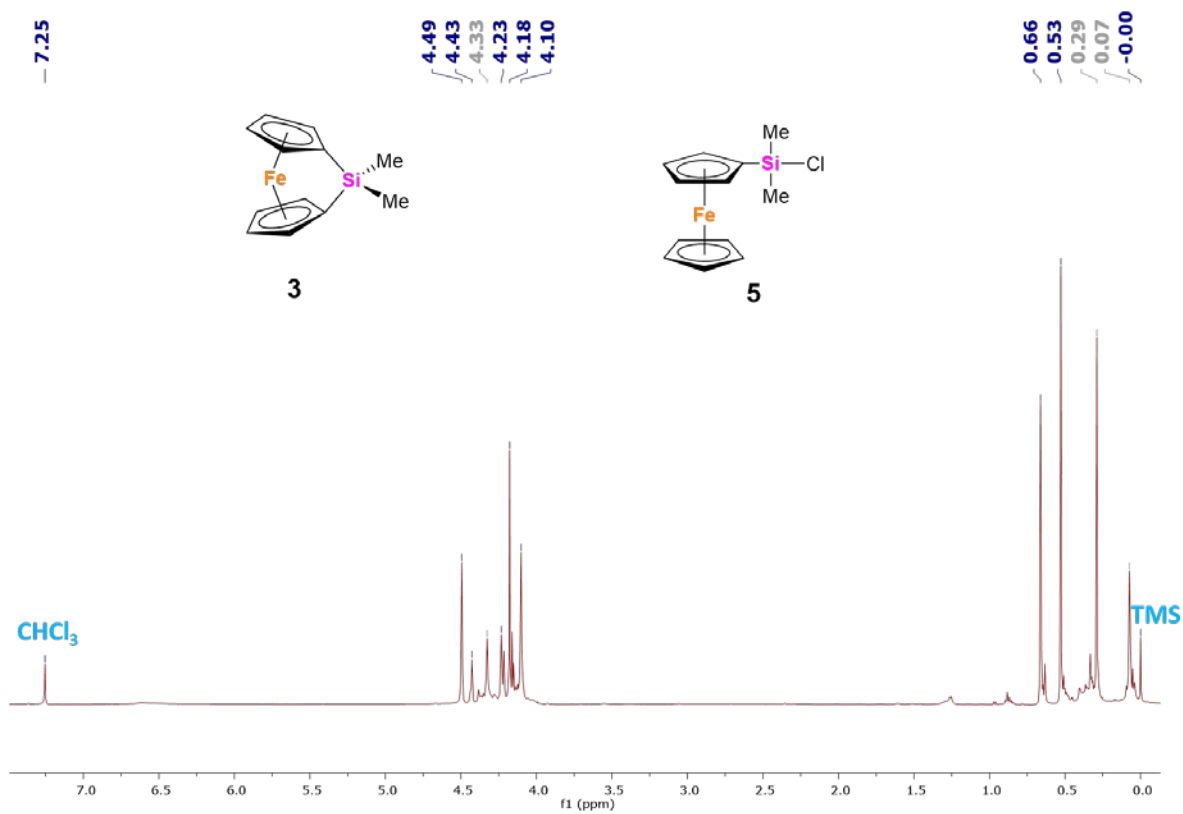


Figura 2.7 Espectro de RMN de ¹H del sólido obtenido empleando la estequiometría de 2.5 equivalentes a 500 MHz en CDCl₃.

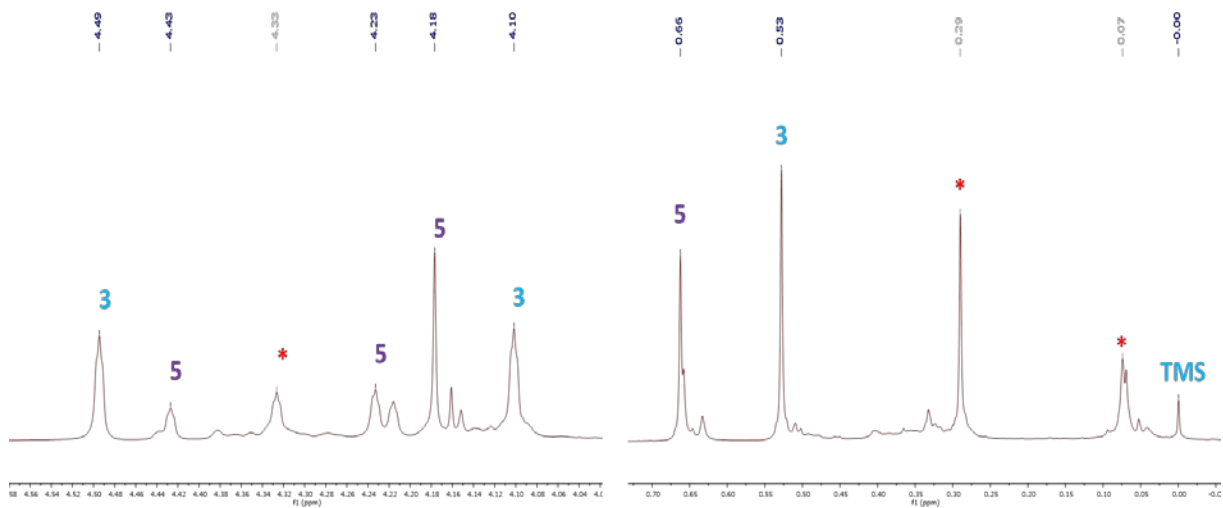


Figura 2.8 Ampliación de espectro de RMN de ¹H del sólido obtenido empleando la estequiometría de 2.5 equivalentes a 500 MHz en CDCl₃ (* = impurezas).

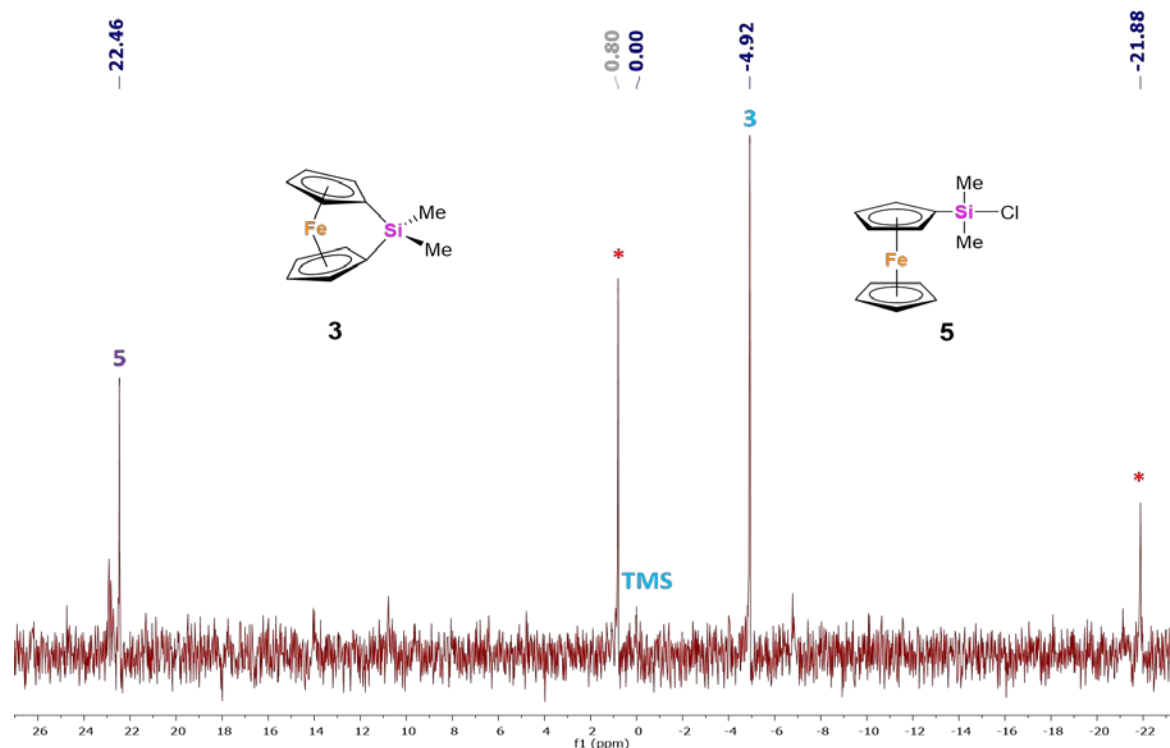
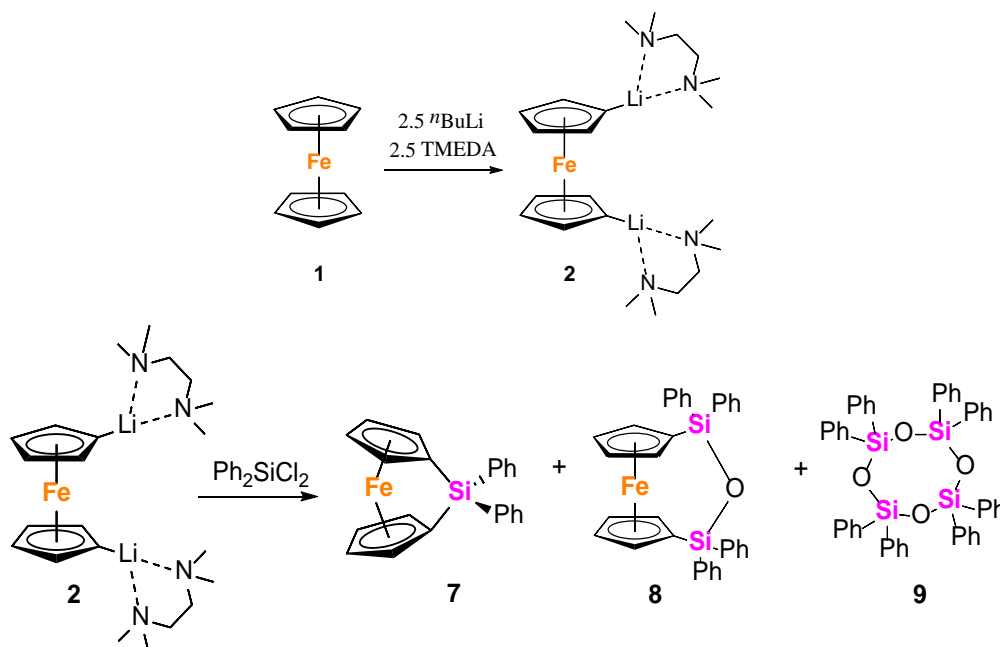


Figura 2.9 Espectro de RMN de ^{29}Si del sólido obtenido empleando la estequiometría de 2.5 equivalentes a 99 MHz en CDCl_3 . (* = impurezas, la grasa silicona aparece en -22.00 ppm).

Dado que la síntesis publicada y las distintas modificaciones realizadas en el laboratorio fueron ineficaces para obtener al compuesto 1,1'-ferrocenediildimetilsilano (**3**) puro, se optó por sintetizar el 1,1'-ferrocenediildifenilsilano (**7**) ya que este compuesto al polimerizar produce el poliferrocenediildifenilsilano con peso molecular similar al reportado para el derivado análogo con grupos metilo sobre el silicio, no obstante, se sabe que el derivado con fenilos presenta una menor solubilidad en disolventes poco polares.

La síntesis del 1,1'-ferrocenediildifenilsilano (**7**) se llevó a cabo de manera análoga al compuesto **3** a partir de ferroceno (Fc), empleando 2.5 equivalentes de *n*-BuLi y 2.5 equivalentes de TMEDA (Esquema 2.4). El compuesto **2** fue obtenido como un sólido naranja el cual se lava con hexano seco y posteriormente se hace reaccionar con diclorodifenilsilano que es añadido lentamente, obteniendo una disolución roja con la presencia de un precipitado color blanco-rojizo al que se le realizan lavados de hexano seco con la finalidad de quitarle impurezas (después identificadas como **8** y **9**) y materia prima sin reaccionar (**1**). Finalizando la purificación realizando extracciones con diclorometano seco, con el cual se obtiene una disolución roja que contiene al compuesto **7**.



Esquema 2.4

La mezcla de productos obtenida previamente con hexano se pasa a través de una columna cromatográfica que fue eluida con diclorometano, obteniendo la primera fracción que corresponde a ferroceno (**1**) y una segunda fracción amarilla la cual posteriormente se re-cromatografía empleando un sistema diclorometano:hexano (6:4) sin observar separación, esta última fue analizada mediante RMN de ^1H mostrando una mezcla de los compuestos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$ (**8**) y $[\text{OSiPh}_2]_4$ (**9**). Estos compuestos presentan solubilidades y R_F (distancia de elución del compuesto/distancia recorrida por disolvente) similares por lo que no pudieron ser separados por cromatografía en columna aun empleando varios disolventes orgánicos o mezclas de ellos en diferentes proporciones. Posteriormente, se llevó a cabo la separación de los subproductos mediante cristalización, encontrando que la evaporación lenta de acetona conduce a la formación de dos tipos de cristales, unos cristales rectangulares de color naranja y otros cristales prismas incoloros, respectivamente, esta mezcla de compuestos es obtenida en una relación 2:1. Ambos fueron difractados corroborando la identidad de los compuestos **8** (Figura 2.10) y **9** (Figura 2.11). Los datos de colección y refinamiento se presentan en el apéndice (Tabla A.1) y las distancias y ángulos seleccionadas en la Tabla 2.2 y Tabla 2.3.

La formación de estos compuestos podría ser atribuida a la presencia de humedad dentro del medio de reacción, pero los disolventes empleados fueron secados y destilados bajo atmósfera

de nitrógeno. Adicionalmente, la TMEDA empleada en otras reacciones también fue secada con hidruro de sodio y destilada bajo atmósfera inerte encontrando el mismo resultado, no obstante, el silano fue empleado tal cual fue adquirido con un sistema sure-seal®.

Cabe señalar que los compuestos **8** y **9**, encontrados como productos secundarios en la síntesis del compuesto **7**, no habían sido mencionados en la literatura. Sin embargo, fueron reportados previamente por medio de otras rutas independientes de síntesis. La síntesis del compuesto **8** fue reportada por Angelakos y colaboradores en 1994,^[35] a partir de una reacción del compuesto **2** con un clorodifenilsiloxano a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ en éter obteniendo el compuesto **8** con rendimientos entre el 8 y 18% de reacción, mientras que el compuesto **9** fue reportado por Karl Hensen y colaboradores en 1997,^[36] a partir del dibromodifenilsilano con *N*-metilimidazol en un medio húmedo donde el producto es generado por una hidrólisis dando como resultado la formación de cicloxanos. Cabe adicionar que los compuestos **8** y **9** fueron previamente difractados y también se han empleado como monómeros para la obtención de polímeros.^[35,37]

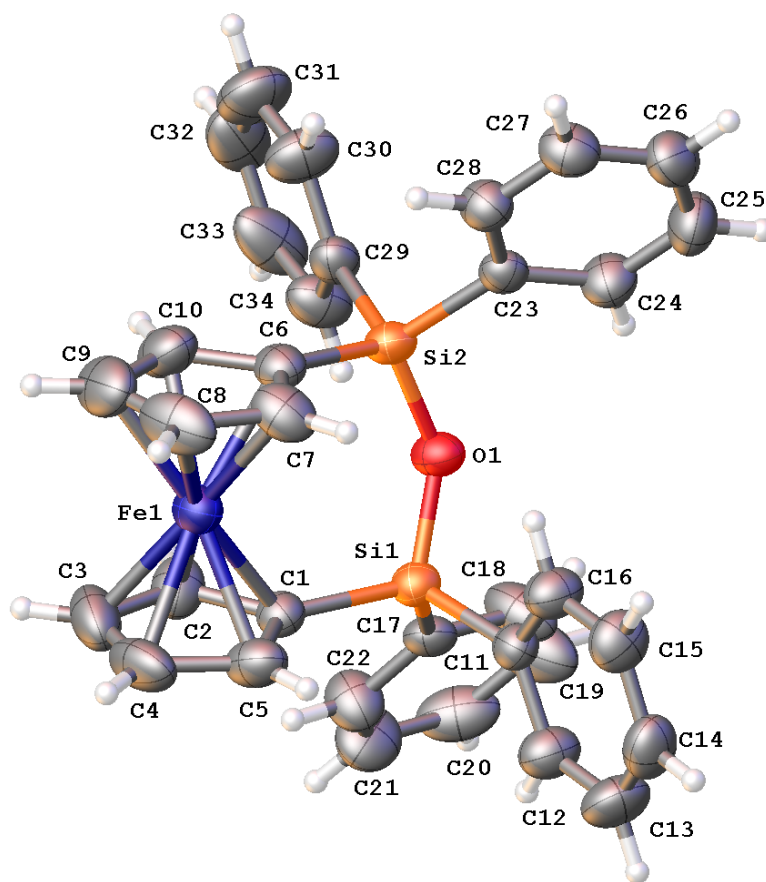


Figura 2.10 Estructura molecular del compuesto **8**. Los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad.

Tabla 2.2 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **8**.

Longitudes de enlace [Å]					
C1-Si1	1.842(4)	Si1-C17	1.867(4)	C11-C12	1.391(5)
Si1-O1	1.639(3)	Si1-C11	1.854(4)	C17-C18	1.381(6)
O1-Si2	1.634(3)	Si2-C23	1.867(4)	C6-C7	1.428(6)
Si2-C6	1.853(5)	Si2-C29	1.871(4)	C6-C10	1.433(6)
C6-Fe1	2.056(4)	C29-C30	1.384(6)	C1-C2	1.432(6)
Fe1-C1	2.055(4)	C23-C24	1.388(6)	C1-C5	1.437(6)
Ángulos de enlace [°]					
Si1-O1-Si2	139.8(2)	C5-Fe1-C7	110.3(2)	C7-C6-C10	104.9(4)
C1-Si1-O1	111.38(17)	C10-Fe1-C2	107.3(2)	C5-C1-C2	104.9(4)
C6-Si2-O1	112.70(17)	C6-Si2-C23	109.78(19)	C23-C24-C25	121.7(4)
Si1-C1-Fe1	122.5(2)	C6-Si2-C29	107.4(2)	C29-C30-C31	122.3(5)
Si2-C6-Fe1	121.9(2)	C1-Si1-C11	107.9(2)	C11-C12-C13	121.5(4)
C1-Fe1-C6	106.19(17)	C1-Si1-C17	110.11(19)	C17-C18-C19	121.6(5)

Tabla 2.3 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **9**.

Longitudes de enlace [Å]					
Si1-O1	1.6185(15)	Si2-C13	1.861(2)	Si4-O3 ²	1.6167(16)
Si1-O2	1.6220(14)	Si2-C19	1.851(3)	Si3-C31	1.854(3)
Si2-O1 ¹	1.6134(15)	C1-C2	1.372(3)	Si3-C25	1.851(3)
Si2-O2	1.6158(15)	Si3-O3	1.6117(15)	Si4-C37	1.849(2)
Si1-C1	1.851(2)	Si3-O4	1.6181(14)	Si4-C43	1.839(3)
Si1-C7	1.855(2)	Si4-O4	1.6165(15)	C25-C26	1.385(3)
Ángulos de enlace [°]					
Si1-O1-Si2 ¹	158.99(10)	C1-Si1-C7	111.03(10)	O4-Si3-C31	108.10(10)
O2-Si1-O1	109.84(8)	Si3-O3-Si4 ²	165.09(11)	C31-Si3-C25	112.57(11)
Si1-O2-Si2	157.49(10)	O3-Si3-O4	110.56(9)	C25-Si3-O3	108.17(11)
O2-Si2-O1 ¹	110.20(8)	Si4-O4-Si3	152.79(11)	C1-C2-C3	121.8(2)
O1-Si1-C7	109.09(9)	O4-Si4-O3 ²	109.48(8)	C2-C1-C6	115.6(2)
O2-Si1-C1	109.78(9)	O4-Si3-C25	108.00(10)	C26-C25-C30	116.8(3)

¹1-X,1-Y,1-Z; ²1-X,1-Y,-Z

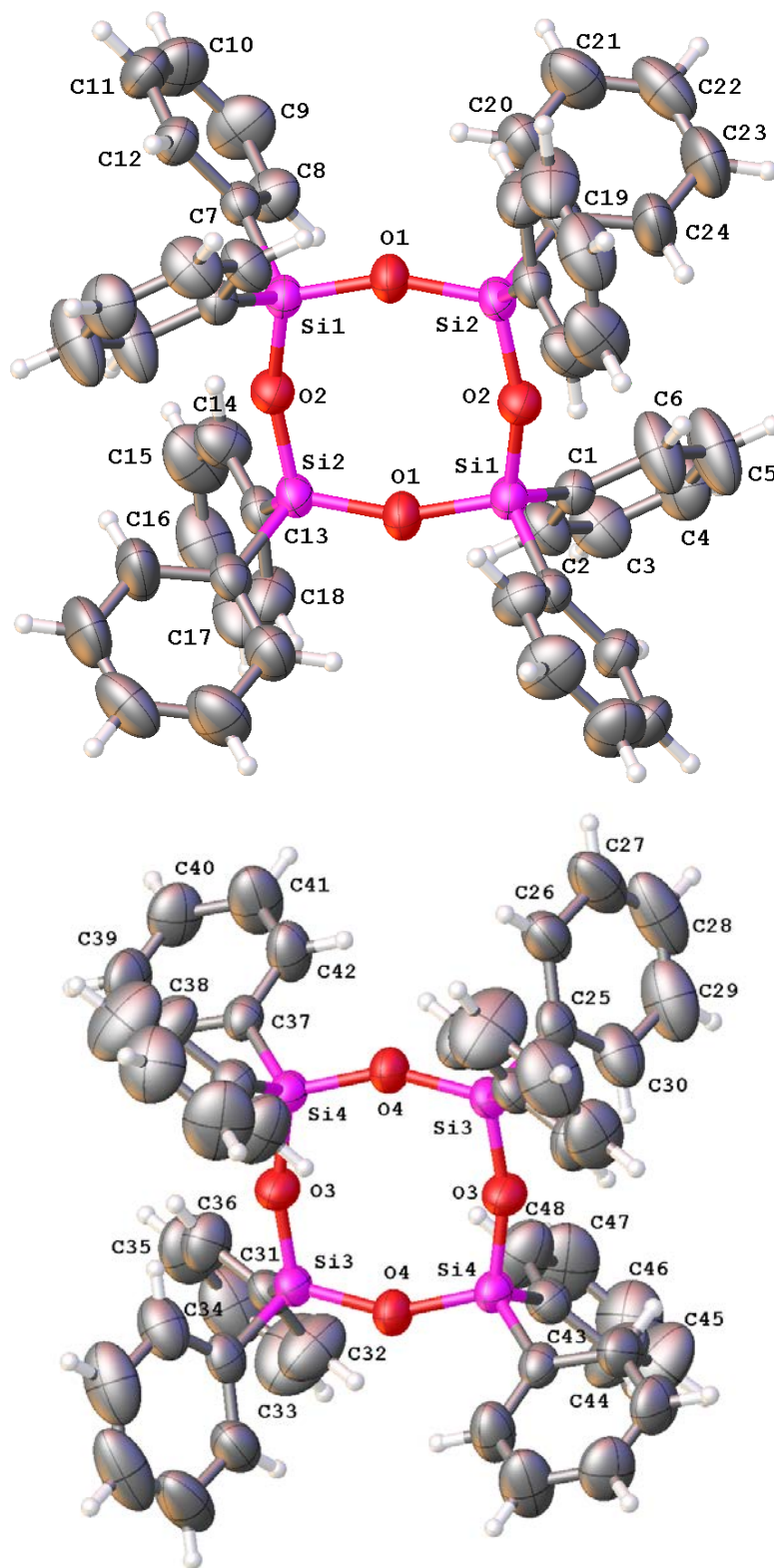


Figura 2.11 Estructura molecular del compuesto **9**. Los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad.

Por otra parte, la disolución roja obtenida por las extracciones con diclorometano, contiene a **7**, esta disolución es filtrada sobre una cama de celita, para remover de cloruro de litio remanente de la reacción, y esta última disolución obtenida por la filtración es llevada a sequedad por medio de vacío obteniendo a **7** como un polvo rojo-naranja el cual es estable al aire por cortos periodos de tiempo con un rendimiento de 77 %. Los datos espectroscópicos obtenidos para **7** mediante RMN de ^1H (Figura 2.12), ^{13}C (Figura 2.13) y ^{29}Si (Figura 2.14) son consistentes con los reportados.^[38] En los espectros mostrados a continuación, es posible observar la presencia clara de las señales de los protones y carbonos correspondientes a los fenilos, en las zonas características de estos núcleos en los intervalos de 7-8 ppm para RMN de ^1H y 120-140 ppm para RMN de ^{13}C . La asignación de estas señales fue confirmada por los espectros bidimensionales presentados en las figuras mostradas en el apéndice (figura A.1 - Figura A.2). De igual manera, es posible observar en el espectro de RMN de ^1H las señales de los protones pertenecientes a los anillos aromáticos ciclopentadienilos (Cp's) del fragmento ferroceno. Por otra parte, en el espectro de RMN de ^{13}C también es posible identificar las señales características de los tres carbonos correspondientes a los anillos Cp del ferroceno, teniendo como señal característica el carbono *ipso* enlazado al silicio puente, el cual presenta un desplazamiento de 31.17 ppm, consistente con la literatura.^[38]

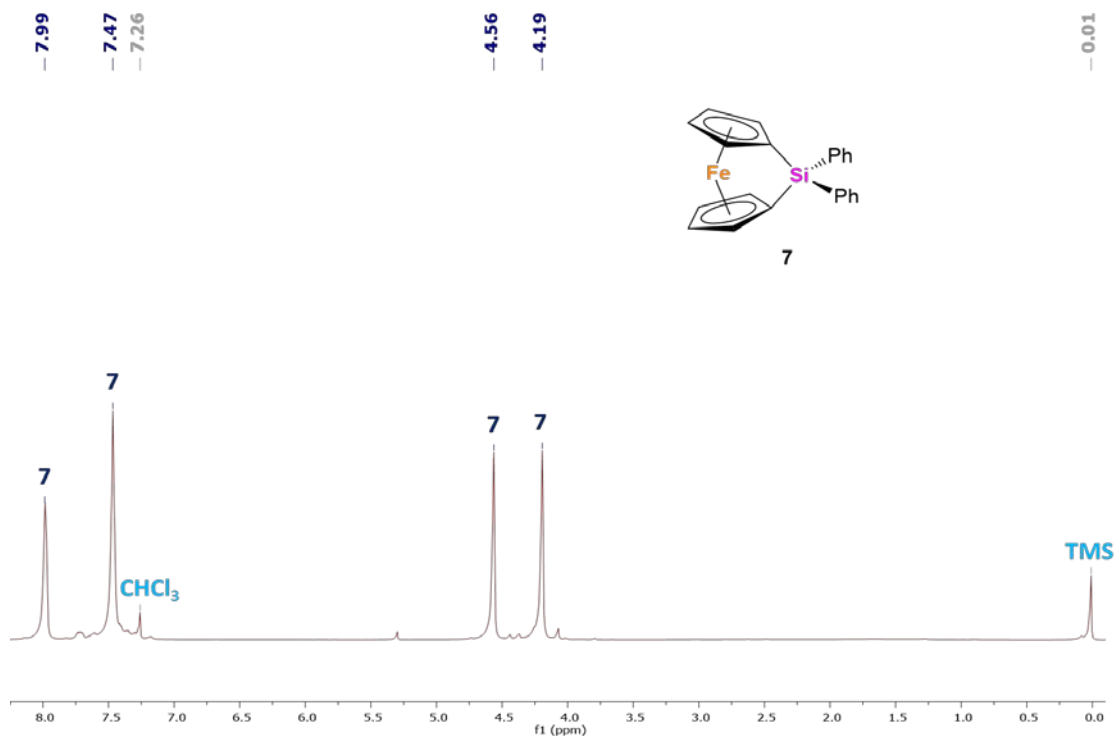


Figura 2.12 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** a 500 MHz en CDCl_3 .

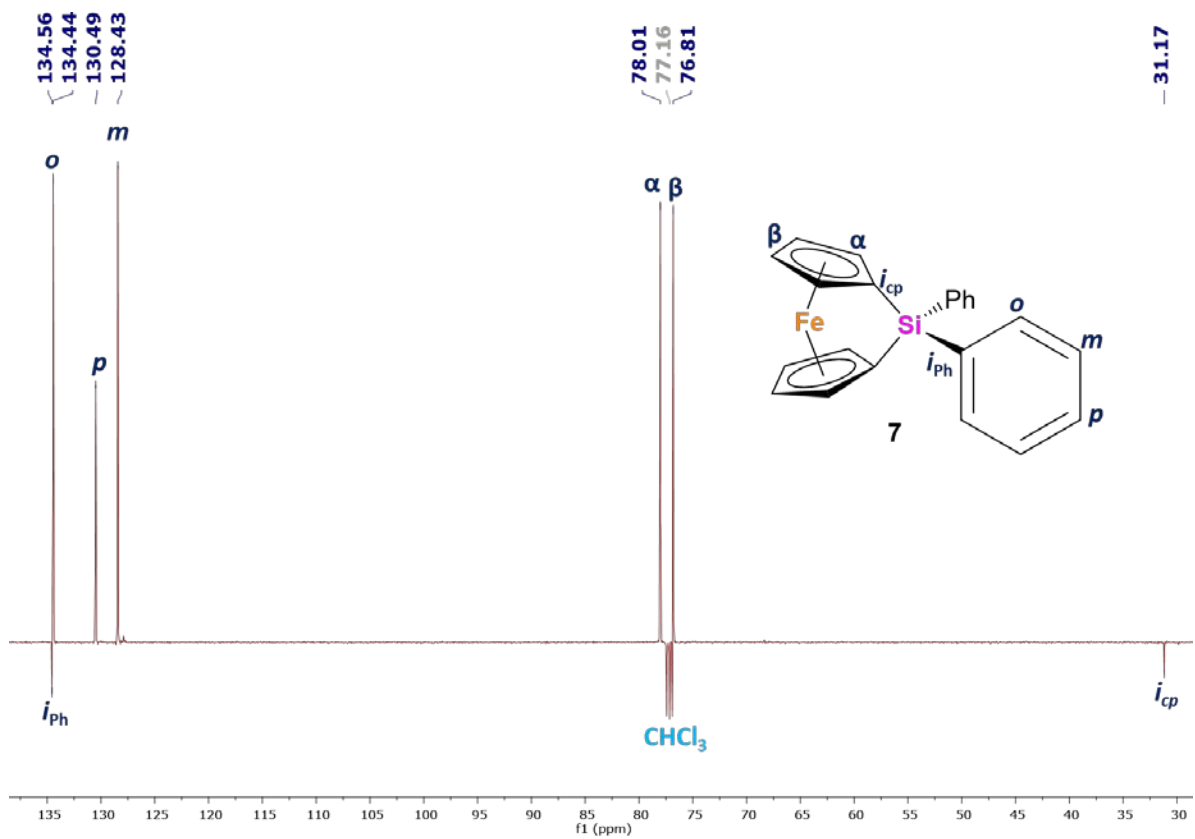


Figura 2.13 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ APT del compuesto **7** a 125 MHz en CDCl_3 .

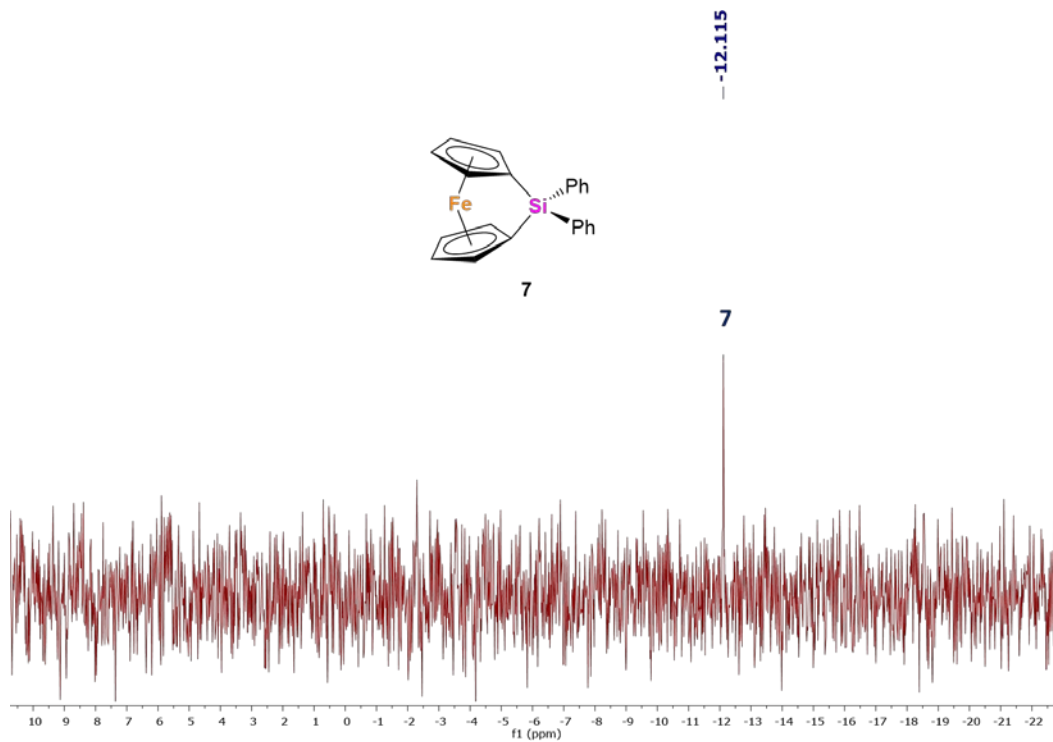
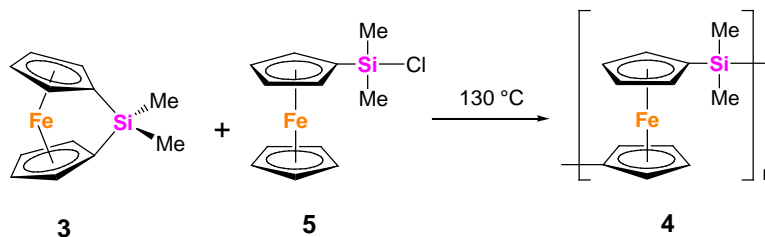


Figura 2.14 Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto **7** a 99 MHz en CDCl_3 .

Por último, en el espectro de RMN de ^{29}Si se observa una señal única cercana a lo reportado previamente,^[31] en el cual se menciona un desplazamiento del silicio presente en la molécula a -11.7 ppm mientras en este trabajo se observa el producto en -12.11 ppm. Además, no fue posible obtener el punto de fusión del compuesto **7** ya que, al alcanzar una temperatura de 150 °C en el fusiómetro, cuando el producto se encuentra expuesto al aire, pasa de la coloración rojiza tradicional a un color café oscuro sin fundir.

Respecto a los estudios de polimerización, estos se iniciaron con el compuesto 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**), el cual se encuentra en mezcla con el compuesto **5**, ya que como se mencionó no fue posible su separación (Esquema 2.5). Dado que la mezcla de **3** y **5** es inestable al contacto con el oxígeno del aire, esta se coloca dentro de un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y la polimerización se lleva a cabo colocando el matraz en un baño de arena a una temperatura de 130 °C según lo reportado en la literatura.^[39] Cabe señalar que durante este proceso de polimerización se observó un cambio de coloración de la mezcla de color rojo a un rojo-café más oscuro, sin embargo, no se observó la formación de una fase líquida de la mezcla de reacción como ha sido reportado para la polimerización de **3**. Después de 1.5 horas bajo estas condiciones, el residuo obtenido se disolvió en THF y posteriormente, la disolución se adicionó a un vaso de precipitados que contenía hexano en constante agitación observando la formación de un precipitado amarillento, el cual se filtró y secó. Finalmente, el producto obtenido se redisolvió en THF dentro de un vial de boca ancha y se puso a evaporar lentamente para obtener una película delgada y flexible color anaranjado la cual fue caracterizada por medio de RMN de ^1H (Figura 2.15), ^{13}C (Figura 2.16) y ^{29}Si (Figura 2.17), confirmando la formación del compuesto, correspondiente con el 90% de conversión del monómero al polímero deseado, considerando que el monómero **3** estaba en una relación 1:0.75 con **5**. Es importante resaltar que no se tiene evidencia de **5** en el producto final por lo que se piensa fue eliminado durante la precipitación de **4** en hexano.



Esquema 2.5

En los espectros mostrados a continuación es posible observar señales consistentes con lo reportado en la literatura para el compuesto **4**.^[31] En el espectro de RMN de ^1H de **4** (Figura 2.15), es posible identificar las señales correspondientes a los anillos Cp del ferroceno en 4.21 y 4.01 ppm al igual que las señales correspondientes a los metilos sobre el átomo de silicio en 0.46 ppm. En el espectro de RMN de ^{13}C -APT es posible observar el desplazamiento químico para el carbono *ipso* de los anillos Cp en 71.63 ppm con una fase negativa mientras que en el espectro obtenido para el compuesto **3** la señal para este carbono aparece en 32.98 ppm mostrando claramente una pérdida de tensión en los anillos correspondientes a la fracción del ferroceno de la molécula.

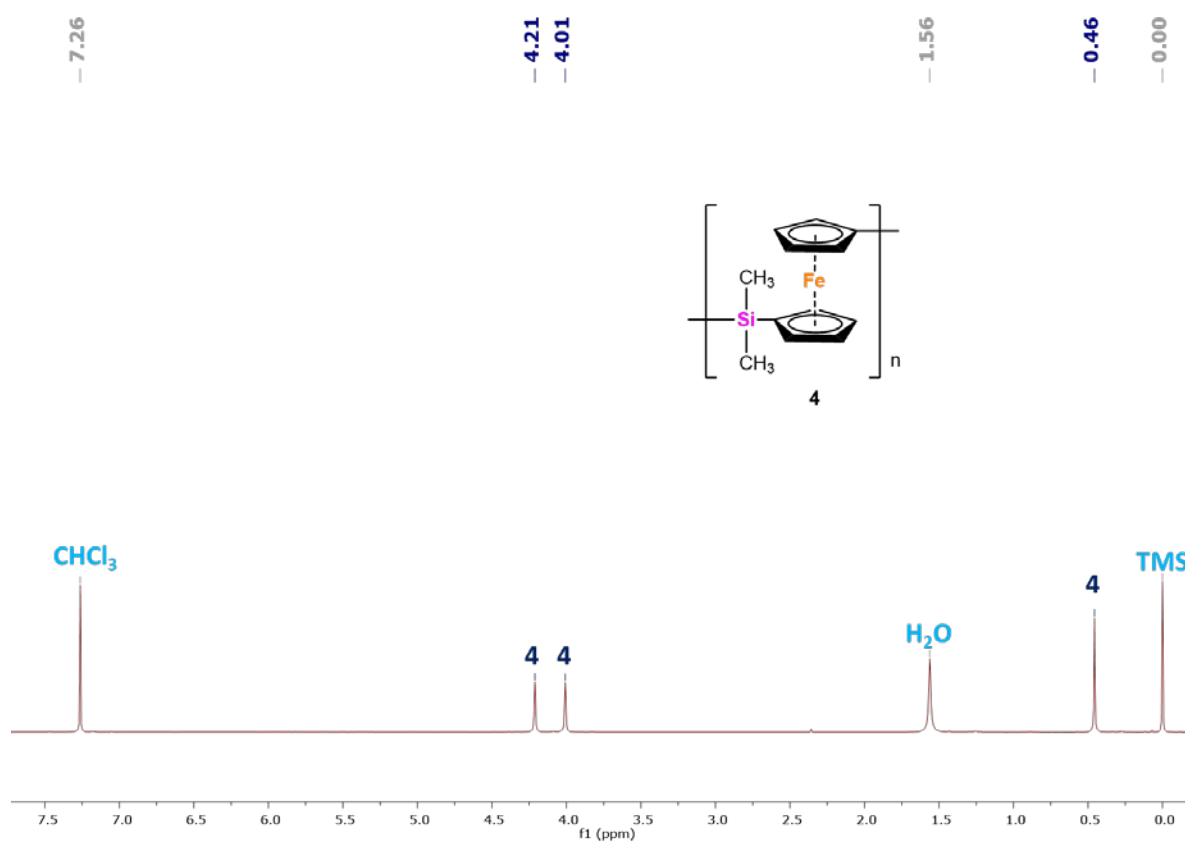


Figura 2.15 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** a 500 MHz en CDCl_3 .

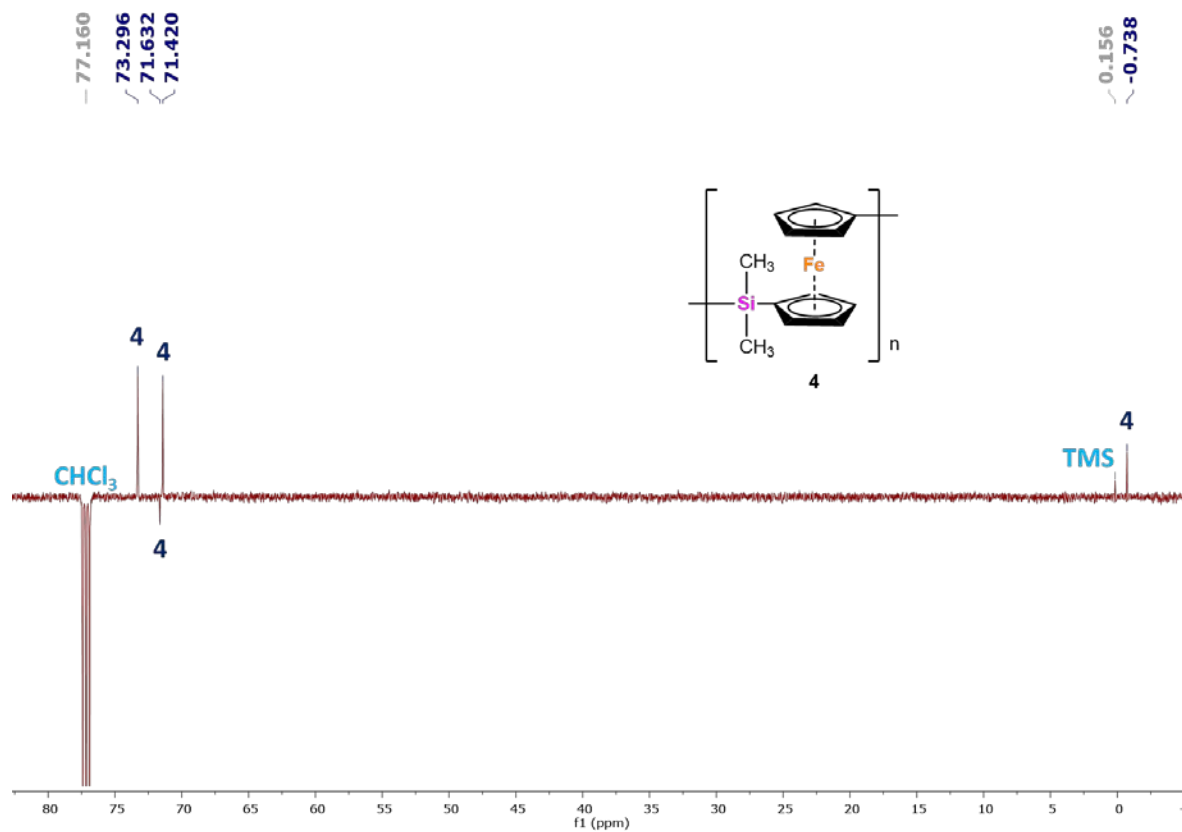


Figura 2.16 Espectro de RMN de ^{13}C -APT del compuesto 4 a 125 MHz en CDCl_3 .

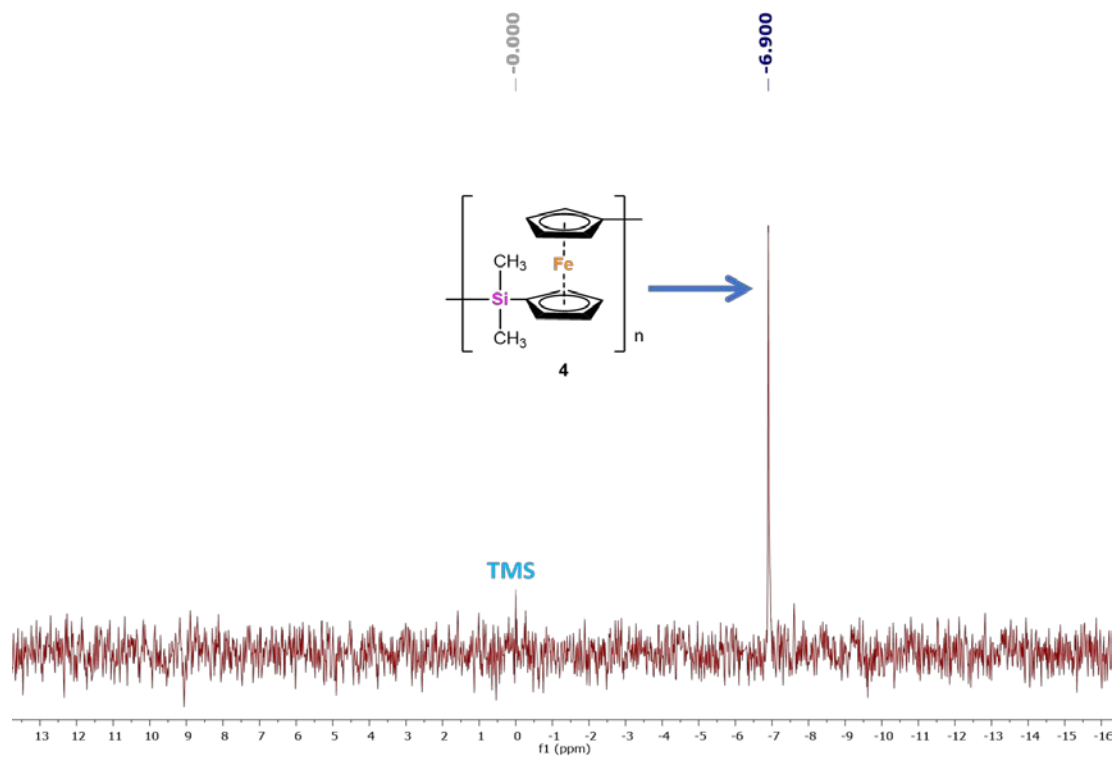
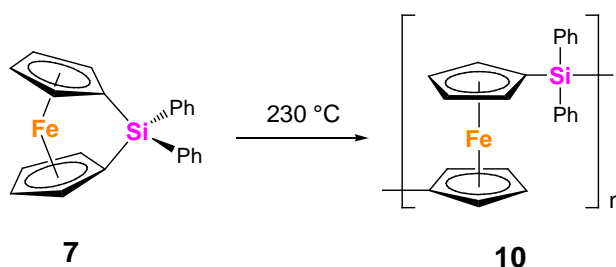


Figura 2.17 Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto 4 a 99 MHz en CDCl_3 .

Por otra parte, en el espectro de RMN de ^{29}Si también fue posible observar un cambio en el desplazamiento de la señal presentada por el silicio en el monómero **3**, con un desplazamiento químico en -4.9 ppm (Figura 2.9), mientras que en el espectro obtenido para el compuesto **4** es posible observar un desplazamiento de esta señal en -6.9 ppm, debido a la modificación de la estructura y la pérdida de tensión en la molécula y de igual manera consistente con la literatura.^[31]

Respecto a la polimerización del compuesto **7**, esta se llevó a cabo colocando el polvo rojo obtenido en una cápsula de vidrio la cual es introducida dentro de un horno adaptado a un sistema de vacío, donde la temperatura es llevada a 230 °C para producir el poliferrocenildifenilsilano (**10**) (Esquema 2.6). Durante el proceso de polimerización el cual se inicia a 35 °C después de realizar vacío al sistema, es posible observar que al alcanzar los 198 °C la muestra funde completamente sin descomponer y adquiere una tonalidad más intensa. Al seguir el calentamiento ebulle ligeramente y esta ebullición termina a los 220 °C manteniendo estático el material, finalmente al alcanzar los 230 °C de temperatura se deja la reacción durante 2 horas. Finalizada la reacción se observa un material rígido rojizo dentro de la capsula de vidrio, mientras que en el matraz de pera del sistema de vacío del horno empleado, se observan pequeños cristales naranjas pertenecientes al compuesto **1**, lo cual fue confirmado mediante RMN de ^1H . Finalmente, el material rígido rojizo se lavó con THF y la disolución amarilla se adicionó a hexano en agitación obteniendo un polvo amarillo que corresponde a **10**.



Esquema 2.6

La caracterización de este compuesto fue reportada mediante RMN de sólidos,^[31] por la insolubilidad que presenta el compuesto. Sin embargo, en este trabajo se presenta la primera caracterización del compuesto **10** por medio de RMN en disolución. Los espectros de RMN de ^1H (Figura 2.18), ^{13}C -APT (Figura 2.19) y ^{29}Si (Figura 2.20) presentados a continuación muestran una transformación clara del compuesto **7** al poliferrocenildifenilsilano **10**.

En el espectro de RMN de ^1H de **7** mostrado previamente (Figura 2.12) se observan únicamente dos señales bien definidas y claramente identificadas en la región perteneciente a los anillos fenilos, mientras que en el espectro del compuesto **10** (Figura 2.18) se observa una separación de estas señales para cada uno de los grupos de protones *orto*, *meta* y *para* pertenecientes a los sustituyentes fenilos.

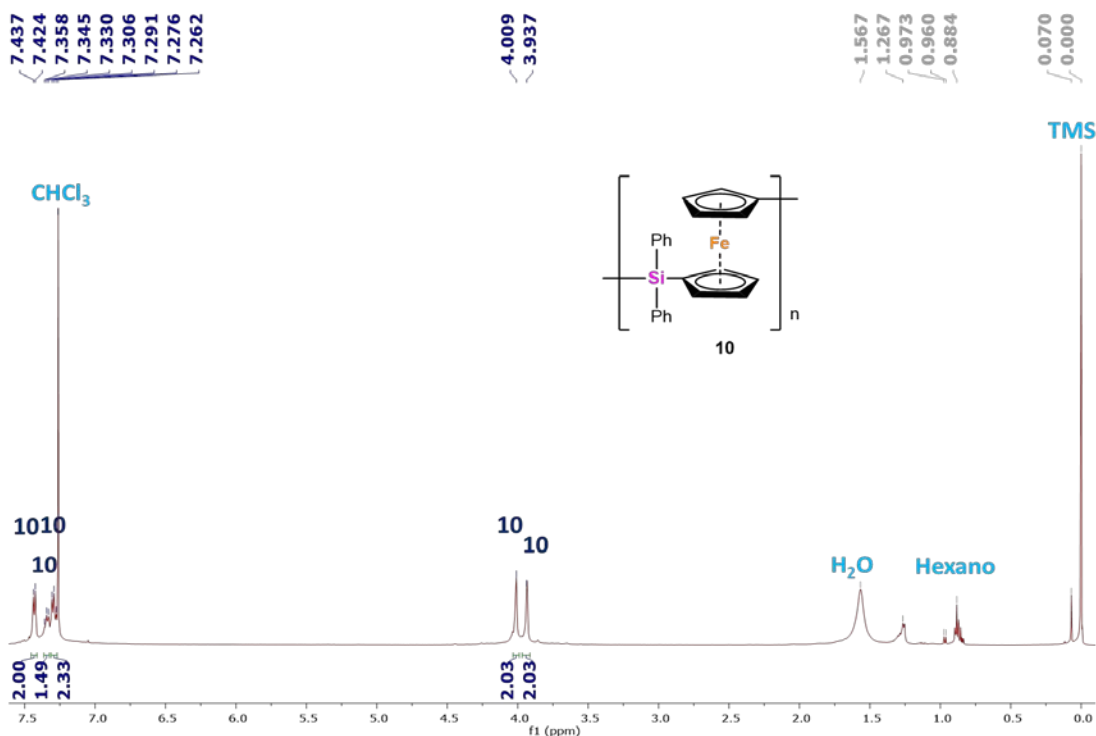


Figura 2.18 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** a 500 MHz en CDCl_3 .

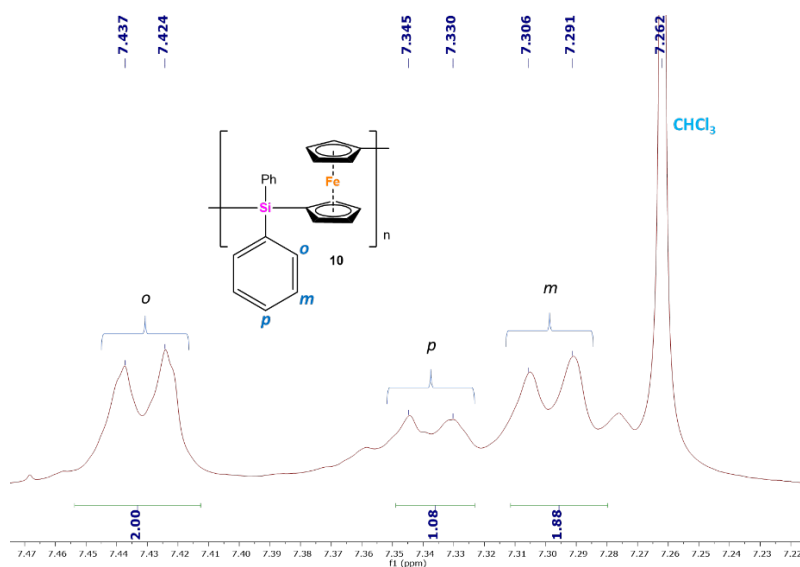


Figura 2.19. Ampliación de espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** a 500 MHz en CDCl_3 .

Para el espectro de RMN de ^{13}C -APT (Figura 2.20) es posible identificar el tipo de carbono presente en la molécula observando un cambio en el desplazamiento del carbono *ipso* del anillo aromático Cp con un desplazamiento de 31.17 ppm en el monómero **7** a un desplazamiento de 66.4 ppm en el polímero **10**, indicando un cambio en la tensión de la molécula, al igual que un ligero cambio en los desplazamientos químicos de carbonos de los anillos Cp, mientras que los carbonos de los sustituyentes fenilos no se ven afectados por este cambio estructural de la molécula.

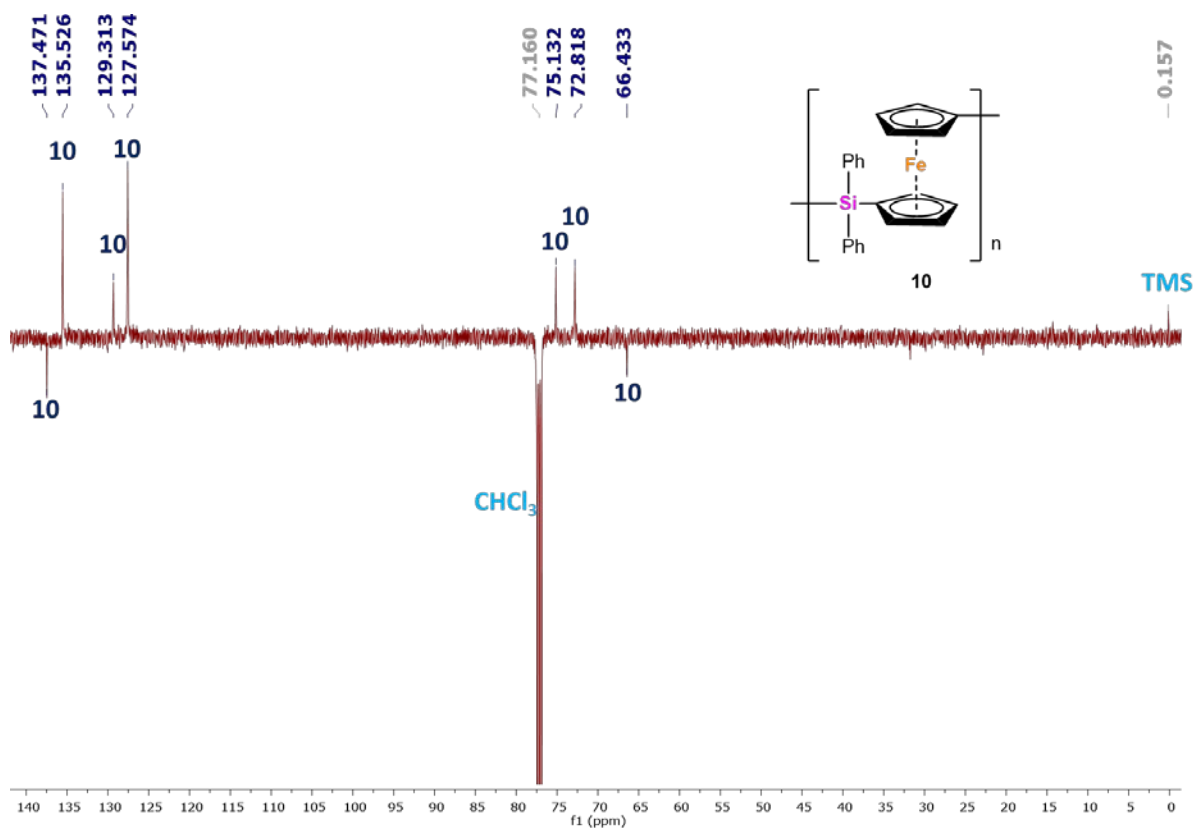


Figura 2.20 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ APT del compuesto **10** a 125 MHz en CDCl_3 .

Finalizando con el espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto **10** (Figura 2.21), en el cual se observa otro claro cambio en el desplazamiento debido a la transformación sufrida por el compuesto **7**, podemos observar ahora un desplazamiento de -13.4 ppm para el núcleo de silicio de **10**, mientras que en el espectro de RMN de ^{29}Si (Figura 2.14) del compuesto **7** se observó un desplazamiento de -12.11 ppm, denotando un cambio en el ambiente químico sufrido por el silicio presente en la molécula.

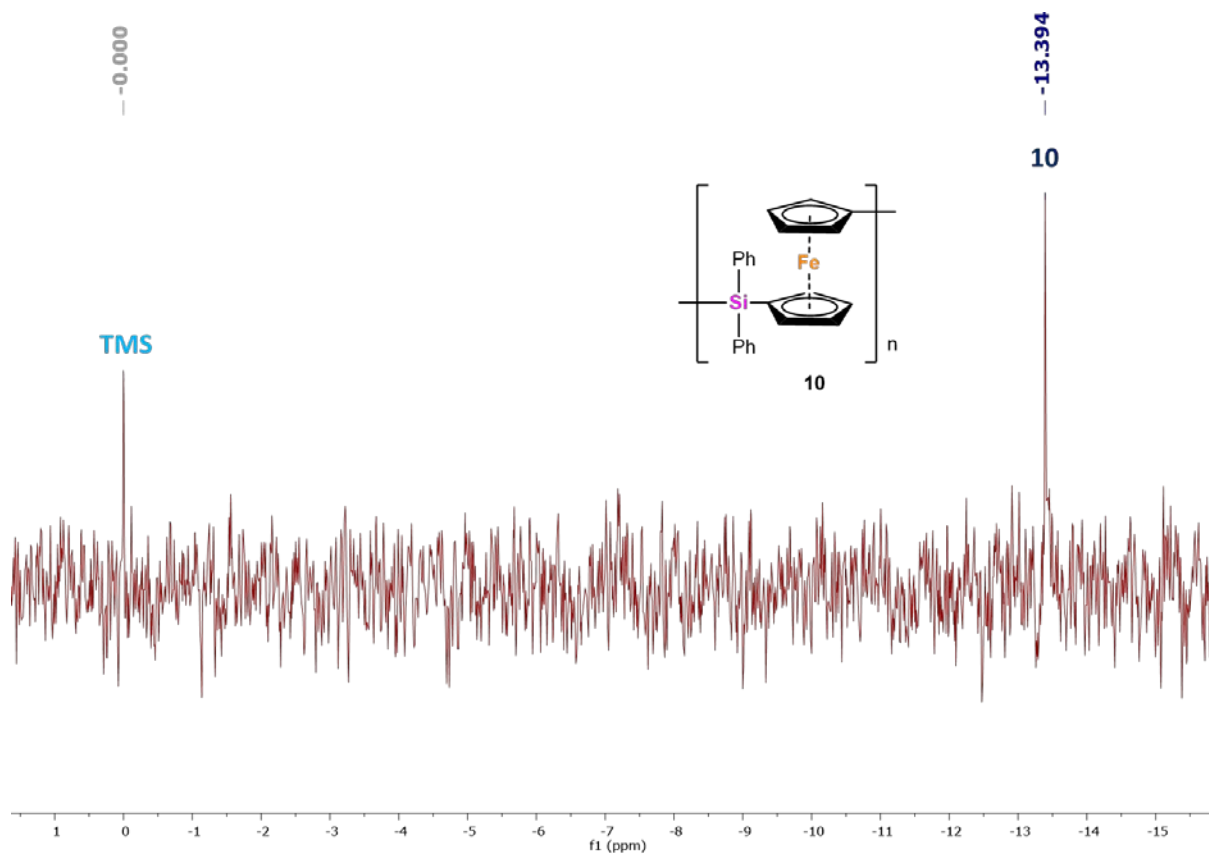


Figura 2.21 Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto **10** a 99 MHz en CDCl_3 .

2.2 Síntesis de composites poliferrocenilsilano/fulereo C₆₀ (PFS-C₆₀)

Como ya se mencionó, los composites PFS/fulereo C₆₀ se han preparado mezclando directamente una disolución del PFS con una disolución de fulereo C₆₀ con concentración conocida, sin embargo, al realizar una deposición (drop casting) de esta disolución sobre una placa de ITO y secando a vacío causa una separación de fases evidente en el material resultante.^[20] En el presente trabajo se decidió partir del ferrocenilsilano **7** y llevar a cabo la síntesis del poliferrocenilsilano **10**, mientras **7** se encuentra en contacto directo con el fulereo C₆₀. Con esta nueva estrategia metodológica se espera la formación de un material homogéneo donde no se tenga una separación de fases y propiciar de esta manera que el área de la heterounión entre los dos materiales sea mejor, lo cual favorecería la transferencia electrónica en sistemas del tipo donador-aceptor.

Como primer paso en la obtención del composite PFS-fulereo C₆₀ se realizó la mezcla física del compuesto **7** y el fulereo C₆₀ mediante un mezclador electromecánico a 3300 RPM durante 3 minutos, obteniendo un polvo fino color marrón. Esta mezcla es colocada en una cápsula de vidrio, la cual es introducida en un secador SEV® con sistema de vacío donde se realizará el proceso de polimerización, siguiendo el mismo método empleado para la elaboración del compuesto **10** previamente descrito en la sección anterior.

Durante el proceso de polimerización es posible observar que a partir de los 156 °C se comienzan a observar cambios en la tonalidad de la muestra, la cual pasa a una coloración más rojiza y finalmente adquiere un color café-rojizo a los 180 °C. Finalmente, la mezcla funde a 198 °C y presenta una ebullición agresiva al alcanzar 216 °C por aproximadamente 12 minutos. Después se continúa el calentamiento hasta los 230 °C por 2 horas observando que la ebullición se hace cada vez más lenta hasta no observar cambios en la mezcla.

Al finalizar el proceso de polimerización se obtiene una pasta rígida de color café-rojizo oscuro de aspecto y consistencia vidriosa, que en comparación con el compuesto **10** se observa un cambio dramático en el material, tanto en color como en aspecto y consistencia (Figura 2.22). Enseguida, esta pasta rígida se lava con THF obteniendo una disolución de color amarilla que se hace precipitar al adicionarlo sobre hexano en agitación, recuperando un sólido

amarillo. El estudio por RMN de este material confirma que el precipitado amarillo corresponde con el compuesto **10**, previamente caracterizado.

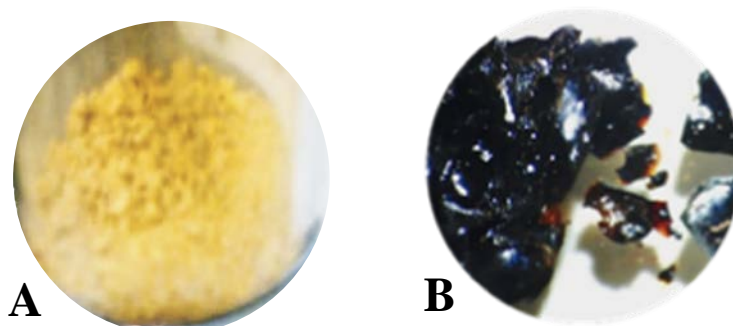


Figura 2.22. Fotografía de comparación de A) PFS puro.y B) la parte insoluble de la polimerización de PFS en presencia de fulereno C₆₀

Posteriormente, la pasta rígida fue lavada con CS₂ obteniendo el fulereno C₆₀ que no se ha integrado al composito durante el proceso de polimerización. La identidad del fulereno se confirma mediante cromatografía de capa fina, comparándolo contra un estándar de fulereno C₆₀ donde ambos, presentan un R_F = 0.9, empleando CS₂ como eluyente en una placa cromatográfica de gel de sílice.

Al finalizar los lavados se obtiene finalmente un sólido rígido de color oscuro, el cual al ser observado bajo microscopio muestra zonas de color café-rojizo cuando la luz pasa a través del material. Este material oscuro resultó ser totalmente insoluble en disolventes orgánicos como: hexano, diclorometano, etanol, metanol, acetona, THF, cloroformo, tolueno, DMSO, CS₂ y 1,2-diclorobenceno.

Esta metodología se empleó para llevar a cabo cinco experimentos donde las cantidades de fulereno C₆₀ fueron variando respetando una proporción porcentual en peso de 2, 6, 9, 12 y 15 % m/m equivalente a 1, 3, 5, 7 y 9 % mol, respecto al monómero **7**. Las cantidades empleadas se resumen en la tabla 2.4.

En todos los casos el sólido insoluble en THF y CS₂ (composito) se analizó mediante microscopia y técnicas espectroscópicas, incluyendo al PFS y al fulereno C₆₀ para su comparación.

Tabla 2.4. Tabla de composición %m/m y % mol para los materiales compuestos PFS-C₆₀, además de cantidades de PFS y fulereno C₆₀ recuperado.

Experimento	Monómero 7 (mg)	Fulereno C ₆₀ (mg)	% mol de fulereno C ₆₀	% m/m de fulereno C ₆₀	Composito (mg)	PFS recuperado (mg)	Fulereno C ₆₀ recuperado (mg)
1	500	10	1	2	212.70	45.86	9.59
2	500	30	3	6	415.88	32.67	12.35
3	500	50	5	9	187.26	98.76	22.23
4	500	70	7	12	428.35	51.37	38.12
5	500	90	9	15	360.60	19.63	40.51

Las micrografías SEM mostradas con una magnificación de 1000x, obtenidas para los materiales donde se utilizó 2 % (Figura 2.25), 6 % (Figura 2.26), 9 % (Figura 2.27), 12 % (Figura 2.28) y 15 % m/m (Figura 2.29) de fulereno C₆₀, muestran como es de esperarse, un cambio en su morfología respecto al PFS puro (Figura 2.24) y al fulereno C₆₀ (Figura 2.23), este último empleado como materia prima. De igual manera se observa en todos los materiales compuestos (2, 6, 9, 12 y 15 %m/m) una morfología homogénea muy similar entre sí, lo cual fue verificado por triplicado tomando micrografías en tres áreas diferentes del material.

A partir de las micrografías del fulereno C₆₀ podemos observar que este material presenta microcristales característicos de esta molécula, por otra parte, el compuesto **10** presenta una morfología granular y sin forma definida, con partículas con un tamaño máximo observado de aproximadamente 5 µm.

Las micrografías de los compositos conteniendo de 2-15 %m/m de fulereno C₆₀ muestran una morfología muy homogénea en todos los materiales estudiados, mostrando una forma sólida muy bien definida, sin observar la presencia de microcristales del fulereno C₆₀ o la morfología granular amorfa de PFS, por el contrario de las materias primas es posible observar partículas de tamaños superiores a los 20 µm por el contrario de las materias primas en los compositos.

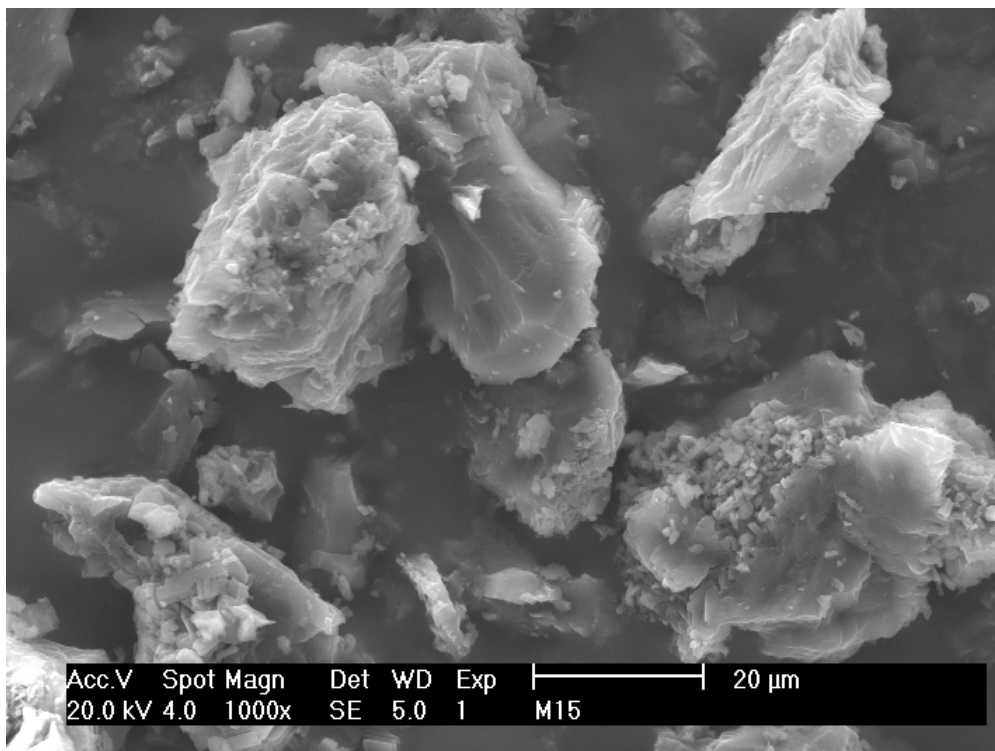


Figura 2.23. Micrografía SEM de fulereno C₆₀ a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

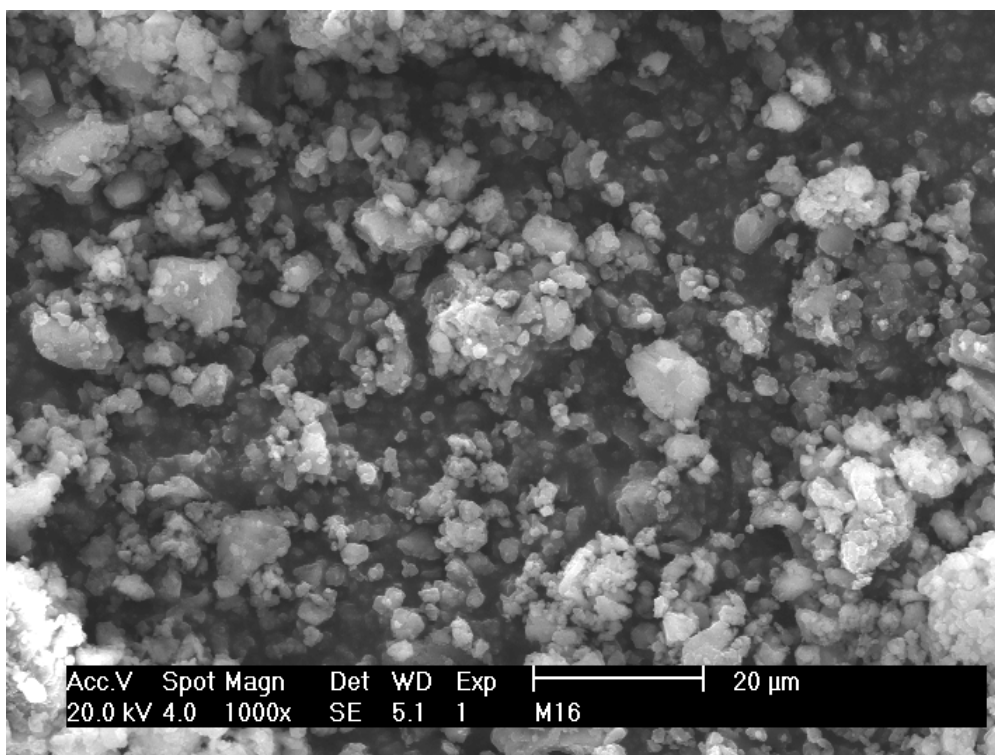


Figura 2.24. Micrografía SEM del compuesto **10** a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

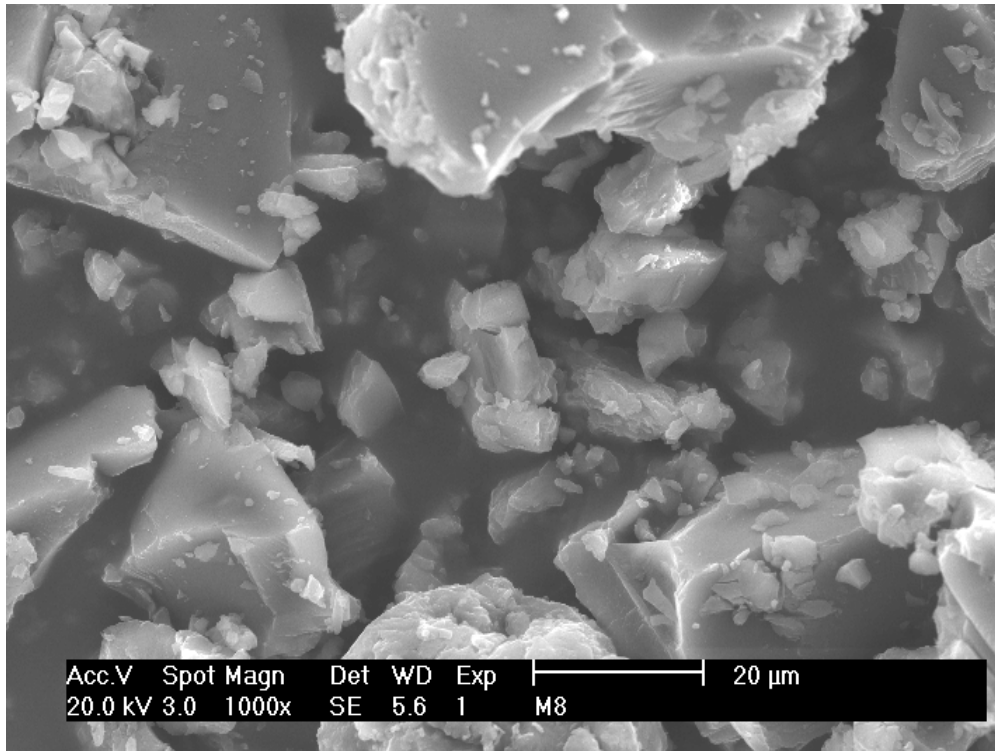


Figura 2.25. Micrografía SEM del material PFS-C₆₀ con 2 %m/m de C₆₀ a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

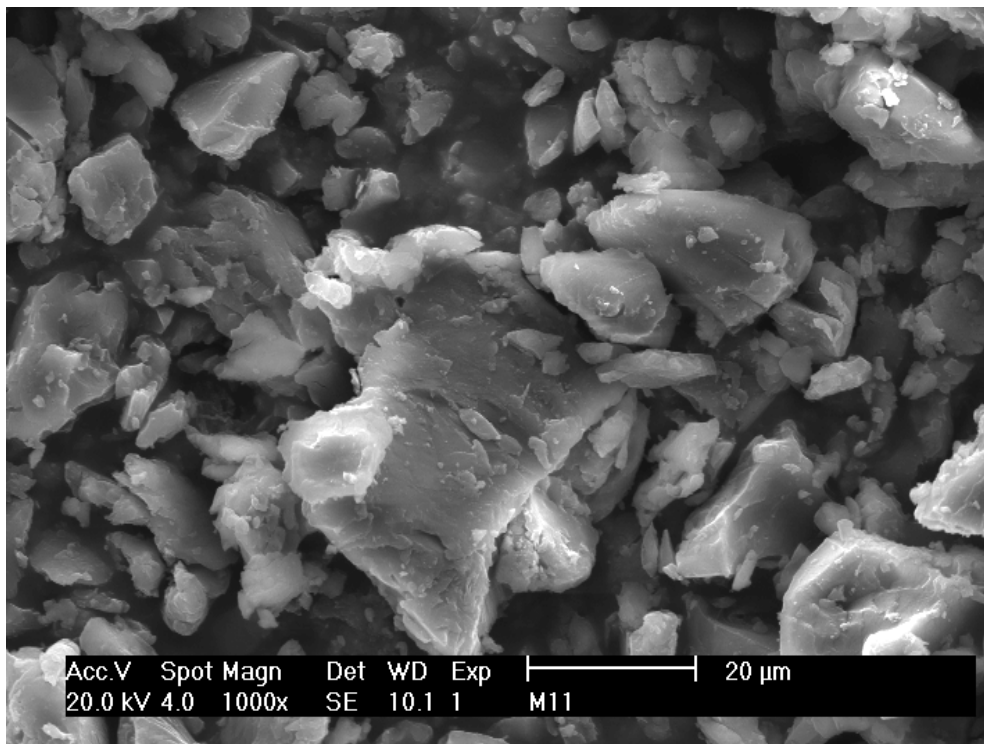


Figura 2.26. Micrografía SEM del material PFS-C₆₀ con 6 %m/m de C₆₀ a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

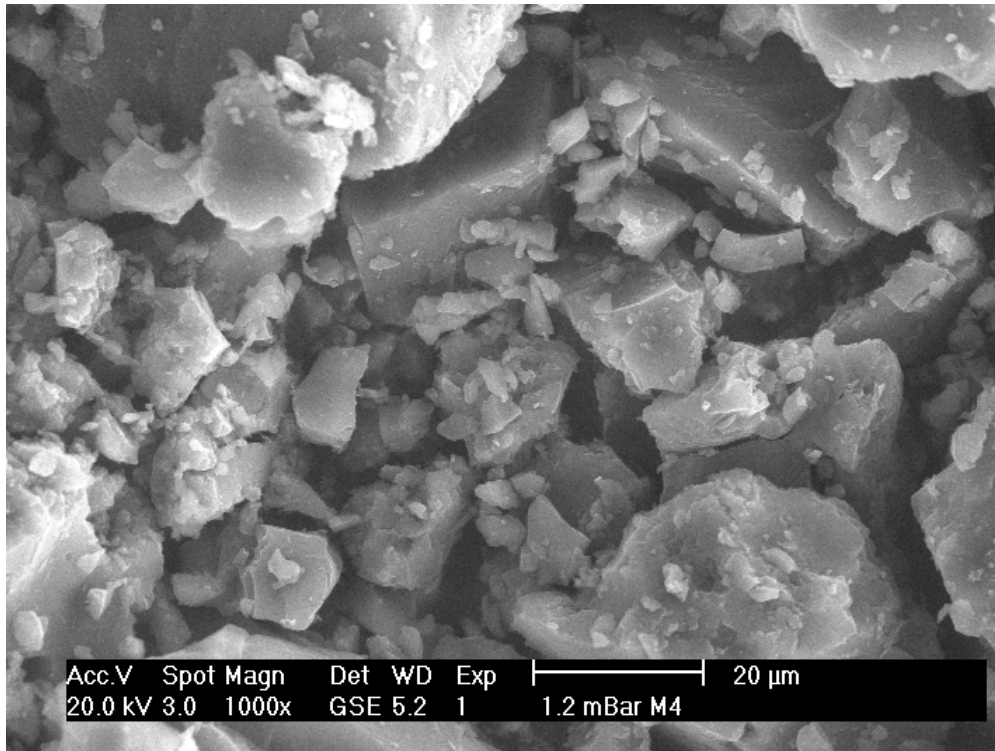


Figura 2.27. Micrografía SEM del material PFS-C₆₀ con 9 %m/m de C₆₀ a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

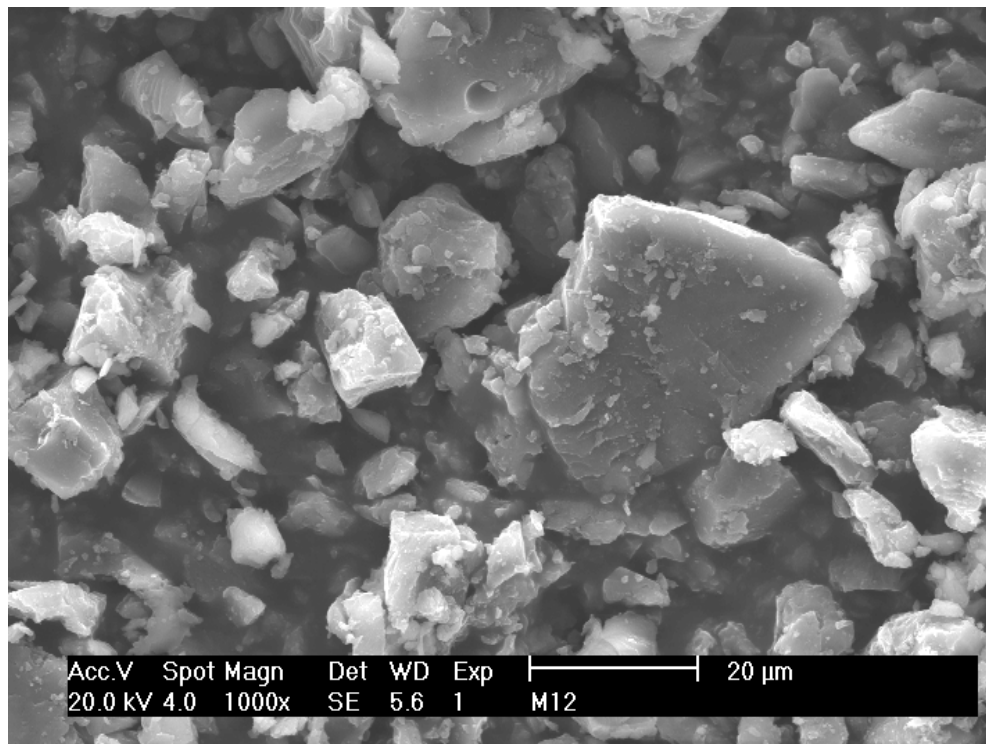


Figura 2.28. Micrografía SEM del material PFS-C₆₀ con 12 %m/m de C₆₀ a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

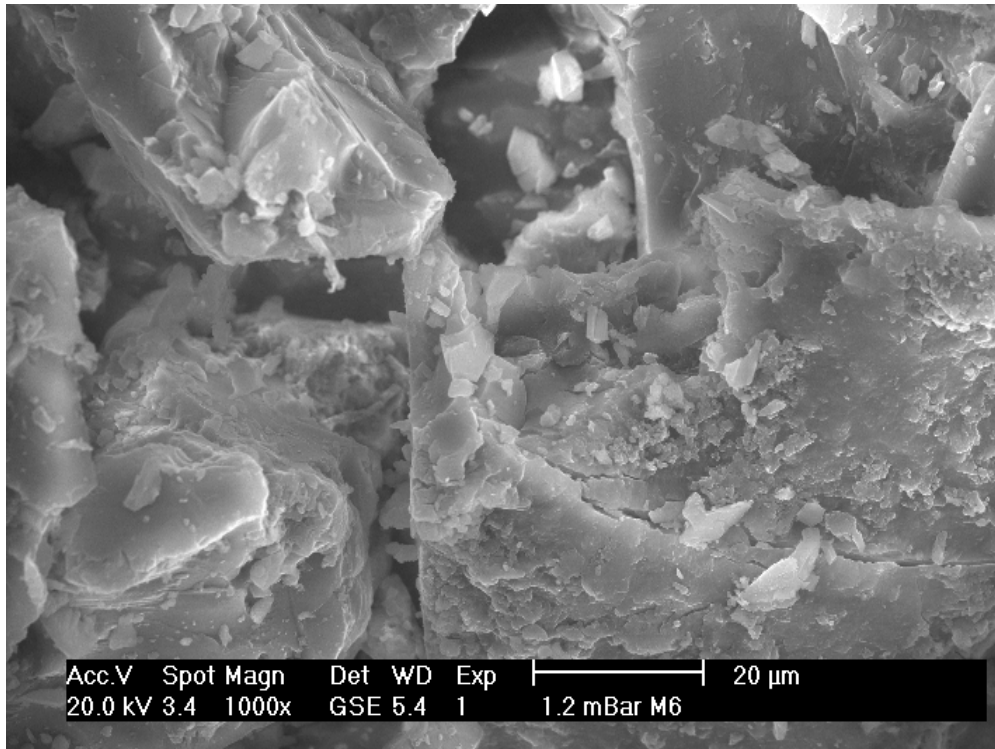


Figura 2.29. Micrografía SEM del material PFS-C₆₀ con 15 %m/m de C₆₀ a 1000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

Cabe señalar que estos estudios de microscopía SEM fueron realizados en dos lugares distintos, en el CINVESTAV Unidad Saltillo y en el IPICYT, mostrando resultados semejantes, sin embargo, cuando se hizo el análisis del material compuesto PFS-C₆₀ en el IPICYT, donde se empleó el material con el 15% m/m de fullereno C₆₀, además de la morfología típica descrita anteriormente para el compuesto, se observó un segundo tipo de morfología cuando se empleó una magnificación de 5000x observando que se presenta la formación de cúmulos de esferas (Figura 2.30). Esta morfología fue aún más evidente cuando se hizo una ampliación de la zona a una magnificación de 80,000x y una escala de 1 μm (Figura 2.31). Al realizar esta última magnificación (80,000x), es posible observar una gran acumulación de esferas de aproximadamente de 250 μm de diámetro, las cuales, al ser irradiadas por un haz de luz de alta intensidad empleado en el equipo de microscopía, se observa el colapso de las esferas, reduciendo su tamaño y perdiendo su forma uniforme. Es posible observar que, tras este colapso, las esferas muestran una interconexión con las esferas vecinas (Figura 2.31).

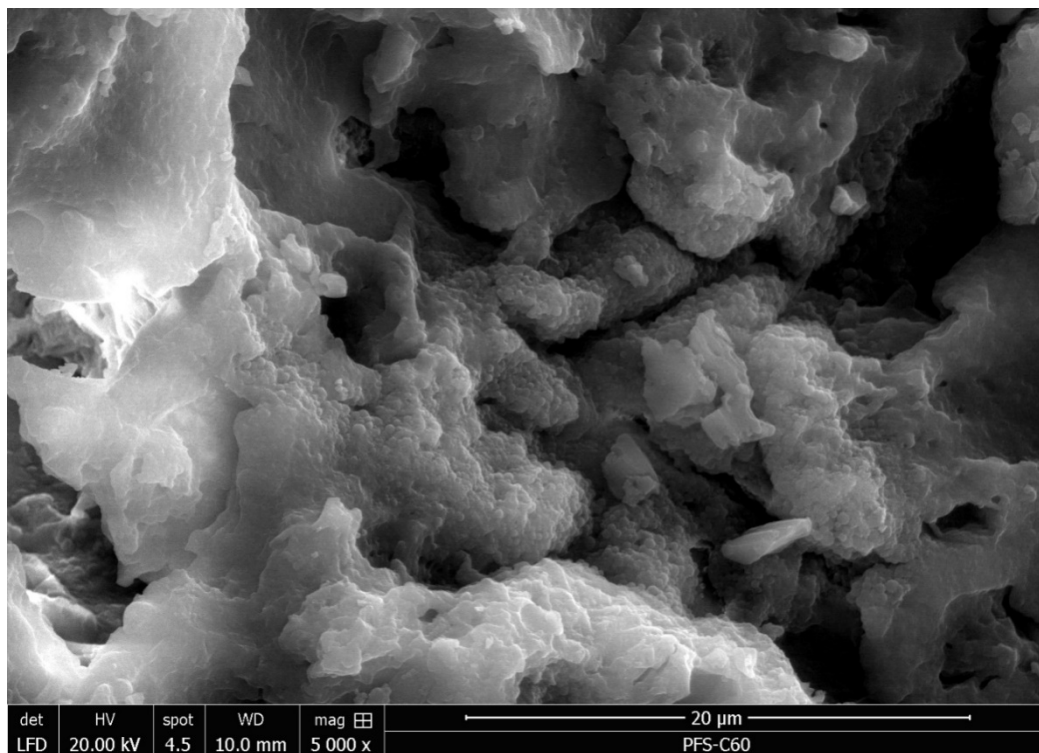


Figura 2.30 Micrografía SEM del material compuesto de PFS-C₆₀ (15% m/m) obtenido en IPICYT.

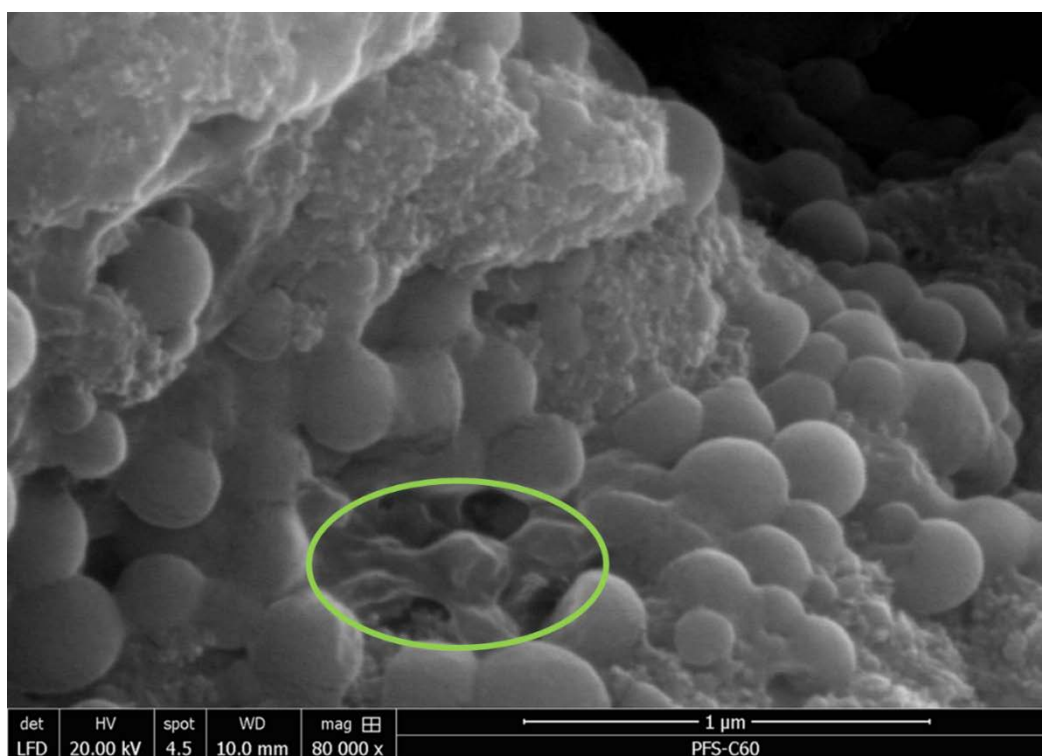


Figura 2.31 Micrografía SEM de material compuesto PFS-C₆₀ al 15 %m/m, observando esfera colapsada por radiación. Obtenida en IPICYT

Cabe señalar que ya se ha reportado la formación de microesferas de PFS de aproximadamente 500 μm en presencia de tres atmósferas distintas (N_2 , NH_3 y aire) con morfología similar a las obtenidas en este trabajo,^[40] pero son de un tamaño 2000 veces mayor.

Adicionalmente, se llevó a cabo el estudio de análisis elemental de superficie (EDS por sus siglas en inglés) de cada uno de los productos obtenidos, para verificar la incorporación del poliferrocenilsilano en el material. Los espectros EDS que se muestran en las figuras 2.32-2.36 tienen una importante presencia de carbono en la muestra como es de esperarse, pero que también puede ser asociado con que la muestra se monta sobre una cinta de carbono, sin embargo, para el caso de la muestra para el material compuesto donde se usó 15% m/m la muestra fue montada sobre una película de plata, con la cual se evita la interferencia de carbono en la muestra y se obtuvieron mediciones semi-cuantitativas muy similares. Los estudios realizados fueron hechos por triplicado para cada una de las muestras (2, 6, 9, 12 y 15 %m/m), por lo que los resultados presentados en la figura 2.37 son un promedio de los tres espectros EDS obtenidos para cada uno de los materiales compuestos presentados anteriormente.

Para el análisis de los datos del estudio EDS, se consideraron solo las emisiones $K\alpha$ de los elementos C, Fe, Si, O, y Al detectados en cantidad apreciable. El oxígeno está presente en todas las muestras y proviene normalmente de la humedad del ambiente ya que las muestras son preparadas al aire, mientras que el Al observado en las muestras analizadas sobre una hoja de plata y los otros elementos metálicos observados en traza en los análisis provienen del soporte empleado, pero los metales en traza no fueron cuantificados.

Estos resultados resumidos en la Figura 2.37, revelan que sin importar la relación empleada entre el compuesto **7** y el fulereno C_{60} , el material compuesto (composito) resultante tendrá prácticamente la misma cantidad de fulereno C_{60} y PFS incorporados en el composito resultante. La incorporación de PFS en el composito, el cual contiene Fe y Si, también fue evidente al comparar los espectros EDS de los materiales obtenidos con el EDS del fulereno C_{60} que solo mostró la presencia de carbono y oxígeno.

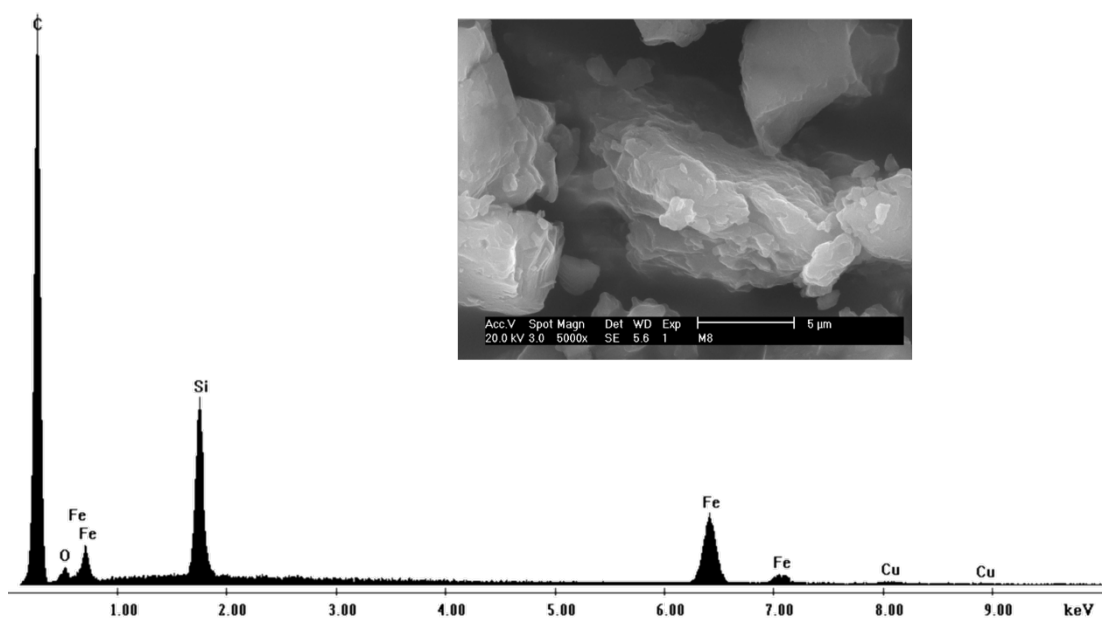


Figura 2.32. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS- C_{60} al 2 %m/m.

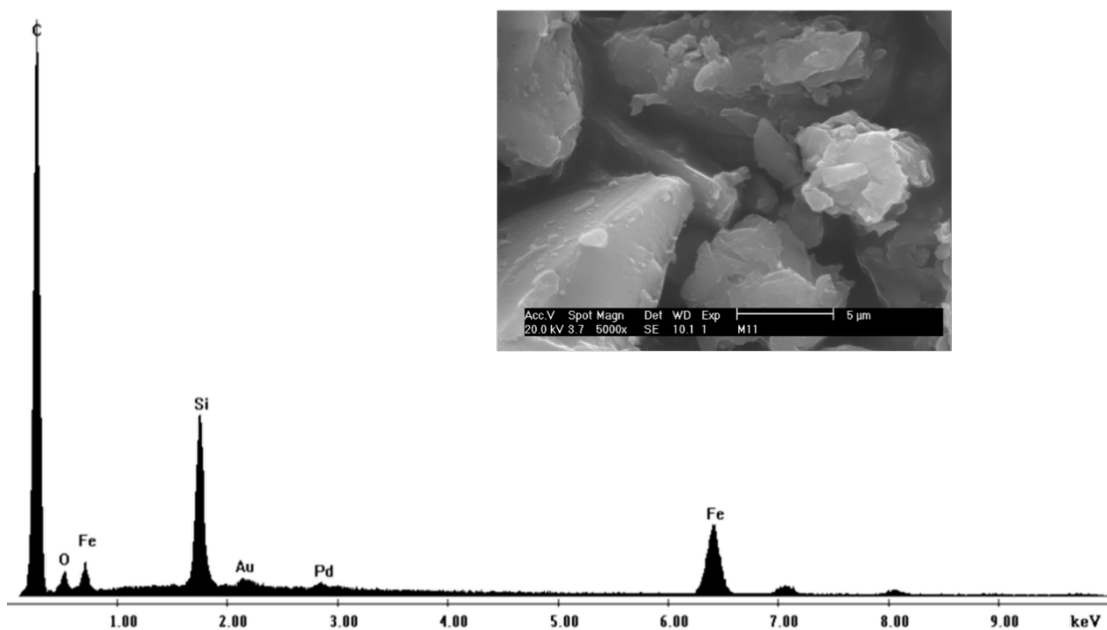


Figura 2.33. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS- C_{60} al 6 %m/m.

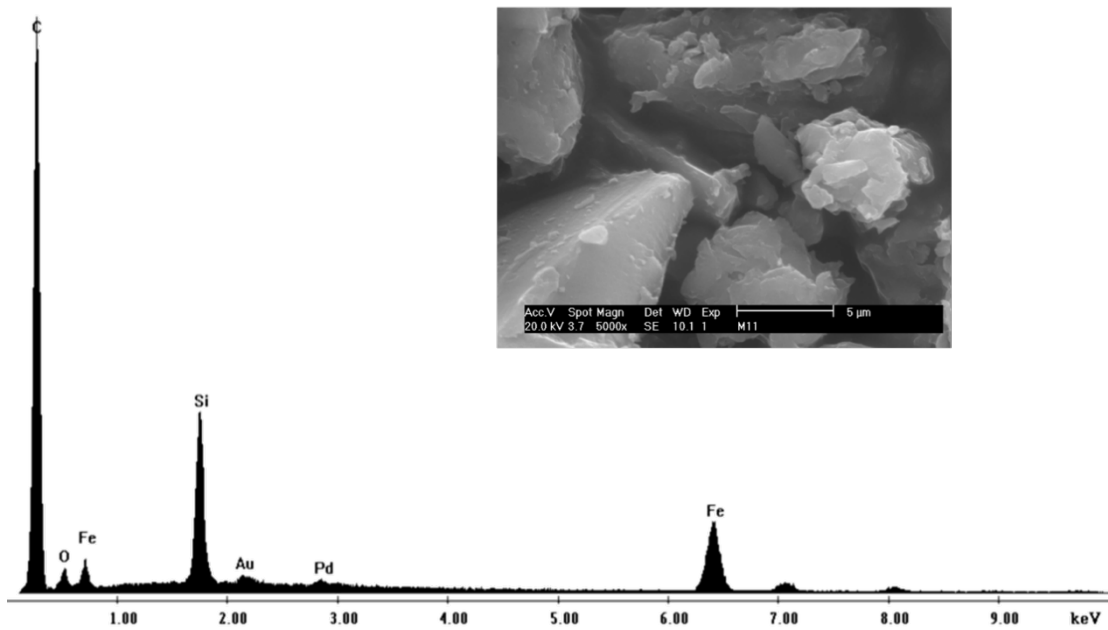


Figura 2.34 Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-C₆₀ al 9% m/m.

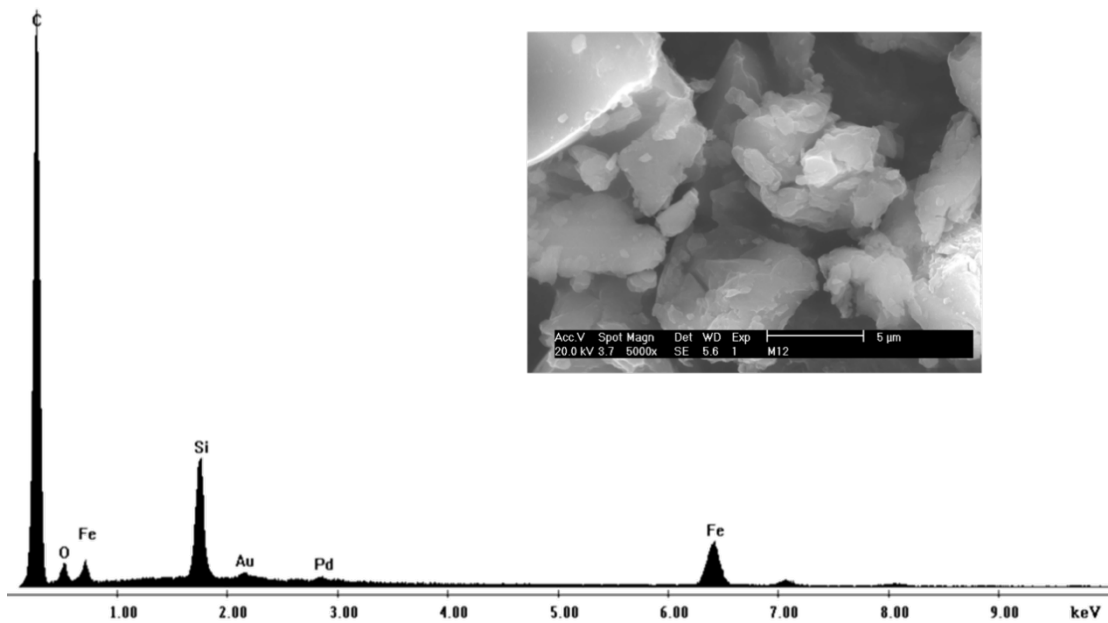


Figura 2.35. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-C₆₀ al 12% m/m.

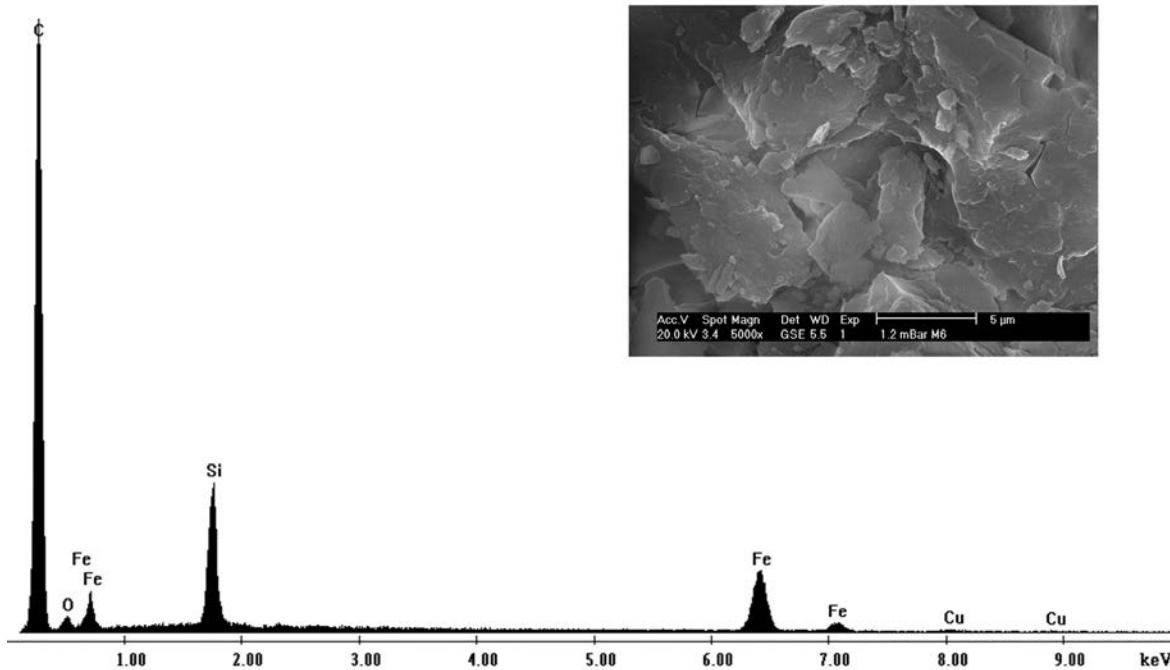


Figura 2.36. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-C₆₀ al 15% m/m.

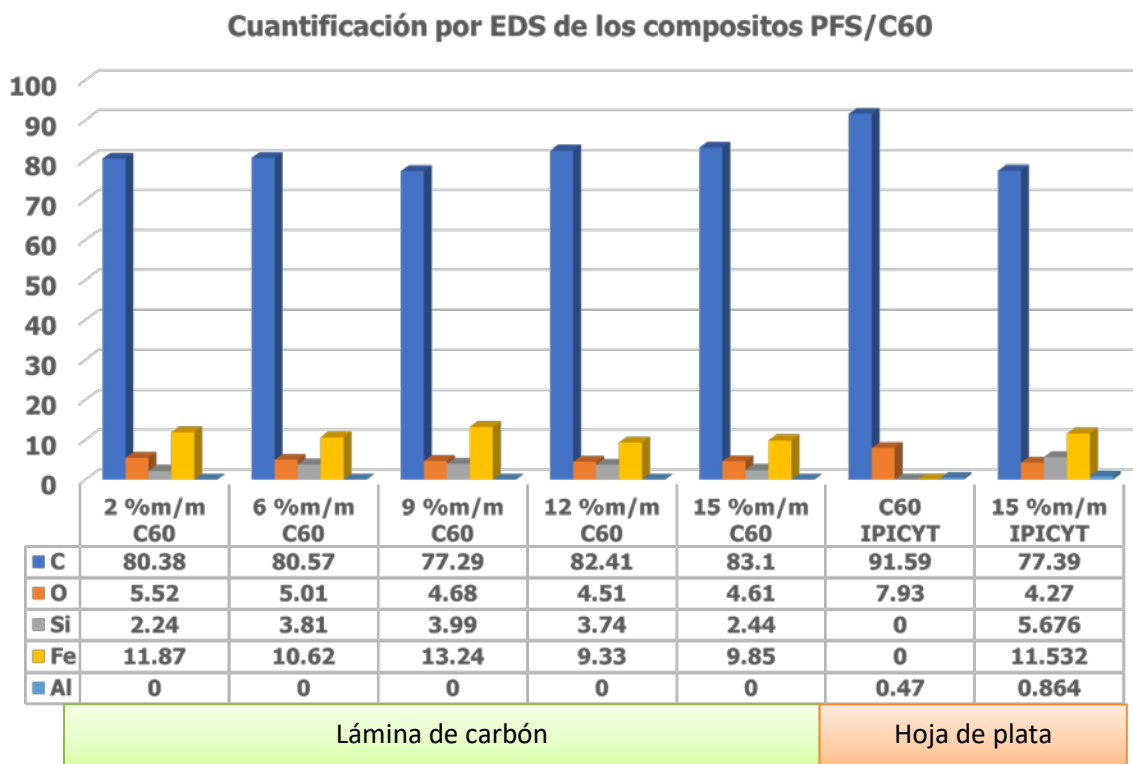


Figura 2.37. Gráfico comparativo de estudio EDS de los materiales compuestos PFS-C₆₀ en diferentes proporciones.

Posteriormente, se realizaron los estudios de análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para cada uno de los productos obtenidos incluyendo al PFS y al fullereno C_{60} para su comparación. Estos análisis térmicos en los cuales se analiza la descomposición o transformación de la muestra a través de un cambio de temperatura nos dan información de la estabilidad térmica de la muestra, así como puntos de fusión, temperatura de transición vítrea entre otras propiedades debidas a cambios de temperatura.

En la figura 2.38 se muestran los termogramas de los materiales con fullereno C_{60} al 2, 6, 9, 12 y 15 %m/m. Las distintas pérdidas de peso sufridas por el material debido al cambio de temperatura, bajo un flujo constante de nitrógeno gas, son diferentes a lo observado en el fullereno C_{60} puro y muy similares a la curva TGA del PFS usado como referencia. Cabe señalar que los materiales obtenidos no muestran una tendencia en la pérdida de masa que sea relacionada con el porcentaje m/m de fullereno C_{60} empleado, sin embargo, los materiales pierden el 50% de la masa a la temperatura promedio de 527 °C, a excepción del composito donde se empleó 9%m/m de fullereno C_{60} que muestra comportamiento atípico, comparado con el resto de las muestras, y pierde el 50% de la masa a 508 °C ($T_{50\%}$), siendo este el material que más rápidamente perdió peso de los materiales analizados. No obstante, estas temperaturas dejan claro la alta estabilidad térmica de todos los productos. En la tabla 2.5 se resumen los datos obtenidos de los termogramas en un intervalo de temperaturas desde 0 a 900 °C y en el apéndice A.3 - A.7 se muestran los termogramas con su integración.

Adicionalmente, de la figura 2.38 y tabla 2.5 presentadas es posible observar pérdidas de peso alrededor de 158 °C en los materiales con 6 y 12 %m/m de fullereno C_{60} , posiblemente debido a la deshidratación de estas muestras. La mayor pérdida de peso presentada por los compuestos se encuentra alrededor de los 500 °C, atribuida a la descomposición del material y es más evidente para el PFS empleado como referencia donde la pérdida de peso es de 68.21 %, mientras que para los compositos oscila entre 63.90-48.73 %. Cabe señalar que posiblemente a esta temperatura ocurra la descomposición del material ya que se ha reportado que cuando el PFS es pirolizado de 600 a 1000 °C forma nanopartículas de hierro empleadas posteriormente como puntos de crecimiento de nanotubos de carbono (CNT).^[26] Finalmente, el fullereno C_{60} presenta una pérdida de peso y descomposición hasta los 800 °C.

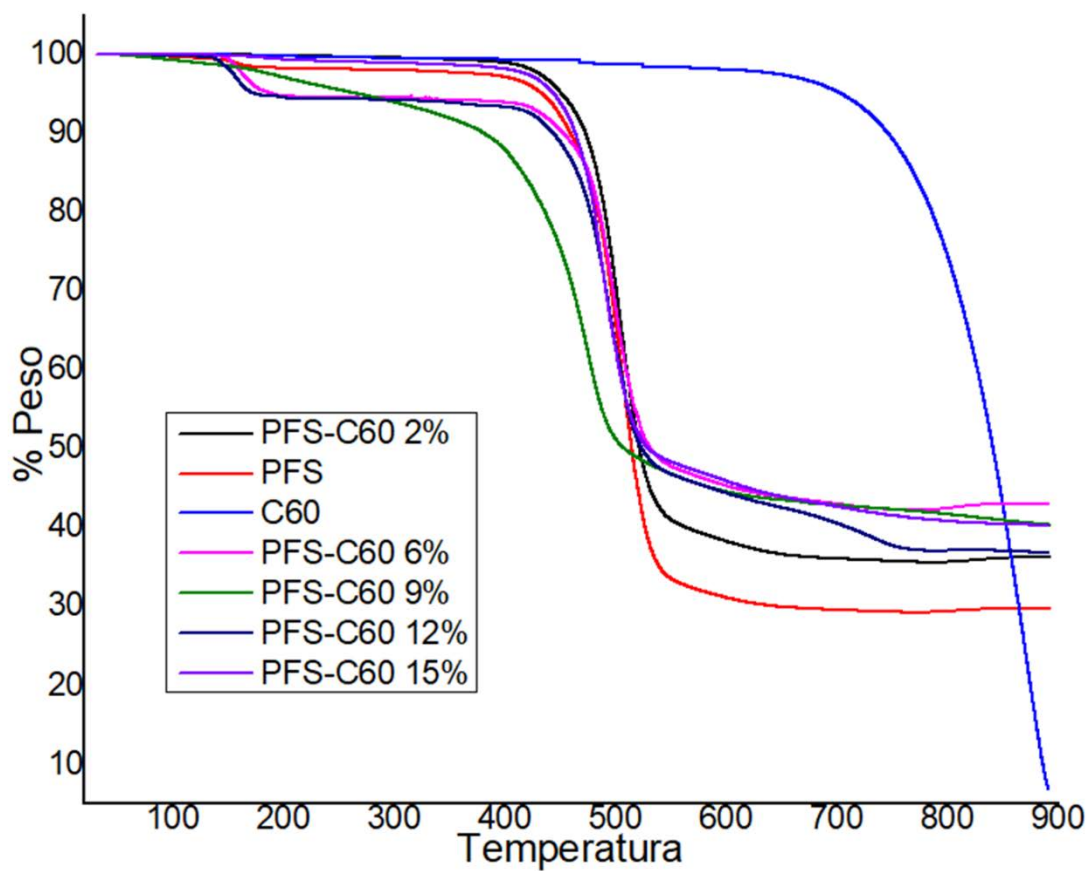


Figura 2.38. Análisis TGA del material compuesto en presencia de 2, 6, 9, 12 y 15 %m/m de fullereno C_{60} , fullereno C_{60} y compuesto **10**.

Tabla 2.5. Tabla de resultados obtenidos mediante análisis de TGA, pérdidas de peso y temperaturas de pérdida.

Compuesto	Pérdida 1	Pérdida 2	Pérdida 3	$T_{50\%}$ (°C)
PFS	2 %	68.21 %	---	515.08
Fullereno C_{60}	---	---	94 %	841.66
PFS-C_{60} 2%	---	63.90 %	---	522.01
PFS-C_{60} 6%	5.55 %	49.94 %	2.30%	532.15
PFS-C_{60} 9%	---	56.69 %	---	508.55
PFS-C_{60} 12%	5.71 %	48.73 %	9.49 %	524.28
PFS-C_{60} 15%	1.24 %	50.62 %	7.55 %	530.12

Por otra parte, en la Figura 2.39 se muestra el estudio de DSC del compuesto **10**, del fulereno C_{60} y los materiales donde se empleó 2, 6, 9, 12 y 15 %m/m de fulereno C_{60} . Como puede observarse se tiene un comportamiento similar en todas las muestras PFS- C_{60} al sufrir un cambio de temperatura, encontrando en este caso cuatro cambios evidentes de temperatura. La primera, alrededor de 160 °C que podría ser asociada con la temperatura de transición vítrea (T_g) la cual es una pseudo transición termodinámica sufrida por un material en la cual pierde densidad, dureza y rigidez, mientras que el segundo cambio de temperatura evidente ocurre alrededor de 500 °C, consistente con la degradación del polímero, como se indicó mediante el TGA. El tercer cambio se observó alrededor de 690 °C y finalmente un cuarto cambio, posiblemente asociado con un proceso exotérmico de fusión, alrededor de 800 °C.

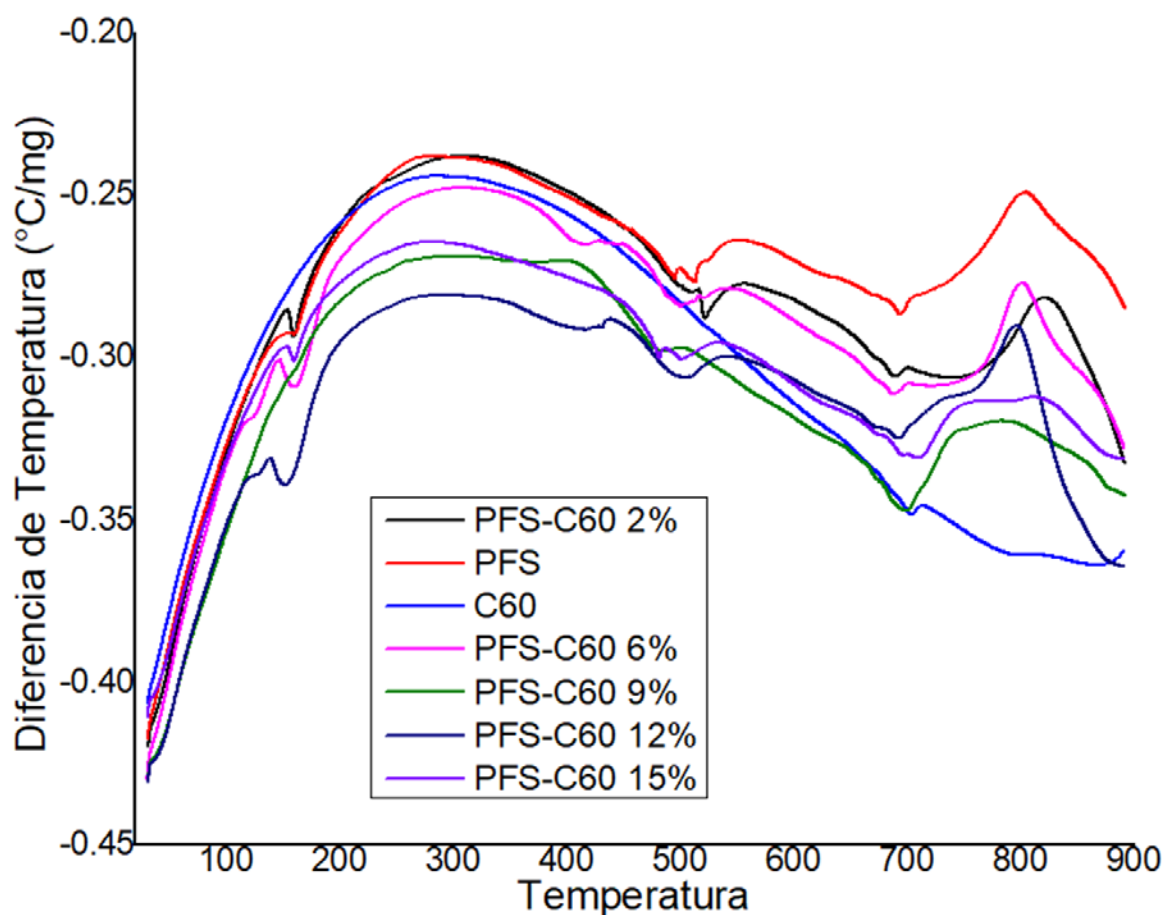


Figura 2.39 DSC de material compuesto en presencia de 2, 6, 9, 12 y 15 %m/m de fulereno C_{60} , fulereno C_{60} y compuesto **10**.

A partir de la Figura 2.39, es posible realizar un resumen de los datos, los cuales son presentados en la Tabla 2.6, donde se muestran las temperaturas exactas a las cuales los materiales analizados sufren algún re-arreglo estructural, alguna descomposición o incluso el punto de fusión de la muestra. Como es posible observar de la Tabla 2.6, los cambios de temperatura son consistentes con el PFS puro por lo que no es claro que el cambio de temperatura observado en el fullereno C₆₀ en 703.96 °C (T₃) esté presente en todos los materiales analizados.

Tabla 2.6 tabla de resultados obtenidos mediante análisis térmico DSC.

Compuesto	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T _m (°C)
PFS (10)	160.44	496.42, 513.81	694.37	804.27
Fullereno C₆₀	---	---	703.96	---
PFS-C₆₀ 2%	160.11	522.20	689.69	820.11
PFS-C₆₀ 6%	157.6	501.12	688.26	801.45
PFS-C₆₀ 9%	---	482.98	698.86	798.35
PFS-C₆₀ 12%	152.28	503.49	693.13	796.16
PFS-C₆₀ 15%	160.46	482.52, 500.92	710.27	811.94

Dados los resultados previamente mostrados se tomó como una muestra representativa el material de 15 %m/m para realizar un estudio por espectroscopía Raman, método por el cual se analizaron además el compuesto **10** y el fullereno C₆₀ (Figura 2.40), con la finalidad de conseguir una comparación directa de los espectros de cada uno de los materiales.

A partir de este espectro es posible observar que el material con 15 %m/m muestra una composición perteneciente a una mezcla física entre ambos materiales de partida (**10** y C₆₀), sin existir aparentemente alguna interacción por medio de enlaces covalentes entre ellos. Esto debido a que el espectro mostrado por el material compuesto muestra una combinación de las bandas de los materiales de partida, sin presentar cambios en el desplazamiento de las mismas en el producto. No obstante, este espectro también demuestra la obtención de un material muy homogéneo con propiedades físicas diferentes al PFS puro, y que sí contiene al fullereno C₆₀.

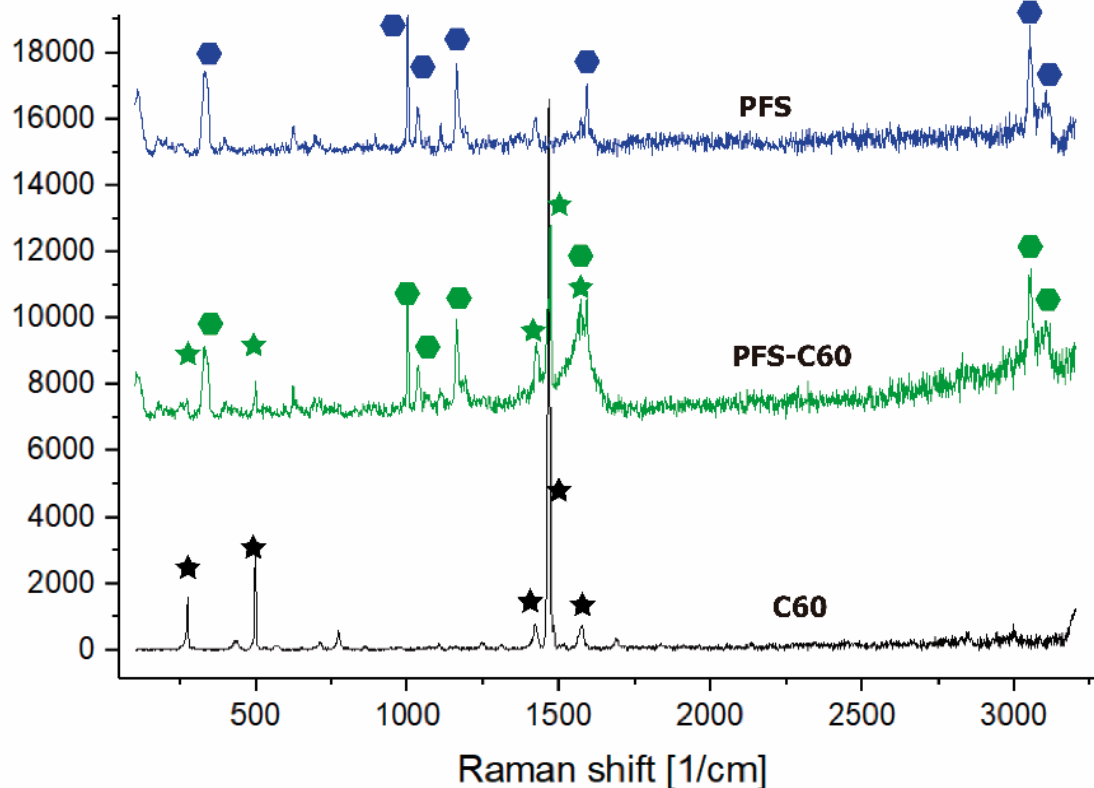


Figura 2.40 Comparación de espectros Raman del compuesto **10**, fullereno C_{60} y material compuesto con 15 % mol de fullereno C_{60} . Láser de 514 nm a 1% de potencia, tiempo de exposición de 22 seg.

Para finalizar la caracterización de los materiales compuestos que contienen fullereno C_{60} , y dado que estos presentan una apariencia vidriosa, se realizó un estudio por difracción de rayos X en polvo del material obtenido con 15 %m/m de fullereno C_{60} , el cual se compara con un difractograma del fullereno C_{60} y el difractograma del compuesto **10** como referencia (Figura 2.41).

A partir del estudio por difracción por rayos X de polvo, podemos observar claramente el estado cristalino del fullereno C_{60} puro, dando un difractograma con varios picos 2θ muy bien definidos, mientras que el compuesto **10** no presenta algún tipo de patrón de difracción debido a su estado amorfo. Sin embargo, al observar el difractograma obtenido para el material compuesto con 15 %m/m de fullereno C_{60} se observa que las propiedades del polímero PFS predominan y que el fullereno C_{60} presente en la muestra no presenta fases cristalinas, corroborando así que se trata de un material homogéneo también amorfo donde no hay zonas definidas para ambos componentes.

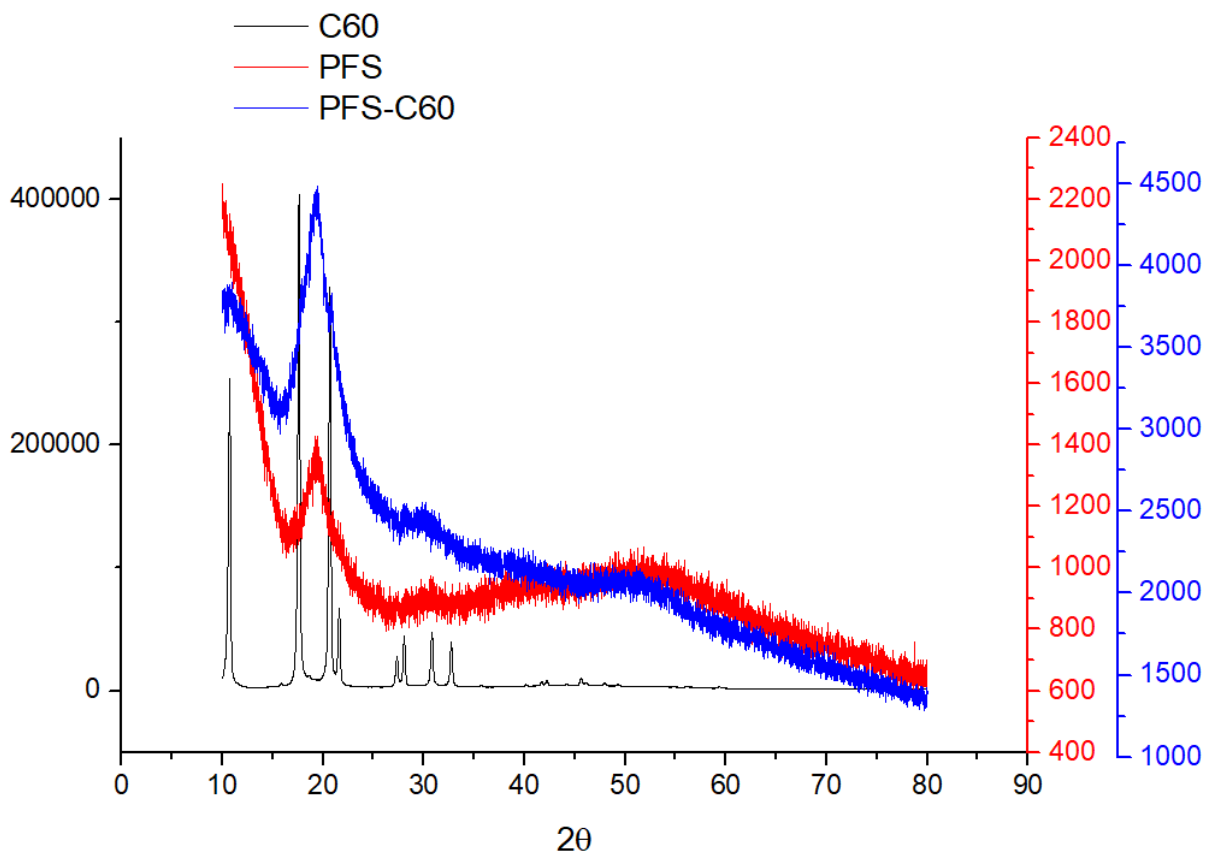


Figura 2.41 Difractograma de rayos X de fulereno C₆₀, compuesto **10** y material compuesto en presencia de fulereno C₆₀ al 9 % mol.

2.3 Síntesis de composites poliferrocenilsilano/nanotubos de carbono (PFS-CNT)

Para la obtención de los composites PFS-CNT, se realizó inicialmente una mezcla física siguiendo la misma metodología realizada para el material compuesto de PFS-C₆₀ donde el compuesto **7** y los CNT (marca Carbon nanotechnologies Inc) se ponen en contacto mediante un mezclador electromecánico a 3300 RPM durante 3 minutos obteniendo un polvo fino color marrón. Posteriormente, esta mezcla se coloca en una cápsula de vidrio, la cual es introducida en un secador con un sistema de vacío donde se realizará el proceso de polimerización, siguiendo el mismo método empleado para la síntesis del compuesto **10**.

Durante el proceso de polimerización es posible observar que al alcanzar una temperatura de 156 °C el material se compacta un poco para que posteriormente a los 178 °C el material adquiriera una forma de cono trunco, en donde la parte superior se contrae; posteriormente, la mezcla funde a los 192 °C en combinación con una ebullición agresiva, la cual se perderá al alcanzar los 210 °C y pasa a una ebullición lenta que continuará hasta después de haber alcanzado los 230 °C, la ebullición lenta termina después de 15 min de haber alcanzado la temperatura de reacción y se deja en estas condiciones por 2 horas. Al finalizar el proceso de polimerización se obtiene una pasta rígida color oscuro y opaco con pequeñas betas de color rojizo, pudiendo observar un cambio claro entre el compuesto **10** y el material obtenido (Figura 2.42).

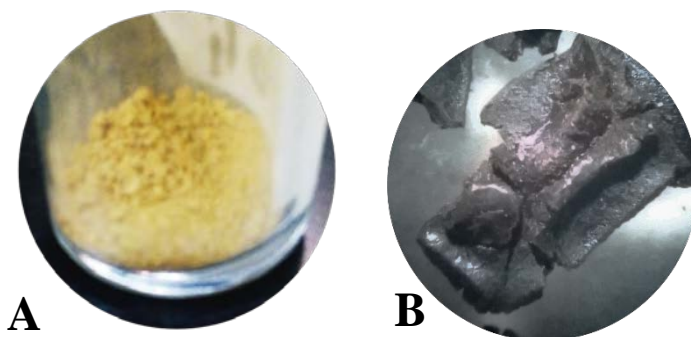


Figura 2.42 Fotografía de comparación de A) PFS puro, y B) la parte insoluble de la polimerización de PFS en presencia de CNT

A este material oscuro se le realizan extracciones con THF, obteniendo una disolución de color amarilla que se hace precipitar en hexano en agitación, obteniendo un polvo amarillo. El

estudio por medio de estudios de RMN de este polvo amarillo confirma la formación del compuesto **10**.

El material oscuro remanente después de las extracciones atribuido al material compuesto es totalmente insoluble en disolventes orgánicos como: hexano, diclorometano, etanol, metanol, acetona, THF, cloroformo, tolueno, DMSO, CS₂ y 1,2-diclorobenceno.

Esta metodología se empleó para llevar a cabo cinco experimentos donde las cantidades de CNT fueron variando respetando una proporción porcentual en peso de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m, respecto al monómero **7**. Las cantidades empleadas se resumen en la tabla 2.7. El compuesto insoluble producto de la polimerización se analizó mediante microscopía y técnicas espectroscópicas, incluyendo al compuesto **10** y a los CNT para su comparación.

Tabla 2.7. Composición masa %m/m para los materiales compuestos.

Experimento	Monómero 7 (mg)	CNT (mg)	% m/m de CNT	Composito PFS-CNT (mg)	PFS recuperado (mg)
1	500	0.5	0.1	113.83	57.49
2	500	1.5	0.3	426.40	5.30
3	500	2.5	0.5	34.62	202.91
4	500	3.5	0.7	112.69	64.50
5	500	4.5	0.9	202.25	101.88

La microscopía SEM mostrada con una magnificación de 5000x obtenida para los materiales con 0.1 % (figura 2.45), 0.3 % (figura 2.46), 0.5 % (figura 2.47), 0.7 % (figura 2.48) y 0.9 % (figura 2.49) de CNT, muestran un cambio en la morfología respecto a la presentada por el compuesto **10** puro (figura 2.44) y los CNT (figura 2.43), este último empleado como materia prima en la formación de los materiales compuestos. Sin embargo, por medio de las micrografías se observa en los materiales compuestos (conteniendo 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m) presentan una morfología homogénea muy similar entre sí, a excepción del material con 0.9 % m/m que presenta una morfología más granular, lo cual fue verificado por triplicado tomando micrografías en tres áreas diferentes del material.

La micrografía de los CNT (figura 2.49) nos permite observar una aglomeración de los nanotubos con su estructura característica como si fueran hilos entrelazados, mientras que la micrografía del compuesto **10**, como ya se comentó en el apartado anterior, presenta una morfología granular y sin forma definida. Por su parte los compositos conteniendo 0.1-0.9 %m/m de CNT, a una magnificación de 5000x, todos presentan una morfología muy homogénea, mostrando una forma sólida muy bien definida, sin observar la presencia de nanotubos embebidos dentro del material, contrastando con la morfología granular amorfa del compuesto **10** y observando partículas de tamaños superiores a los 20 μm en los compositos.

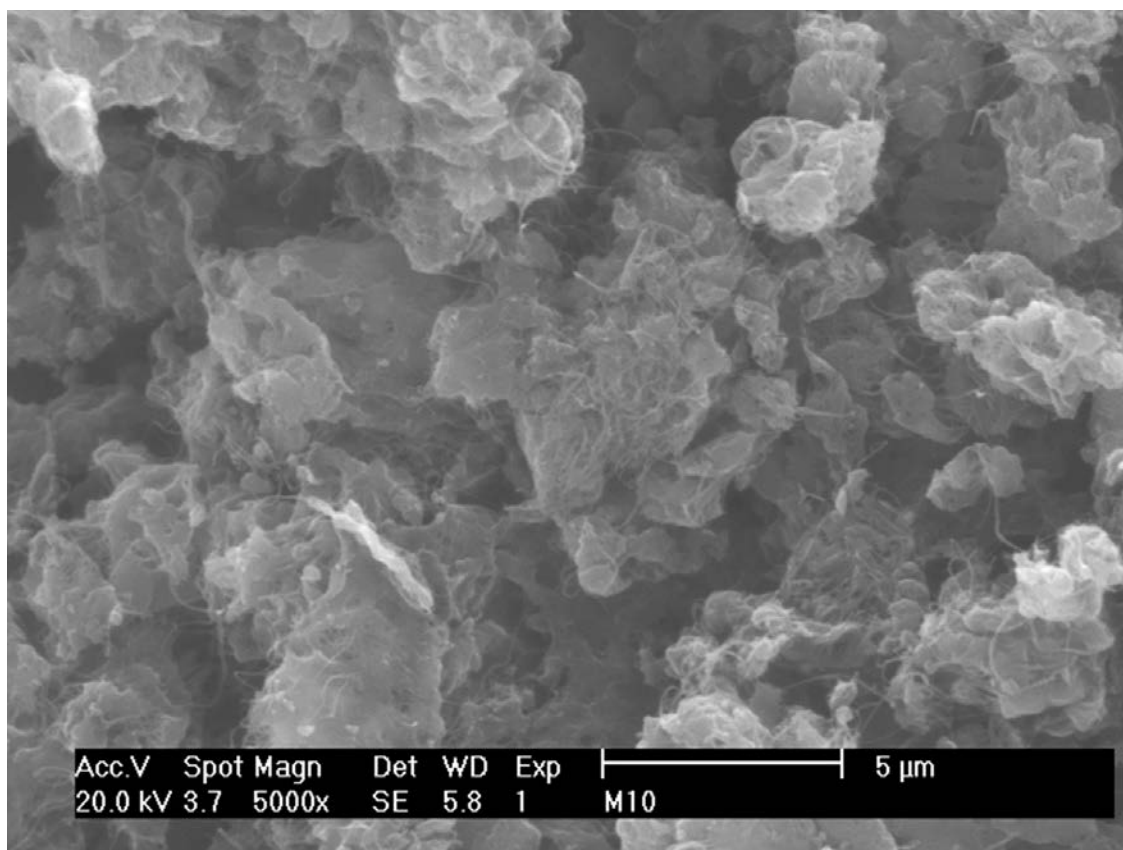


Figura 2.43. Micrografía SEM de CNT a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

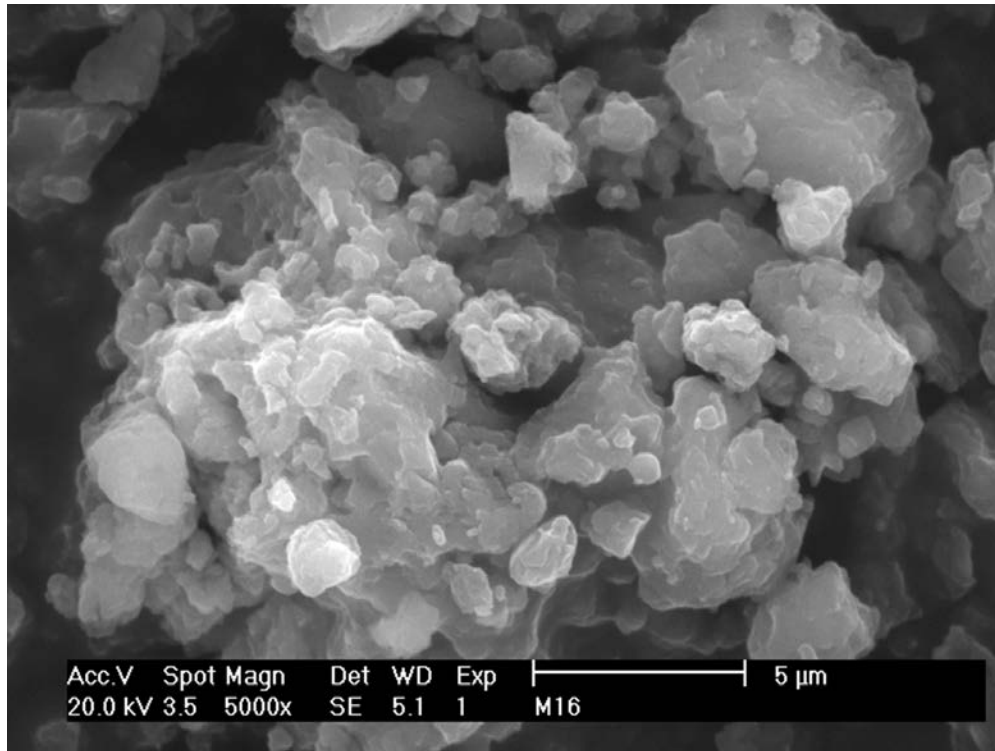


Figura 2.44. Micrografía SEM del compuesto **10** a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

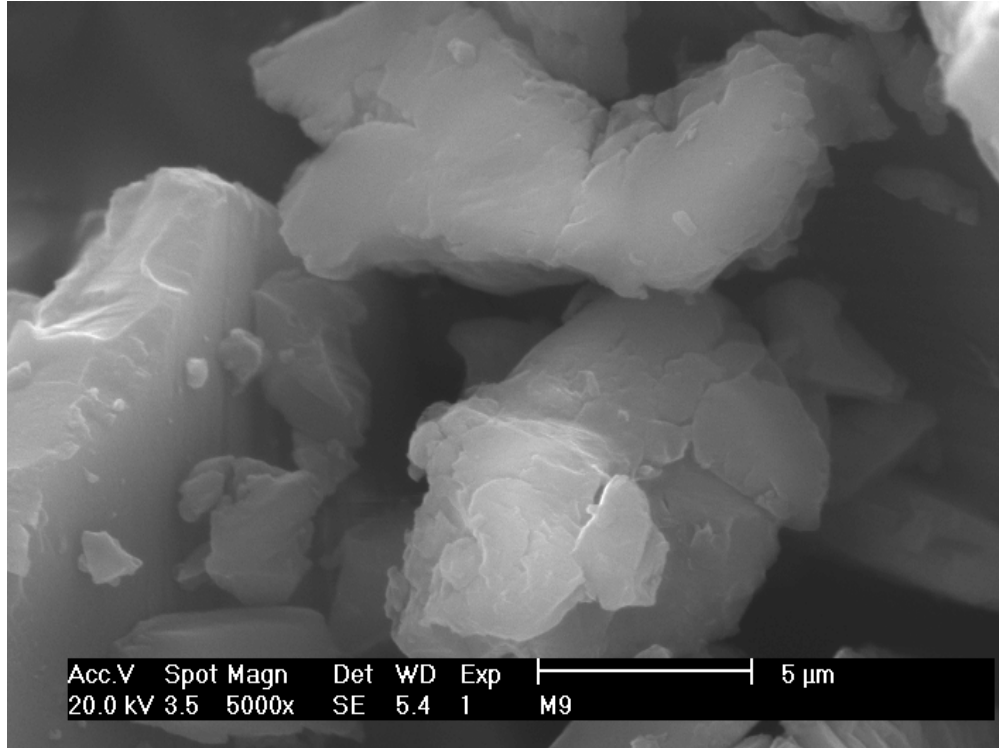


Figura 2.45. Micrografía SEM del material PFS-CNT con 0.1 %m/m de CNT a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

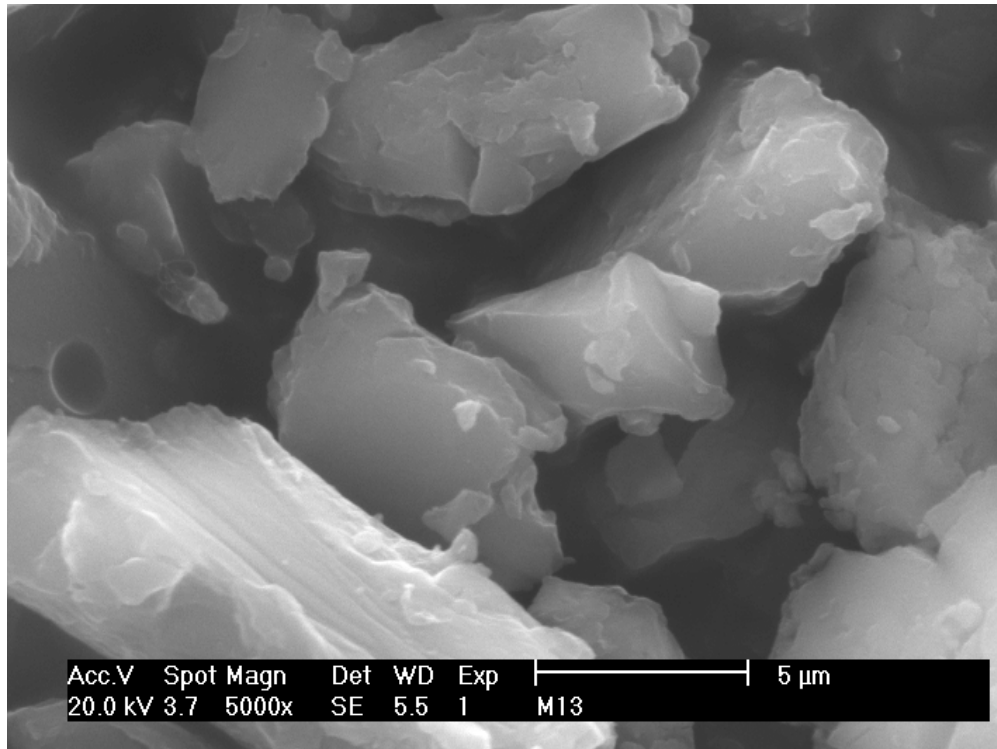


Figura 2.46. Micrografía SEM del material PFS-CNT con 0.3 %m/m de CNT a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

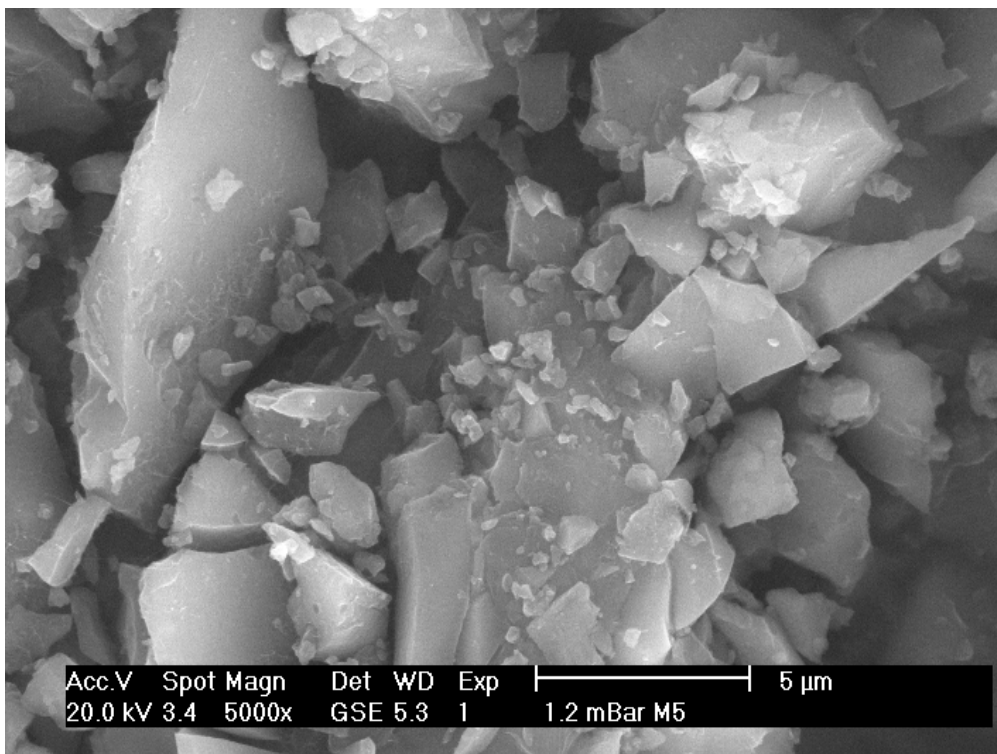


Figura 2.47 Micrografía SEM del material PFS-CNT con 0.5 %m/m de CNT a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

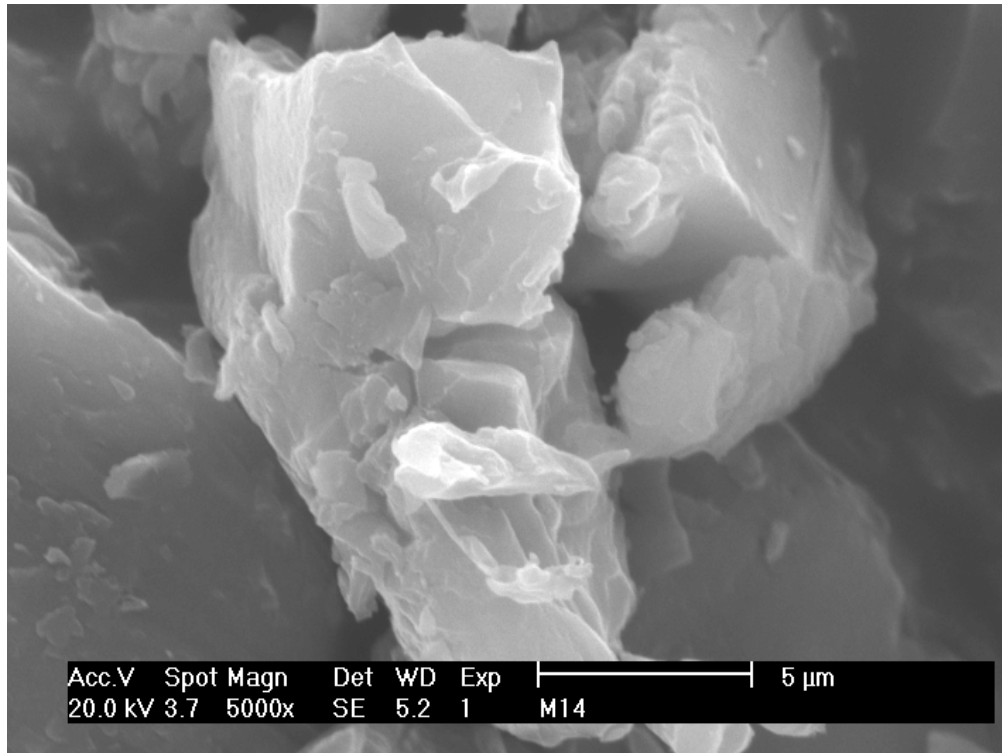


Figura 2.48. Micrografía SEM del material PFS-CNT con 0.7 %m/m de CNT a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

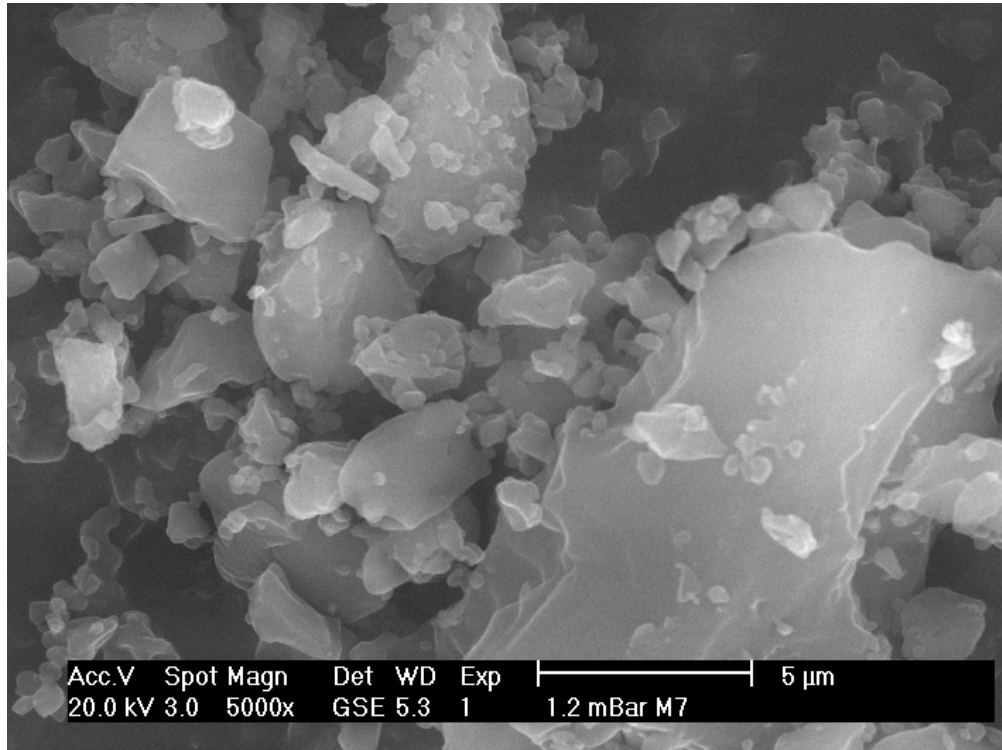


Figura 2.49. Micrografía SEM del material PFS-CNT con 0.9 %m/m de CNT a 5000x de magnificación, realizada en el CINVESTAV unidad Saltillo.

Por otra parte, se realizaron estudios por micrografía SEM, después de realizar una trituración manual en un mortero de ágata y dispersión en ultrasonido de la muestra con 0.9 %m/m, con una magnificación de 50,000x donde ahora si es posible observar pequeños fragmentos de nanotubos saliendo de las partículas más grandes del polímero (Figura 2.50), con lo cual es posible confirmar la adición de los CNT.

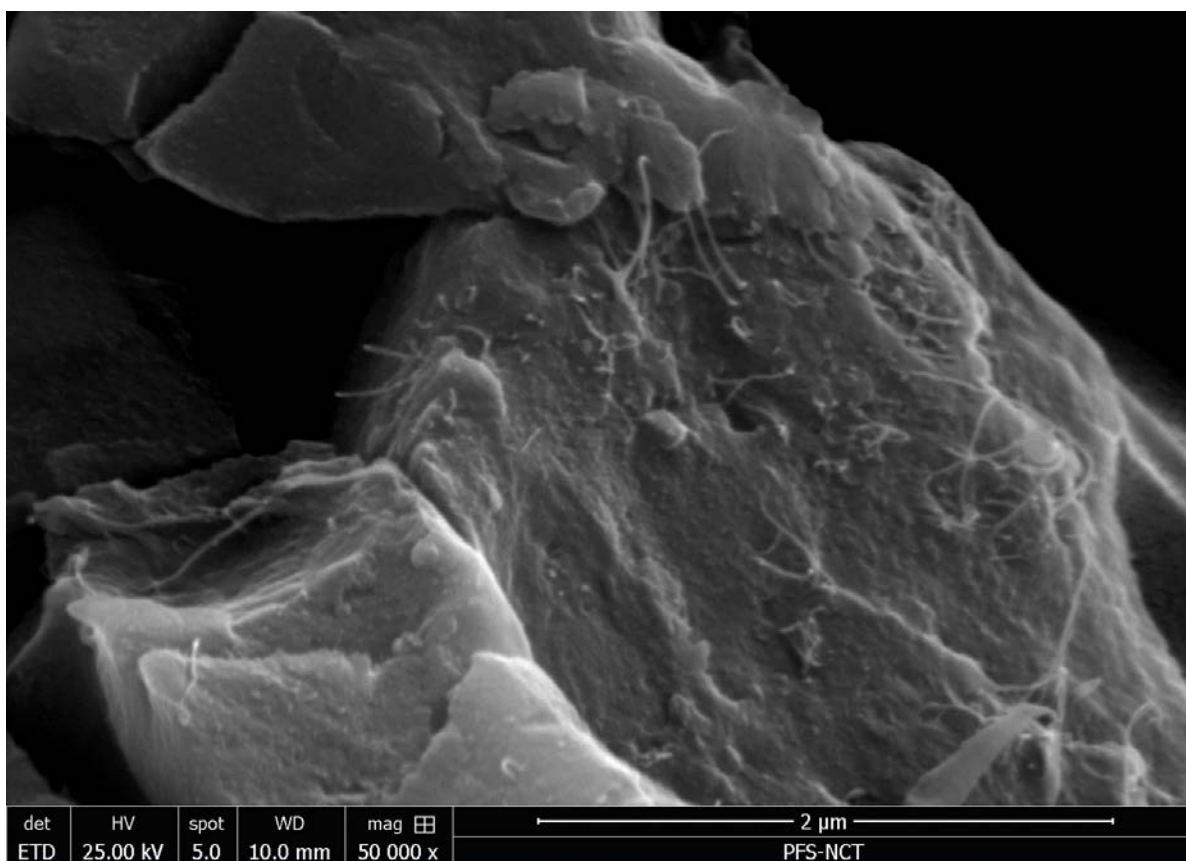


Figura 2.50 Micrografía SEM del material PFS-CNT con 0.9 %m/m de CNT a 50,000x de magnificación, realizada en el LINAN del IPICYT.

Adicionalmente, se llevó a cabo el estudio de análisis elemental de superficies (EDS por sus siglas en inglés) de cada uno de los productos obtenidos, para verificar la incorporación del poliferrocenilsilano en el material. Los espectros EDS que se muestran en las figuras 2.51-2.55 presentan un alto contenido de carbono cuando la muestra se monta sobre una cinta de carbono, impidiendo la cuantificación correcta de este elemento en la muestra analizada. Por otra parte, cuando la muestra fue montada sobre una película de plata, con la cual se evita la interferencia de carbono, es posible medir de manera semi-cuantitativa la presencia de este elemento. Cabe señalar que en el caso de los compositos conteniendo fullereno C_{60} esto no fue

importante observando lecturas de carbono muy similares independientemente del soporte empleado en el análisis, pero en el caso de los composites PFS/CNT sí se observa una diferencia del 7-13 % de carbono cuando se lleva a cabo el análisis sobre la película de plata respecto al análisis sobre la cinta de carbono.

Los estudios realizados fueron hechos por triplicado para cada una de las muestras (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m) cuando se usó cinta de carbono y en el caso de los estudios sobre película de plata fueron únicamente para el material compuesto de 0.9 %m/m y CNT. Los resultados presentados en la figura 2.56 son un promedio de las 3 pruebas aplicadas a cada uno de los materiales compuestos presentados anteriormente.

Para el análisis de los estudios de EDS se consideraron solo las emisiones $K\alpha$ de los elementos detectados en la muestra: C, Fe, Si, O, Cl, y Al; los elementos O, Al, y Cl se consideran que provienen de la humedad del ambiente, la composición del pin soporte de la muestra, y por la presencia de disolvente con el cual se realizaron lavados o extracciones (CH_2Cl_2) o trazas de HCl en el material de partida el cual se empleó para el tratamiento previo de los nanotubos de carbono respectivamente.

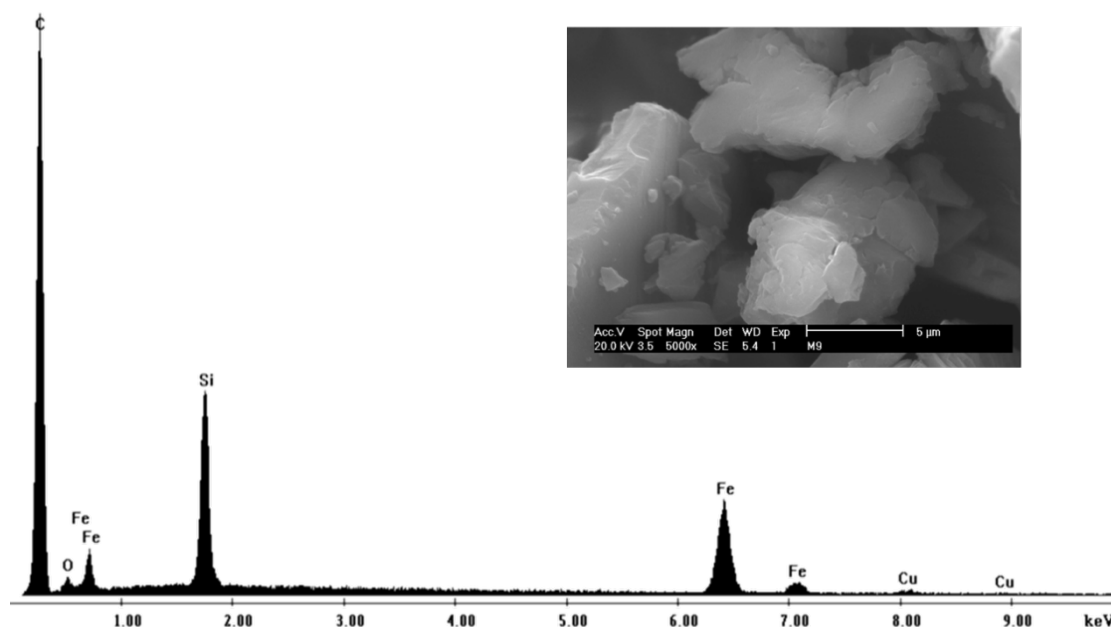


Figura 2.51. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-CNT al 0.1% sobre cinta de carbono.

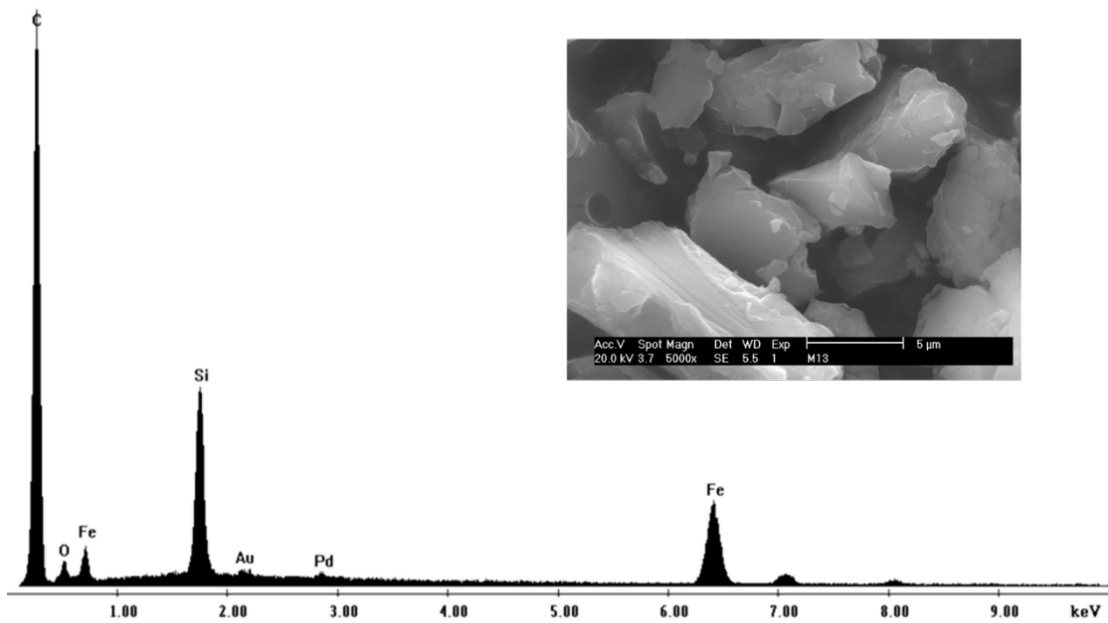


Figura 2.52. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-CNT al 0.3% sobre cinta de carbono.

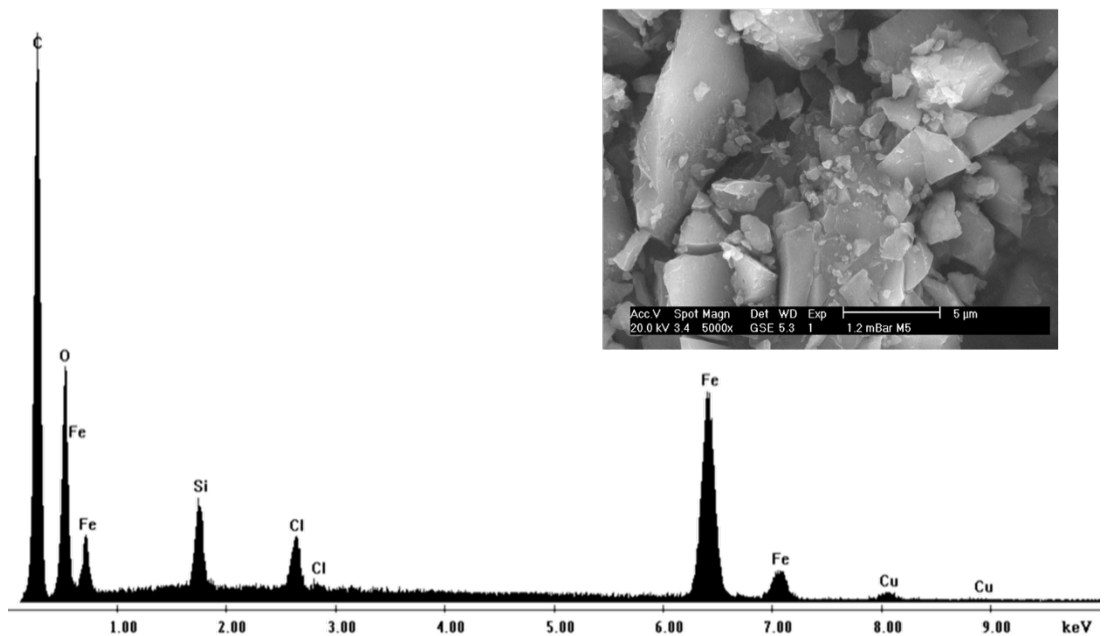


Figura 2.53. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-CNT al 0.5% sobre cinta de carbono.

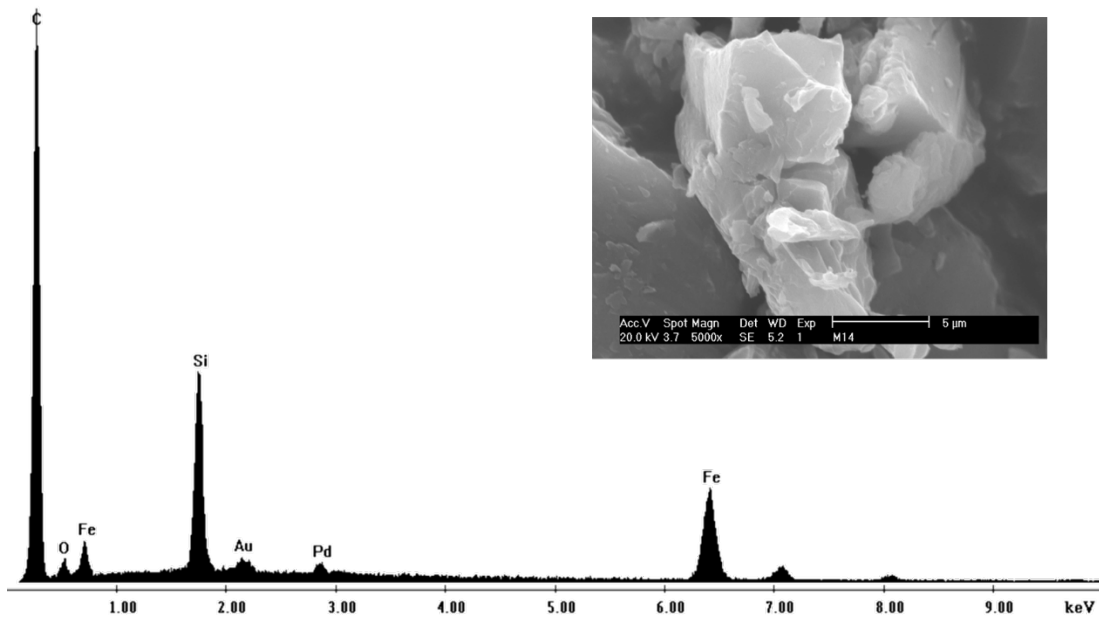


Figura 2.54. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-CNT al 0.7% sobre cinta de carbono.

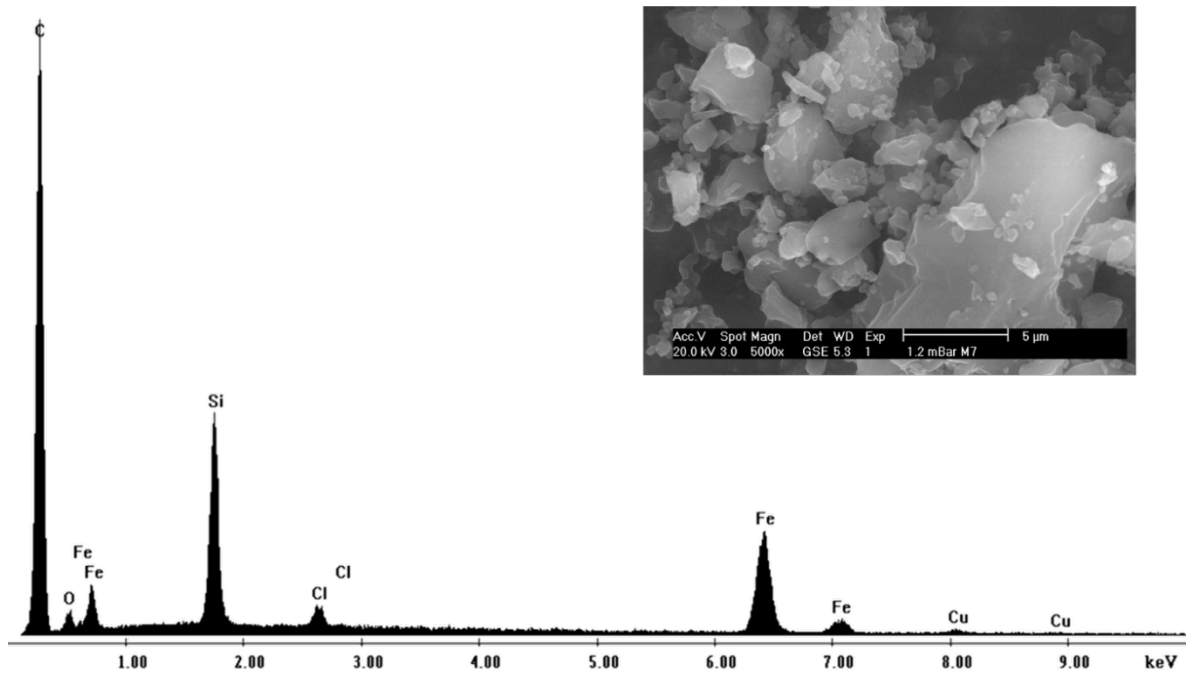


Figura 2.55. Micrografía SEM, y análisis elemental de superficie (EDS) del material compuesto PFS-CNT al 0.9% sobre cinta de carbono.

El estudio elemental de superficie no revela una tendencia en el incremento de carbono en el compuesto como es de esperarse por la incorporación sistemática de CNT. El material compuesto resultante muestra prácticamente la misma cantidad de CNT adicionados (Figura 2.56), sin embargo, en este caso no se recuperaron CNT por lo que se considera que están completamente incorporados en el compuesto. Asimismo, este estudio no es concluyente porque al llevar a cabo los análisis sobre soporte de plata el compuesto conteniendo 0.9%*m/m* y los CNT puros muestran prácticamente la misma cantidad de carbono, en este último además es posible observar una elevada presencia de oxígeno que no se tiene en los compósitos. No obstante, la presencia de silicio y el incremento de la cantidad de hierro en los compósitos, respecto a los nanotubos de carbono puros, confirman la obtención de los nuevos materiales.

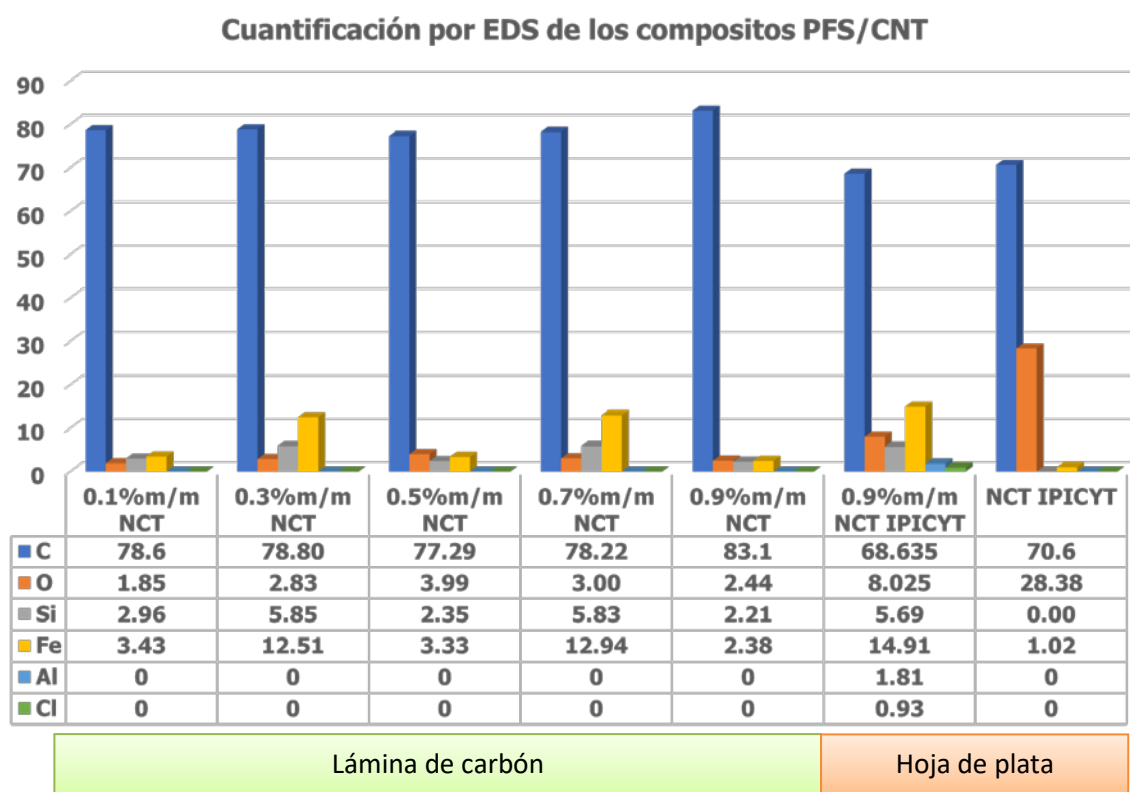


Figura 2.56 Gráfico comparativo de cantidades de elementos presentes en los materiales compuestos PFS-CNT en diferentes proporciones.

Posteriormente, se realizaron los estudios de análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para cada uno de los productos obtenidos incluyendo al PFS y los CNT para su comparación. Estos análisis térmicos en los cuales se analiza la descomposición o transformación de la muestra a través de

un cambio de temperatura nos dan información de la estabilidad térmica de la muestra, así como puntos de fusión, energía de reacción, temperatura de transición vítrea entre otras propiedades debidas a cambios de temperatura.

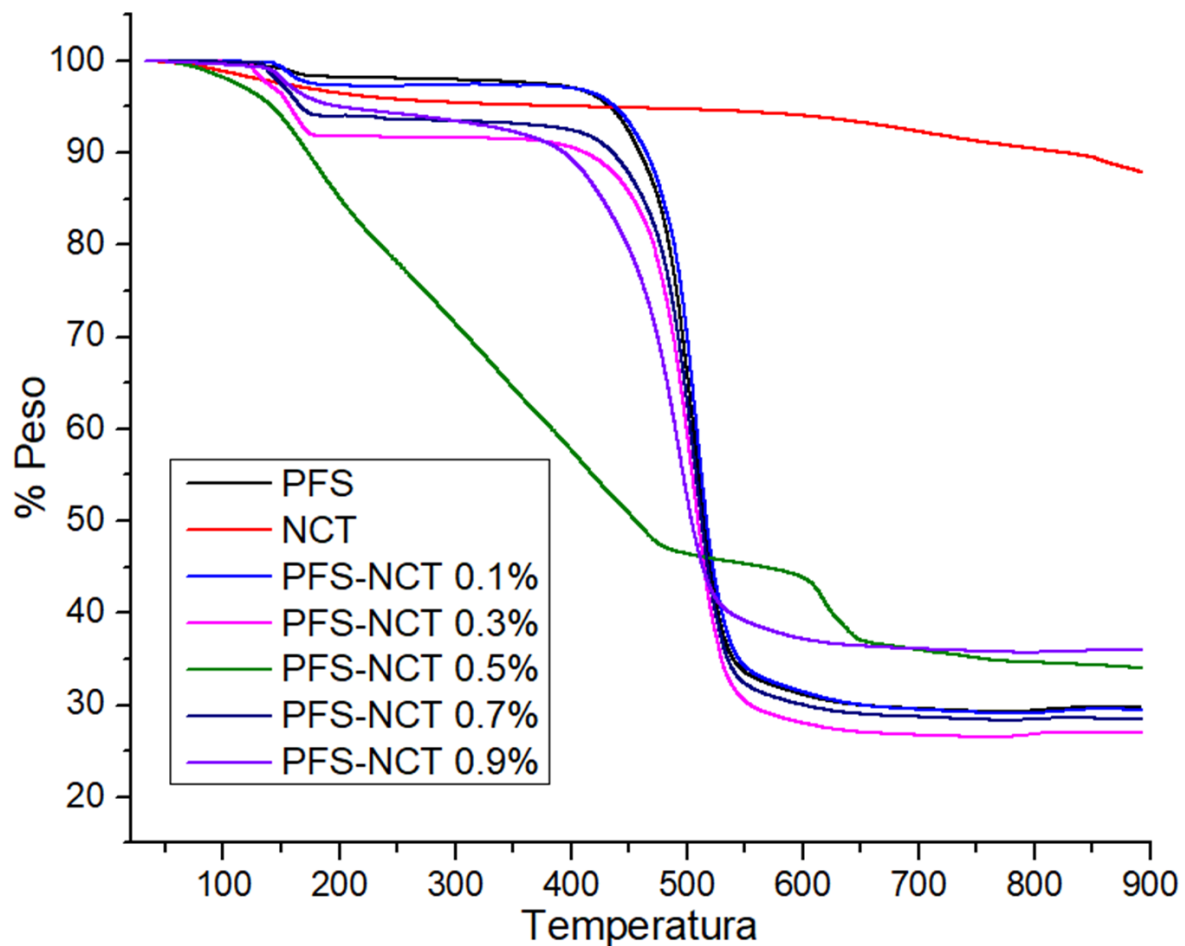


Figura 2.57. TGA de material compuesto con 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m de CNT, CNT y compuesto **10**.

En la figura 2.57 es posible observar, por medio de análisis TGA del material compuesto conteniendo CNT al 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m, las distintas pérdidas de peso sufridas por el material bajo un cambio de temperatura, con un flujo constante de nitrógeno gas de 100 mL/min, pudiendo observar pérdidas de hasta un 68 % de la masa del material alrededor de los 500 °C las cuales se resumen en la tabla 2.8 y en el apéndice A.8 - A.12 se muestran los termogramas con su integración.

Tabla 2.8. Tabla de resultados obtenidos mediante análisis térmico TGA, pérdidas de peso y temperaturas de pérdida.

Compuesto	Pérdida 1 (~158 °C)	Pérdida 2 (~500 °C)	T _{50%} (°C)
PFS	2 %	68.21 %	515.08
CNT	4.85 %	5.52 %	---
PFS-CNT 0.1%	2.76 %	67.8 %	517.12
PFS-CNT 0.3%	8.26 %	65.15 %	509.87
PFS-CNT 0.5%	54.42% [§]	10.39	456.08
PFS-CNT 0.7%	6.39 %	64.9 %	512.87
PFS-CNT 0.9%	5.68 %	58.13 %	504.30

[§] Para esta muestra la temperatura indicada es el inicio de la pérdida de peso hasta llegar al 54.42%.

Por medio de la tabla 2.8 y la figura 2.57 previamente presentada es posible observar cambios en los comportamientos de los distintos materiales, en donde los materiales conteniendo 0.1, 0.3, 0.7 y 0.9 %m/m de CNT, muestran una pérdida de peso del material alrededor de 158 °C posiblemente debido a la deshidratación del material. Por otra parte, el material con 0.5 %m/m de CNT presenta un decaimiento atípico en el peso del material de manera continua, llegando a perder el 50% del peso inicial del compuesto (T_{50%}) a una temperatura de 456.08 °C, siendo este el material que más rápidamente perdió peso de todos los materiales analizados. La mayor pérdida presentada por los compuestos se encuentra alrededor de los 530 °C, atribuida a la descomposición del material con la posible formación de nanopartículas. Por otra parte, los CNT no muestran ninguna pérdida de masa considerable, demostrando una gran estabilidad del material.

De igual manera se puede observar en la Figura 2.58 el estudio térmico de DSC, del compuesto **10**, de los CNT y de los materiales con 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m de CNT. Las curvas DSC muestran en algunos casos tres cambios de temperatura, posiblemente asociadas a re-arreglos estructurales del material. De las cuales la primera, alrededor de 140 °C se podría atribuir a la temperatura de transición vítrea, la cual es una pseudo transición termodinámica

sufrida por un material en donde pierde densidad, dureza y rigidez, por tanto es posible mencionarla como un punto intermedio entre el punto de fusión y un estado sólido del material.

Teniendo como referencia las curvas DSC del compuesto **10** y los CNT, es posible observar que los materiales con 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m de CNT presentan cambios y temperaturas más similares a las mostradas por el compuesto **10** que con los CNT. En la tabla 2.9 se resumen los valores de temperatura más importantes observados en la Figura 2.58.

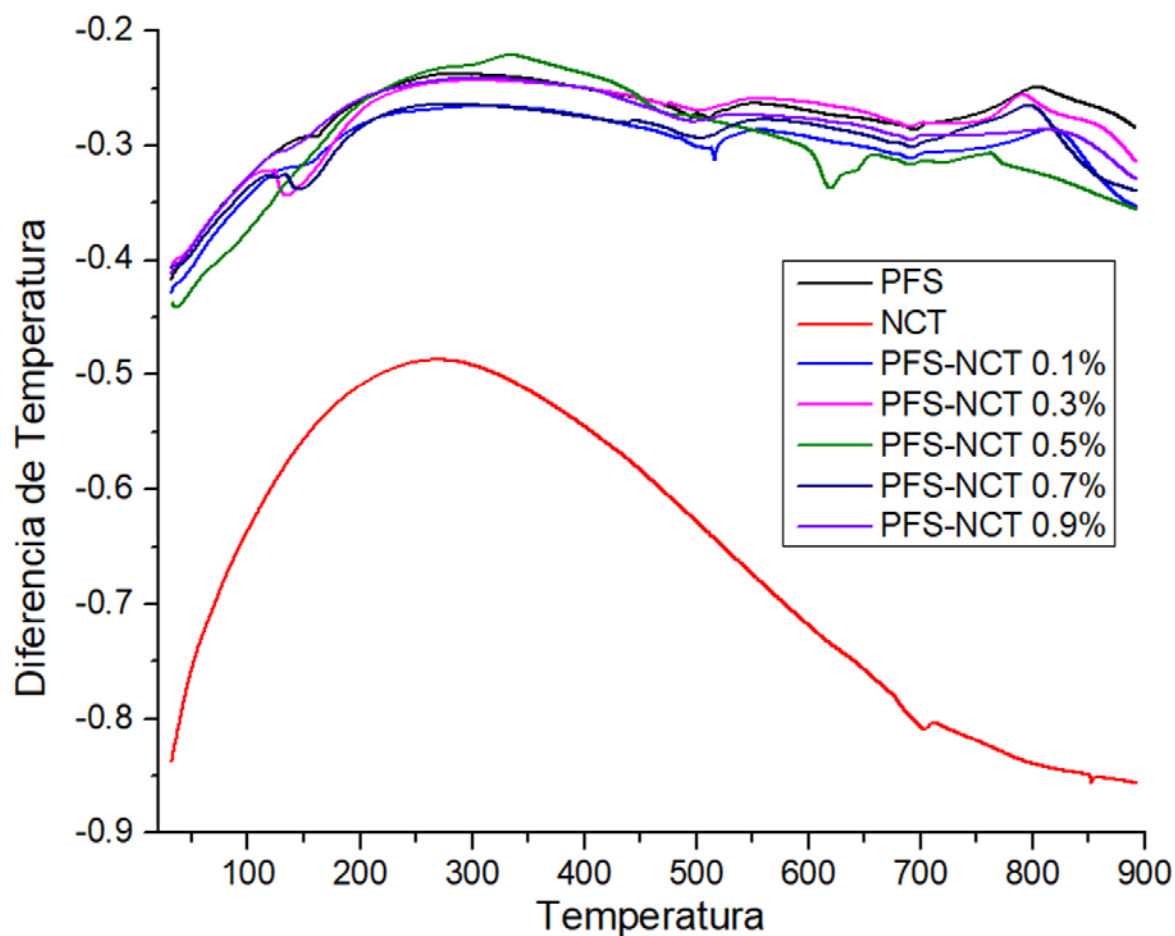


Figura 2.58 DSC de material compuesto de PFS-CNT en presencia de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 %m/m de CNT.

Tabla 2.9 tabla de resultados obtenidos mediante análisis térmico DSC.

Compuesto	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
PFS (10)	160.44	496.42, 513.81	694.37	804.27
CNT.	---	---	703.21	---
PFS-CNT 0.1%	141.71	516.38	691.36	816.44
PFS-CNT ₆₀ 0.3%	134.56	501.80	689.85	790.49
PFS-CNT 0.5%	---	373.92	619.59	761.00
PFS-CNT 0.7%	145.58	502.64	692.28	795.68
PFS-CNT 0.9%	---	497.15	690.61	811.43

De la tabla 2.9 es posible observar que la T₁ en las curvas DCS aparecen la mayoría de las muestras analizadas, encontrando un comportamiento atípico principalmente en el material con 0.5 %m/m. Para la T₂, se puede observar que las curvas de los compuestos analizados coinciden con la curva mostradas por el compuesto **10**, a excepción del compuesto con 0.5 % m/m el cual presenta un comportamiento distinto con respecto a **10**. Para la T₃, es posible observar que la pequeña diferencia de temperatura alrededor de 690 °C coincide con la observada en el PFS y los CNT puros. Adicionalmente, T₄ también se observa en casi todas las muestras. Gracias a estos datos, se puede concluir que se tiene la formación de un material compuesto conformado por una mezcla física, en donde no se observan cambios significativos en las distintas temperaturas mostradas respecto a **10**, excepto para el caso de 0.5 %m/m.

Por otro lado, el estudio por espectroscopía Raman del compuesto **10**, los CNT y el material compuesto con 0.9 %m/m de CNT (Figura 2.59), fueron realizados con la finalidad de conseguir una comparación de los espectros de cada uno de estos materiales.

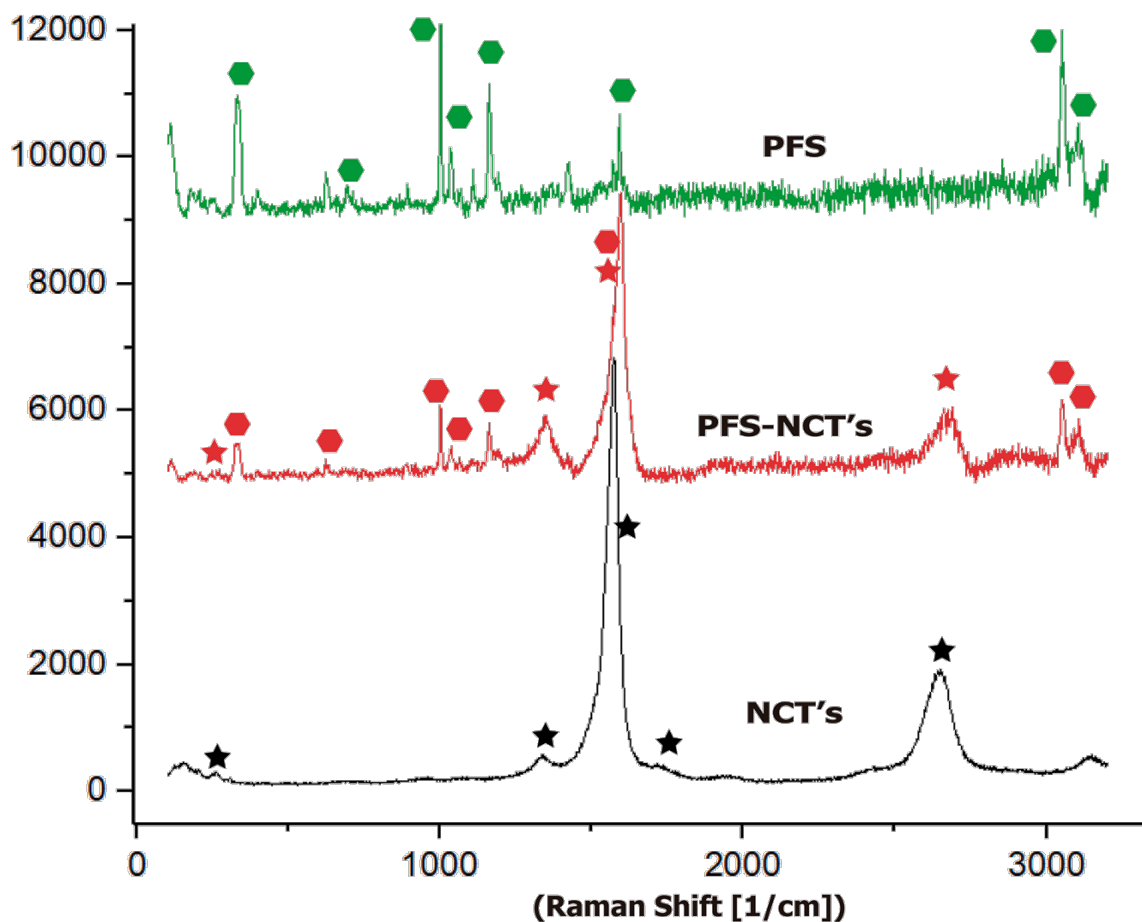


Figura 2.59 Comparación de espectros Raman del compuesto **10**, CNT y material compuesto con 0.9 %m/m de CNT. Lámpara de 514 nm con un tiempo de exposición de 22 seg y 1% de potencia.

A partir de la figura 2.59 se puede observar que el material con 0.9 %m/m muestra una composición más parecida con una mezcla física de los materiales **10** y CNT, sin existir alguna interacción por medio de enlaces covalentes entre el poliferrocenilsilano y los CNT. Esto debido a que el espectro del material compuesto muestra una combinación de señales de los materiales sin presentar algún cambio de desplazamiento en las bandas Raman de los CNT, ni en la forma de estas señales, lo cual es esperado cuando se forman nuevos enlaces o se modifica la estructura del nanotubo de carbono.

Para finalizar la caracterización de los materiales compuestos se realizó un estudio por difracción de rayos X en polvos, consiguiendo un difractograma del CNT, un difractograma del compuesto **10** y un difractograma del material compuesto en presencia de CNT al 0.9

%m/m los cuales se muestran en la figura 2.60. El análisis por difracción por rayos X de polvos muestra claramente materiales amorfos para las tres muestras analizadas. No obstante, en el material compuesto PFS-CNT tiene un plano $2\theta = 20$, coincidente con el PFS, mientras que los planos del CNT puro no se observan en el producto, contrario a lo observado por espectroscopia Raman.

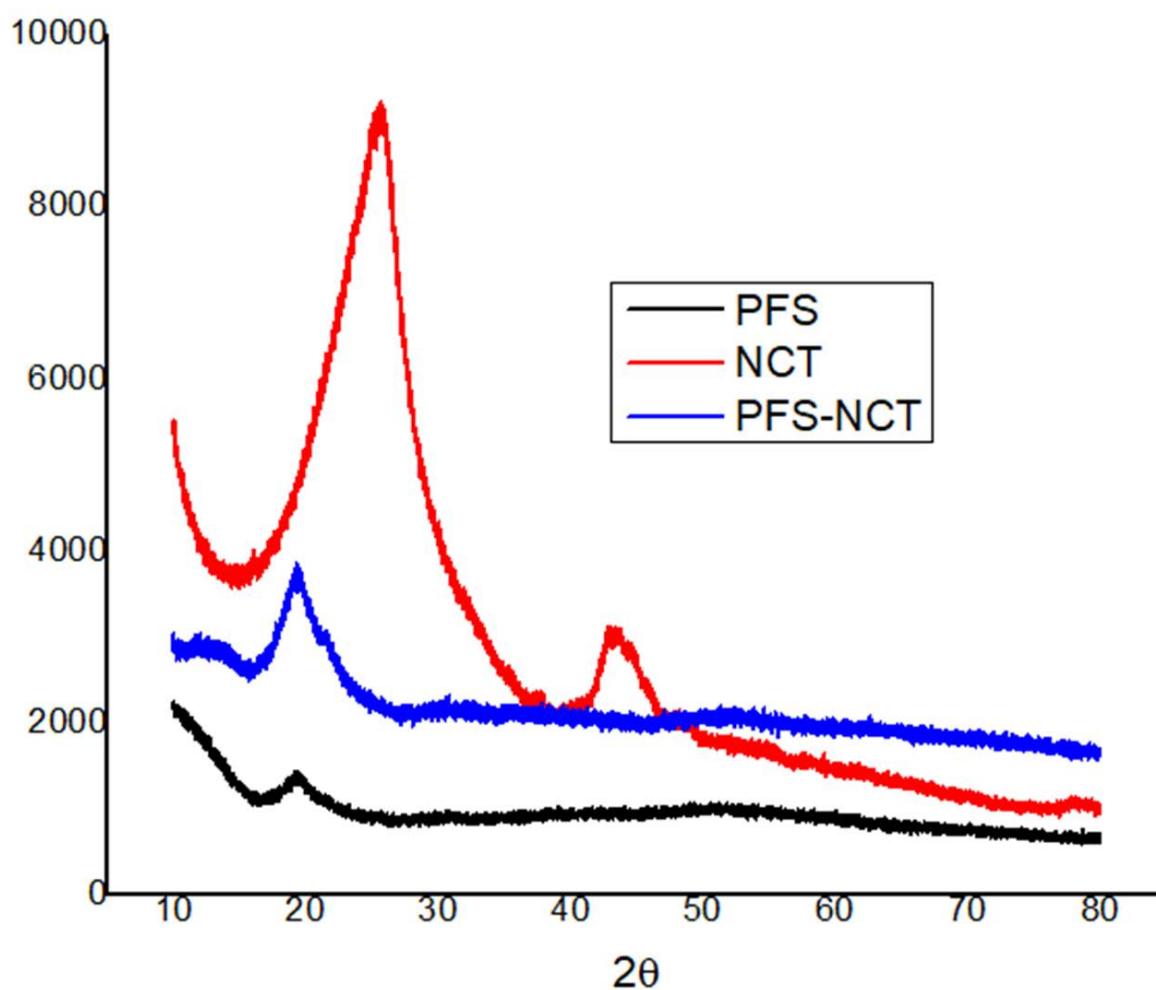


Figura 2.60 Difractograma de los CNT, compuesto **10** y material compuesto en presencia de CNT al 0.9 %m/m.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Después de sintetizar el metil- y fenilferroenilsilano se encontró que el 1,1'-ferrocendiildifenilsilano es más conveniente para la preparación de materiales conteniendo fulereno C₆₀ y nanotubos de carbono.
- El 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**) descompone al ser expuesto al aire y polimeriza fácilmente en presencia de *n*-BuLi, sin embargo, su síntesis necesita un exceso de *n*-BuLi para minimizar la formación de los subproductos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)]_n$ (**4**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**5**) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Fe}]$ (**6**), por lo que en este tipo de reacciones es importante purificar el dilitioferroeno (**2**) que se obtiene como intermediario. No obstante, el compuesto **3** siempre se obtuvo en mezcla con **5**.
- Durante la purificación del 1,1'-ferrocendiildifenilsilano se aislaron y caracterizaron los compuestos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$ (**8**) y $[\text{OSiPh}_2]_4$ (**9**), los cuales no habían sido identificados en esta reacción. Cabe señalar que la obtención de estos compuestos está relacionada con la humedad que pueda absorber el frasco del diclorodifenilsilano empleado ya que se trabajó con disolventes y materiales secos.
- Se llevó a cabo la polimerización térmica de los monómeros 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**) (en mezcla con **5**) y 1,1'-ferrocendiildifenilsilano (**7**) obteniendo los poliferrocenilsilanos **4** y **10**, respectivamente. Es importante resaltar que **4** es un polímero que puede formar láminas flexibles de color naranja por evaporación lenta de THF, mientras que **10** es un polvo amarillo.
- El poliferrocenilsilano **10** es prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, sin embargo, se logró por primera vez su caracterización en disolución por Resonancia Magnética Nuclear.
- La polimerización térmica del 1,1'-ferrocendiildifenilsilano (**7**) en presencia de diferentes proporciones de fulereno C₆₀ condujo a la formación de materiales compuestos homogéneos y de apariencia vidriosa de color café-rojizo, completamente insolubles en disolventes orgánicos.

- Los estudios de microscopia electrónica de los materiales obtenidos con fullereno C₆₀, mostraron que la metodología empleada en el presente trabajo conduce en todos los casos a composites homogéneos sin separación de fases o componentes a una magnificación de 1,000x. Adicionalmente, la magnificación de 80,000x muestra la presencia de esferas de aproximadamente 250 nm de diámetro las cuales colapsan al interactuar con el haz de luz de alta intensidad empleado durante el experimento.
- Los análisis semicuantitativos por EDS corroboraron que los composites obtenidos tienen aproximadamente la misma composición química de sus elementos analizados (C, Fe, Si y O) semejantes, independientemente de la cantidad de fullereno C₆₀ empleado.
- Los composites PFS - fullereno C₆₀ son estables hasta los 527 °C, en promedio, como lo demuestran estudios termogravimétricos (TGA) observando que a esta temperatura pierden el 50 % de su masa. En este caso las curvas TGA de los composites fueron similares a la curva TGA del PFS puro. Por otro lado, el estudio DSC obtenido en el mismo intervalo de temperatura (0-900 °C) muestran cuatro cambios de temperatura evidentes de los cuales el primero alrededor de 160 °C es asociado con la temperatura de transición vítrea (T_g) del material. Nuevamente, el comportamiento de las curvas DSC de los materiales analizados son más parecidas a la curva DSC del PFS.
- El estudio comparativo por espectroscopía Raman del composite obtenido a partir del fullereno C₆₀ al 15% m/m, respecto al PFS y el fullereno C₆₀ puros, demuestra que el composite presenta solo las bandas características de los dos materiales de partida, corroborando que no existe alguna interacción covalente del fullereno C₆₀ con el PFS. No obstante, este espectro también demuestra que se obtuvo un material homogéneo y con propiedades físicas y color diferentes al PFS puro.
- El composite obtenido con 15 % m/m de fullereno C₆₀, no mostró fases cristalinas de fullereno C₆₀ y se trata de un material homogéneo amorfo donde no hay zonas definidas para ambos componentes.
- La polimerización térmica del 1,1'-ferrocendiildifenilsilano (**7**) en presencia de diferentes proporciones de NCT condujo a la formación de materiales compuestos

homogéneos y de apariencia opaca, de color café-rojizo, completamente insolubles en disolventes orgánicos. Material contiene a los nanotubos de carbono embebidos dentro del mismo.

- Los análisis semicuantitativos por EDS no revelan una tendencia en el incremento de carbono en el composito como es de esperarse por la incorporación sistemática de CNT. Mientras que los otros elementos analizados presentan ligeras fluctuaciones y en cantidades semejantes, independiente de la cantidad de CNT empleado.
- Los compositos PFS - CNT son estables hasta los 500 °C, en promedio, como lo demuestran los estudios termogravimétricos (TGA) observando que a esta temperatura pierden el 50 % de su masa. En este caso las curvas TGA de los compositos fueron similares a la curva TGA del PFS puro, exceptuando la curva del compuesto con 0.5 %m/m. Por otro lado, el estudio DSC obtenido en el mismo intervalo de temperatura (0-900 °C) muestran cuatro cambios de temperatura evidentes de los cuales el primero alrededor de 140 °C es asociado con la temperatura de transición vítrea (Tg) del material. Nuevamente, el comportamiento de las curvas DSC de los materiales analizados presentan mayor semejanza con la curva DSC del PFS.
- El estudio comparativo por espectroscopía Raman del composito con NCT al 0.9 %m/m, respecto al PFS y los CNT puros, demuestra que el composito presenta las bandas características de los dos materiales, corroborando que no existe alguna interacción covalente de los CNT y el PFS. No obstante, se obtuvo un material con propiedades físicas y color diferentes al PFS puro y su espectro Raman confirma que se obtuvo un material homogéneo.
- El composito con 0.9 %m/m de CNT no mostró los planos de difracción de los CNT usados como materia prima, posiblemente por el recubrimiento de estos por el PFS ya que los CNT están completamente embebidos en el polímero. No obstante, en el material compuesto PFS-CNT tiene un plano $2\theta = 20$, coincidente con el PFS, mientras que los planos del CNT puro no se observan en el producto, contrario a lo observado por espectroscopía Raman.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las manipulaciones se realizaron en línea de vacío con acceso a una corriente de gas inerte de nitrógeno. Se utilizaron disolventes desgasificados, tanto secos como húmedos, para obtener los disolventes secos éstos se destilaron en presencia de un agente secante. Los compuestos fueron almacenados y manipulados usando matraces Schlenk, los cuales fueron sellados con tapones de hule bajo atmósfera de nitrógeno. En las operaciones de filtración se utilizaron filtros de cánula o matraces Fritz y para el traspaso de líquidos como disolventes o compuestos solubilizados se requirió el uso de cánulas de doble punta. Las técnicas utilizadas en la purificación de los productos dependieron de las características del compuesto a obtener y fueron en general cromatografía en columna y recristalización sucesiva.

3.1. Reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis de los compuestos obtenidos durante este trabajo fueron comprados en Sigma-Aldrich siendo estos el ferroceno, *n*-BuLi 1.6M, Ph₂SiCl₂, tetrametiletilendiamina (TMEDA), fulereno C₆₀, Me₂SiCl₂, los SWNCT de la marca Carbon nanotechnologies Inc. y el compuesto **3** y **10** se sintetizaron de acuerdo a la literatura.^[14]

Los disolventes empleados fueron hexano, diclorometano, THF, tolueno, acetona, acetato de etilo, 1,2-diclorobenceno de las marcas J. T. Baker, Fermont y Merck. El hexano y CH₂Cl₂ se secaron con hidruro de calcio y se destilaron previo a su uso.

3.2. Equipo e instrumental

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de tipo Fisher-Johns marca SEV y se reportan sin corrección.

Los espectros Raman se realizaron en un espectrómetro Inria Micro Raman Renishaw laser. La muestra fue excitada con un láser de 514 nm del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPICYT.

Las mezclas de reacción sólido-sólido fueron realizadas y homogeneizadas con un mezclador electromecánico AM21 marca Lorma a 3300 rpm.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{29}Si se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500 MHz, en el centro Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los datos de RMN de ^1H se obtuvieron a 500 MHz utilizando CDCl_3 y se calibraron empleando la residual del disolvente deuterado como referencia ($\delta = 7.26$), los datos de RMN de ^{13}C se obtuvieron a 125 MHz utilizando CDCl_3 ($\delta = 77.16$), los datos de RMN de ^{29}Si se obtuvieron a 99 MHz utilizando CDCl_3 con 0.05% de TMS ($\delta = 0$) como referencia. Los disolventes deuterados utilizados para este análisis fueron de la marca Aldrich. Para especies muy reactivas se utilizó C_6D_6 (7.16 ppm). Las siguientes abreviaciones corresponden a s = singulete, d = doblete, m = multiplete, ma = multiplete ancho.

Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se colectaron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 7.1073$ nm). El programa utilizado para coleccionar y refinar la celda unitaria fue CrysAlis^{PRO}.^[41] La solución y refinamiento de la estructura se llevó a cabo con los programas olex2.solve de OLEX2^[42] y SHELXL,^[43] respectivamente.

La polimerización se llevó a cabo en un secador marca SEV® modelo SS-250 con una temperatura máxima de 230°C con capacidad para realizar vacío en el tubo de reacción.

Las micrografías SEM en CINVESTAV se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL30 ESEM y un sistema de microanálisis por EDS marca EDAX, modelo Génesis. En el IPICYT se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental ESEM FEI-QUANTA 200.

Los TGA y DCS se obtuvieron en un analizador térmico marca TA Instruments, modelo SDT Q600, la velocidad de calentamiento fue de 10 C/min con un flujo de N_2 de 100 mL/min, el peso de la muestra fue de aproximadamente 10 mg en un crisol de platino.

La difracción de rayos X en polvos se obtuvo en un equipo XRD Bruker D8 Advance.

3.3.Métodos de Síntesis

- **Síntesis del compuesto 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (3)**

La síntesis del 1,1'-ferrocendiildimetilsilano (**3**) se realizó a partir de 3 g del compuesto **1** (16.12 mmol), los cuales fueron pesados y adicionados en un Schlenk pera de 200 mL bajo atmósfera de nitrógeno. Al ferroceno (**1**) se le añaden 90 mL de hexano seco mediante una aguja de cánula y a esta disolución se le añaden 6 mL (40.32 mmol) de TMEDA, seguidos de 25 mL (40.32 mmol) de *n*-BuLi (cabe señalar que este compuesto es pirofórico al contacto con el oxígeno del ambiente). Al completar la adición de los reactivos, la reacción se deja bajo atmósfera inerte y en agitación durante un lapso de 20 hrs. Terminada la reacción se obtiene **2** como un precipitado anaranjado pirofórico al contacto con el oxígeno del ambiente. El sobrenadante de color rojo intenso es removido y el sólido es lavado y purificado con hexano (4 x 10 mL). Finalizado el proceso de purificación se añaden 30 mL de hexano al precipitado generando una suspensión a la cual se agrega lentamente una disolución 0.53 M de diclorodimetilsilano en hexano (16.62 mmol en 30 mL hexano), en un lapso de 30 min (~1 mL/min) mientras que el Schlenk se encuentra en un baño frío a -10 °C. Después de la completa adición del silano, la reacción se deja bajo atmósfera de nitrógeno y agitación durante 2 horas hasta que alcanza temperatura ambiente, obteniendo disolución roja con la presencia de un precipitado color blanco. El disolvente se transfiere con un filtro de cánula a otro Schlenk y el residuo es lavado con hexano (3 x 20 mL), finalmente, la disolución obtenida es llevada a sequedad mediante vacío obteniendo un aceite rojo correspondiente a una mezcla de los compuestos **3** y **5**.

Datos para el compuesto 3:

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 4.50, 4.11, 0.53

RMN de ¹³C (126 MHz, CDCl₃): δ 77.07, 75, 32.98, -3.48

RMN de ²⁹Si (99 MHz, CDCl₃): δ -4.07

Datos para el compuesto 5:

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 4.43, 4.22, 0.66

RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3): δ 72.63, 71.46, 68.45, 2.64

RMN de ^{29}Si (99 MHz, CDCl_3): δ 22.9

- **Síntesis de 1,1'-ferrocendiildifenilsilano (7)**

La síntesis del 1,1'-ferrocendiildifenilsilano (**7**) se realizó a partir de 3 g del compuesto **1** (16.12 mmol), los cuales fueron pesados y adicionados en un Schlenk pera de 200 mL bajo atmósfera de nitrógeno. Al ferroceno se le adicionan 90 mL de hexano, con ayuda de una aguja de cánula y añaden 6 mL (40.32 mmol) de TMEDA seguido de la adición de 25 mL (40.32 mmol) de *n*-BuLi. Al completar la adición de los reactivos, la reacción es dejada bajo atmósfera inerte y en agitación durante un lapso de 22 hrs. Terminada la reacción se obtiene el compuesto **2** como un precipitado naranja en una disolución roja la cual es removida con filtro de cánula y **2** es lavado y purificado mediante con hexano (4 x 10 mL). Finalizado el proceso de purificación se añaden 30 mL de hexano, para generar una suspensión a la cual se adiciona lentamente una disolución al 0.53 M de diclorodifenilsilano en hexano (16.12 mmol en 10 mL), en un lapso de 15 min. Después de la adición del silano, la reacción se deja bajo atmósfera de nitrógeno y agitación durante 17 horas obteniendo una disolución roja con la presencia de un precipitado color blanco. La disolución se filtra a otro Schlenk y se lava con hexano (3 x 10 mL) y se vapora a sequedad. El análisis confirma la presencia de **1**, **8** y **9**. Por otra parte al precipitado se le realizan 3 extracciones de 20 mL de diclorometano y la disolución roja obtenida se pasa a través de un Fritz con una cama de celita de ~2 cm y es llevada a sequedad mediante vacío obteniendo un polvo rojizo que corresponde al compuesto **7** en 78% de rendimiento (2.35 g). Los compuestos **8** y **9** fueron separados de **1** mediante cromatografía en columna (21 x 1.5 cm, gel de sílice 0.063-0.2 mm), empleando como eluyente CH_2Cl_2 con lo cual se separan una banda con una tonalidad naranja de **1** y una segunda de un color amarillo (**8** y **9**). La evaporación lenta de la mezcla en acetona lleva a la formación de dos tipos de cristales, uno de ellos anaranjados, correspondientes al compuesto **8** y unos cristales blancos correspondientes al compuesto **9**.

Datos para compuesto 7:

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 8.01 – 7.93 (m, 3H), 7.50 – 7.40 (m, 1H), 4.55 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 4.18 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H).

RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3): δ 0.16, 31.18, 76.82, 78.01, 128.43, 130.50, 134.45, 134.57.

RMN de ^{29}Si (99 MHz, CDCl_3): δ -12.13.

Disolvente	Hexano	CH_2Cl_2	CHCl_3	Acetona	MeOH	EtOH	THF	Tolueno	CS_2
Solubilidad	I	S	S	I	I	I	P	P	P

I = Insoluble, P = Poco soluble, S = Soluble.

- **Síntesis térmica del poliferrocenildimetilsilano (4)**

La mezcla de los compuestos **3** y **5** contenidos en un matraz Schlenk se pone en vacío durante un lapso de 5 minutos y posteriormente, el Schlenk se coloca dentro de un baño de arena a 130°C durante 1.5 h. Durante el proceso de polimerización se observa un cambio de coloración del color rojo a un rojo-café oscuro. Finalizando el tiempo de reacción el compuesto aún aceitoso es disuelto en THF (5 mL) para ser adicionado lentamente a hexano en agitación (15 mL), obteniendo un precipitado amarillo que fue filtrado y secado. Posteriormente, el producto es redisolto en THF y se deja evaporar para la formación de una película flexible color anaranjado (45 mg).

- **Síntesis del poliferrocenildifenilsilano (10)**

En una cápsula de vidrio Pyrex se colocan 500 mg del compuesto **7** y se introducen dentro de un secador SEV SS-250. Posteriormente, se hace vacío (1 mmHg) durante 5 min y la temperatura se incrementa lentamente hasta alcanzar 230°C y se mantiene en estas condiciones por 2 h. Durante el proceso de calentamiento se observa que al alcanzar una temperatura de 198°C la muestra funde completamente sin descomponerse, siendo consistente con lo previamente reportado.^[38] Después de este tiempo, se rompe el vacío y se obtiene un producto rígido y compacto de color rojo intenso oscuro, al cual se le realizan extracciones con THF (10 mL) y la disolución obtenida se agregó directamente a 30 mL de hexano en agitación, obteniendo un polvo amarillo el cual se filtra y lava con hexano obteniendo 170 mg del compuesto **10**.

- **Síntesis del material compuesto PFS-C₆₀.**

Para la síntesis del compuesto en presencia de fulereno C₆₀, se realizaron distintos experimentos cambiando las proporciones entre el monómero y el C₆₀, estas proporciones son indicadas en la siguiente tabla 3.1.

Tabla3.1 composición masa % m/m para los materiales compuestos PFS-C₆₀.

Peso monómero (mg)	Peso C₆₀ (mg)	%m/m C₆₀	Peso total (mg)
500	10	2	510
500	30	6	530
500	50	9	550
500	70	12	570
500	90	15	590

A partir de las proporciones presentadas en la tabla anterior, se realiza una mezcla física del monómero y el C₆₀, en un mezclador electromecánico Lorma AM21, a una frecuencia de 3300 RPM durante un tiempo de 3 min. Obteniendo un polvo fino color marrón, el compuesto es colocado en una cápsula de vidrio Pyrex, y este último colocado en un horno con sistema de vacío de marca SEV SS250, como se indicó para **10**. Una vez montado el sistema con la cápsula, es sellado y puesto al vacío durante 5 minutos (1 mmHg) y el horno se calienta hasta los 230°C y se deja durante 2 h. Al finalizar el tiempo de reacción se obtiene un producto rígido y compacto de color rojo intenso oscuro, al cual se le realizan extracciones con THF en agitación hasta no observar coloración alguna, la disolución obtenida se añade a hexano en agitación precipitando **10** como un polvo amarillo. Posteriormente, se hacen lavados con CS₂ con la finalidad de remover el C₆₀ que no se incorporó durante el proceso de polimerización. Finalmente, el material compuesto PFS-C₆₀ se obtiene como un producto oscuro totalmente

insoluble en disolventes orgánicos como: hexano, diclorometano, etanol, metanol, acetona, THF, cloroformo, tolueno, DMSO, CS₂ y 1,2-diclorobenceno.

Tabla 3.2. Tabla de composición %m/m y % mol para los materiales compuestos PFS-C₆₀, además de cantidades de PFS y fullereno C₆₀ recuperado.

Experimento	Monómero 7 (mg)	Fullereno C₆₀ (mg)	% mol de fullereno C₆₀	% m/m de fullereno C₆₀	Composito (mg)	PFS (mg)	Fullereno C₆₀ recuperado (mg)
1	500	10	1	2	212.70	45.86	9.59
2	500	30	3	6	415.88	32.67	12.35
3	500	50	5	9	187.26	98.76	22.23
4	500	70	7	12	428.35	51.37	38.12
5	500	90	9	15	360.60	19.63	40.51

- **Síntesis del material compuesto PFS-CNT.**

Para la síntesis del composito en presencia de CNT, se realizaron distintos experimentos cambiando las proporciones entre el monómero y los CNT, estas proporciones son indicadas en la siguiente tabla 3.3.

Tabla3.3 composición masa %m/m para los materiales compuestos.

Peso monómero (mg)	Peso CNT (mg)	%m/m CNT	Peso total (mg)
500	0.5	0.1	500.5
500	1.5	0.3	501.5
500	2.5	0.5	502.5
500	3.5	0.7	503.5
500	4.5	0.9	504.5

A partir de las proporciones mostradas en la tabla anterior, se realiza una mezcla física del monómero y los NCT, en un mezclador mecánico Lorma AM21, a una frecuencia de 3300

RPM durante un tiempo de 3 min. Obteniendo un polvo fino color marrón, el compuesto es colocado en una cápsula de vidrio Pyrex, y este último es colocado en un horno con sistema de vacío de marca SEV SS250. Una vez montado el sistema con la cápsula, es sellado y puesto al vacío durante 5 minutos y se calienta el horno hasta los 230°C durante 2 h. Al finalizar el experimento se obtiene un compuesto rígido y compacto de color rojo intenso opaco. Una vez que el producto es recuperado de la cápsula se extrae con THF hasta no observar coloración. La disolución obtenida es añadida a hexano en agitación obteniendo al compuesto **10** como un polvo amarillo. El producto oscuro remanente le atribuye el material compuesto PFS-NCT el cual es totalmente insoluble en todos los disolventes orgánicos como: hexano, diclorometano, etanol, metanol, acetona, THF, cloroformo, tolueno, DMSO, CS₂ 1,2-diclorobenceno.

Tabla 3.4. Composición masa %m/m para los materiales compuestos.

Experimento	Monómero 7 (mg)	NCT (mg)	% m/m de NCT	Composito (mg)	PFS (mg)
1	500	0.5	0.1	113.83	57.49
2	500	1.5	0.3	426.40	5.30
3	500	2.5	0.5	34.62	202.91
4	500	3.5	0.7	112.69	64.50
5	500	4.5	0.9	202.25	101.88

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- 1.- J.-S. Park, T. R. Lee, "Carbon-Bridged Ferrocenophanes". En *Modern Cyclophane Chemistry*, R. Gleiter, H. Hopf (editores), Wiley-VCH, Weinheim, FRG, **2004**, capítulo 5 y las referencias citadas en el capítulo.
- 2.- a) T. J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature (London)* **1951**, *168*, 1039-1040. b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 1952, 632-635.
- 3.- a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2125-2126. b) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch Teil b*, **1952**, *7*, 377-379. c) P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 4971.
- 4.- S. Carter, J. N. Murrell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 399-408.
- 5.- R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- 6.- M. J. Mayor-López, J. Weber, B. Mannfors, A. F. Cunningham Jr, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4983-4991.
- 7.- N. G. Tsierkezos, *J. Solution Chem.*, 2007, *36*, 289-302.
- 8.- Y. Zhao, Y. Ding, Y. Li, L. Peng, H. R. Byon, J. B. Goodenough, G. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 7968-7996.
- 9.- I. Manners, U. Vogel, "Strained Heteroatom-Bridged Metallocenophanes". En *Modern Cyclophane Chemistry*, R. Gleiter, H. Hopf (editores), Wiley-VCH, Weinheim, FRG, 2004, capítulo 16 y las referencias citadas en el capítulo.
- 10.- R. A. Musgrave, A. D. Russell, I. Manners, *Organometallics* **2013**, *32*, 5654-5667.
- 11.- L. D. Ramos, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, "Poly(ferrocenylsilanes) with Controlled Macromolecular Architecture by Anionic Polymerization: Applications in Patterning and Lithography", En *Anionic Polymerization. Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, N. Hadjichristidis, A. Hirao (Editores), Springer Japan, **2015**, capítulo 8, 387-427.

- 12.- A. S. Abd-El-Aziz, "Overview of Organoiron Polymers". En *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, Abd-El-Aziz, A. S.; Carraher, C. E.; Pittman, C. U.; Sheats, J. E.; Zeldin, M. (Editores), **2004**, 2, John Wiley & Sons, Inc., 1-27 y las referencias citadas en el capítulo.
- 13.- H. Rosenberg, M. D. Rausch (1962) "Silicon-containing dicyclopentadienylmetal compounds and polymers and methods for preparing same", US Patent 3060215. Chem abstr. 58, 6865 (1963).
- 14.- D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6246-6248.
- 15.- J. Xu, L.-J. Xue, J.-L. Hou, Z.-N. Yin, X. Zhang, Q.-Y. Zhu, J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 8036-8044 y las referencias citadas en el artículo.
- 16.- A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, Capítulo 1, 1-36.
- 17.- F. Liu, S. Yang, "Carbon: Fullerenes". En *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2014**, 1-34.
- 18.- C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1079-1141.
- 19.- a) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 974-980. b) D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 695-703.
- 20.- P. W. Cyr, E. J. D. Klem, E. H. Sargent, I. Manners, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5770-5773.
- 21.- M. Nanjo, P. W. Cyr, K. Liu, E. H. Sargent, I. Manners, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 470-477.
- 22.- A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2016**, 55, 1167-1191.
- 23.- O. Kanoun, C. Müller, A. Benchirouf, A. Sanli, T. N. Dinh, A. Al-Hamry, L. Bu, C. Gerlach, A. Bouhamed, *Sensors*, **2014**, 14, 10042-10071.
- 24.- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Reports*, **2005**, 409, 47-99.
- 25.- N. Karousis, N. Tagmatarchis, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 366-5397.

- 26.- J. Q. Lu, T. E. Kopley, N. Moll, D. Roitman, D. Chamberlin, Q. Fu, J. Liu, T. P. Russell, D. A. Rider, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2227-2231.
- 27.- L. Wang, J. Huo, H. Yu, T. Chen, L. Deng, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2007**, *17*, 121-125.
- 28.- G. Cambridge, M. J. Gonzalez-Alvarez, G. Guerin, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 707-716.
- 29.- M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 1-11
- 30.- I. R. Butler, W. R. Cullen, J. T-J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometalics*, **1985**, *4*, 2196-2201
- 31.- D. A. Foucher, R. Ziembinski, B-Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, and I. Manners, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2878-2884
- 32.- R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Keimle, *Spectrometric identification of organic compounds 7th edition*, **2005**, 127-203
- 33.- *Mestrelab Research*, **2014**, v9.0.1-13254
- 34.- M. Herberhold., B. wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *656*, 71-80
- 35.- C. Angelakos, D. B. Zamble, D. A. Fouche, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1709-1718
- 36.- K. Hensen, F. Gebhardt, M. Kettner, P. Pickel, M. Bolte *Acta Cryst.* **1997**. *C53*, 1867-1869
- 37.- P. J. A. Brandt, C. L. S.; Elsbernd, N. Patel, G. York, J. E. Mcgrath, *Polymer*, **1990**, *31*, 180-190.
- 38.- A.G. Osborne, R-H. Whireley, R.E. Meads, *J. Organomet. Chem*, **1980**, *193*, 345-357
- 39.- R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121-12122

40.- R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell and I. Manners *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 5358-5407

41.- Yarnton, Oxfordshire, *CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd*, Agilent **2014**, England.

42.- O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341

43.- a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8. B) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.

APÉNDICE

Tabla A.1 Datos de colección y refinamiento de los compuestos **8** y **9**.

Compuesto	8	9
Fórmula general	C ₃₄ H ₂₈ FeOSi ₂	C ₄₈ H ₄₀ O ₄ Si ₄
Peso molecular	564.59	793.19
Temperatura/K	295(1)	293(2)
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
a/Å	10.7895(4)	10.7248(5)
b/Å	13.0255(13)	10.7676(6)
c/Å	20.1041(9)	19.1361(10)
α/°	90	83.806(4)
β/°	90	83.078(4)
γ/°	90	76.134(4)
Volumen de celda/Å ³	2825.4(3)	2122.63(19)
Z	4	2
ρ _{calc} g/cm ³	1.327	1.2409
μ/mm ⁻¹	0.644	0.183
F(000)	1176.0	833.0
Tamaño del Cristal/mm ³	0.386 × 0.199 × 0.118	0.083 × 0.181 × 0.221
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ rango de recolección de datos/°	6.256 a 51.36	6.02 a 65.96
Rangos de índice	-9 ≤ h ≤ 13 -7 ≤ k ≤ 15 -24 ≤ l ≤ 24	-15 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -29 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas	9310	36405
Reflexiones independientes	5261 [R _{int} = 0.0291, R _{sigma} = 0.0542]	14378 [R _{int} = 0.0541, R _{sigma} = 0.1009]
Datos/Restricciones/ Parámetros	5261/0/343	14378/0/505
GOOF	1.016	1.024
Indices R Finales [I] ≥ 2σ (I)	R ₁ = 0.0394 wR ₂ = 0.0758	R ₁ = 0.0644 wR ₂ = 0.1218
Índices R Finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0571 wR ₂ = 0.0842	R ₁ = 0.1584 wR ₂ = 0.1671
Diferencia mayor pico/valle (e Å ⁻³)	0.28/-0.31	0.86/-0.73
Parámetro de Flack	-0.025(11)	---

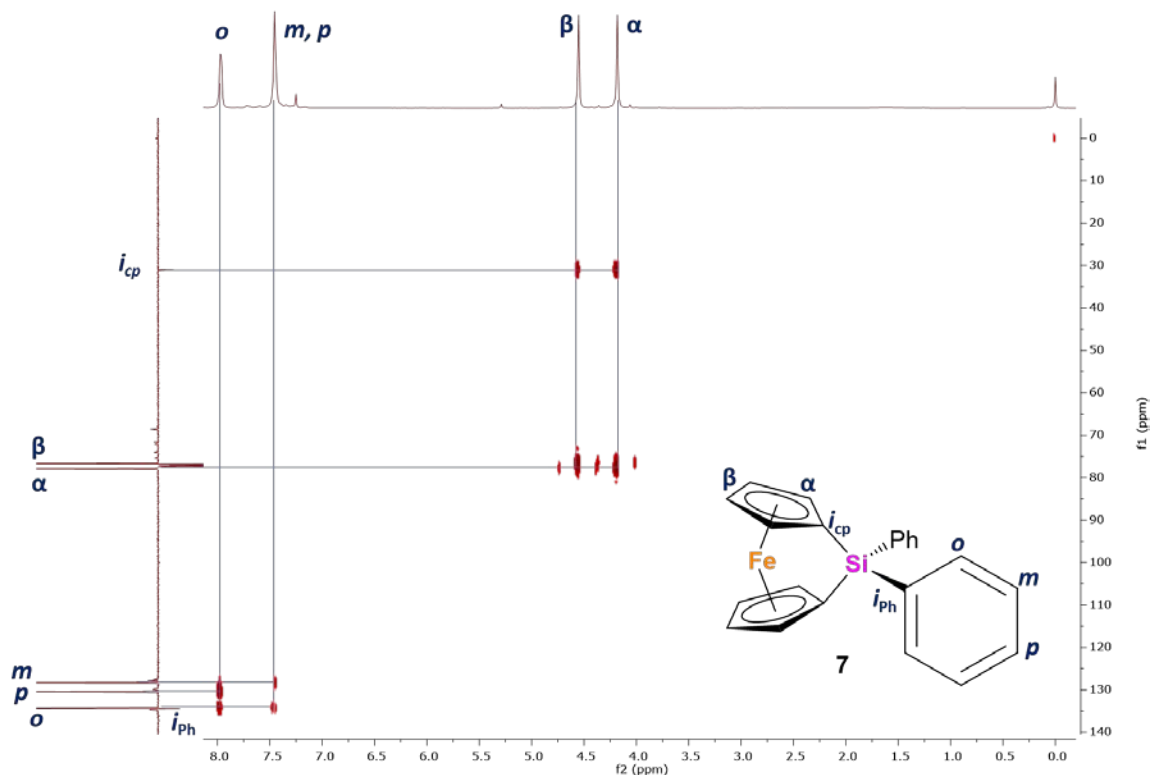


Figura A.1 Espectro de RMN HMBC del compuesto **7** correlación a larga distancia C-H

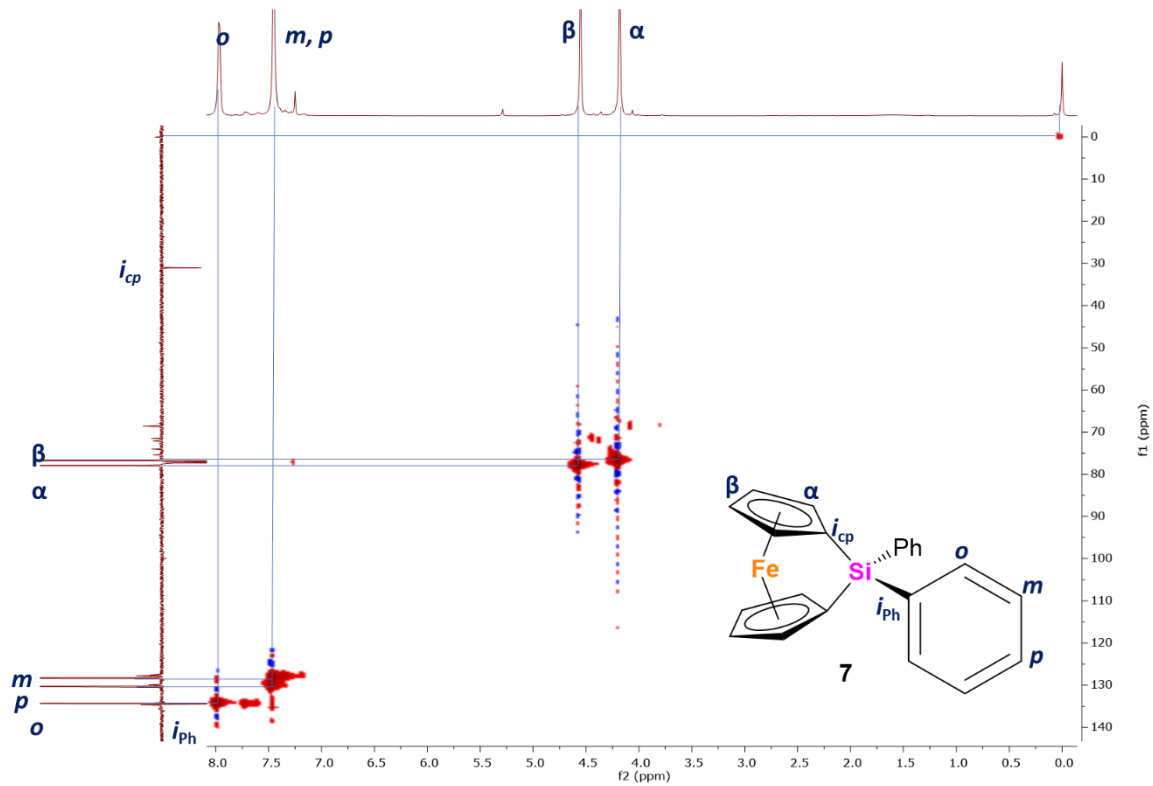


Figura A.2 espectro de RMN HSQC del compuesto **7**, correlación a un enlace C-H

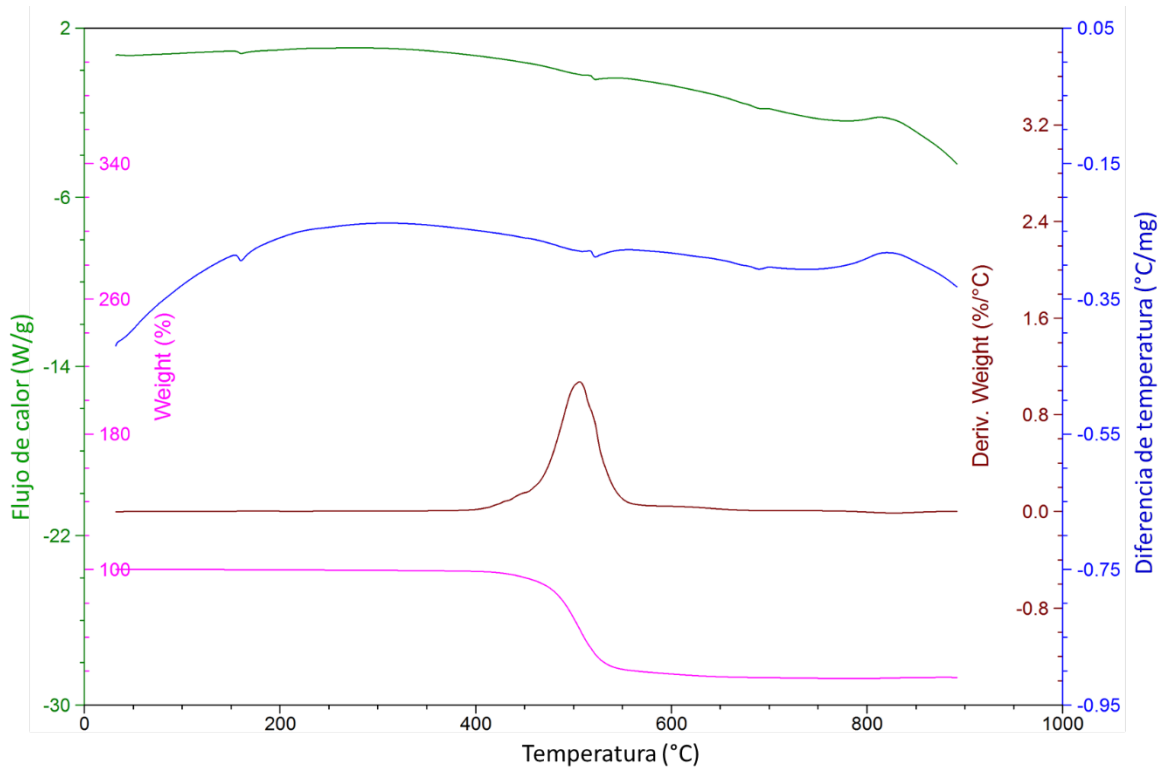


Figura A.3 TGA y DSC del material compuesto con 2 % de fullereno C_{60}

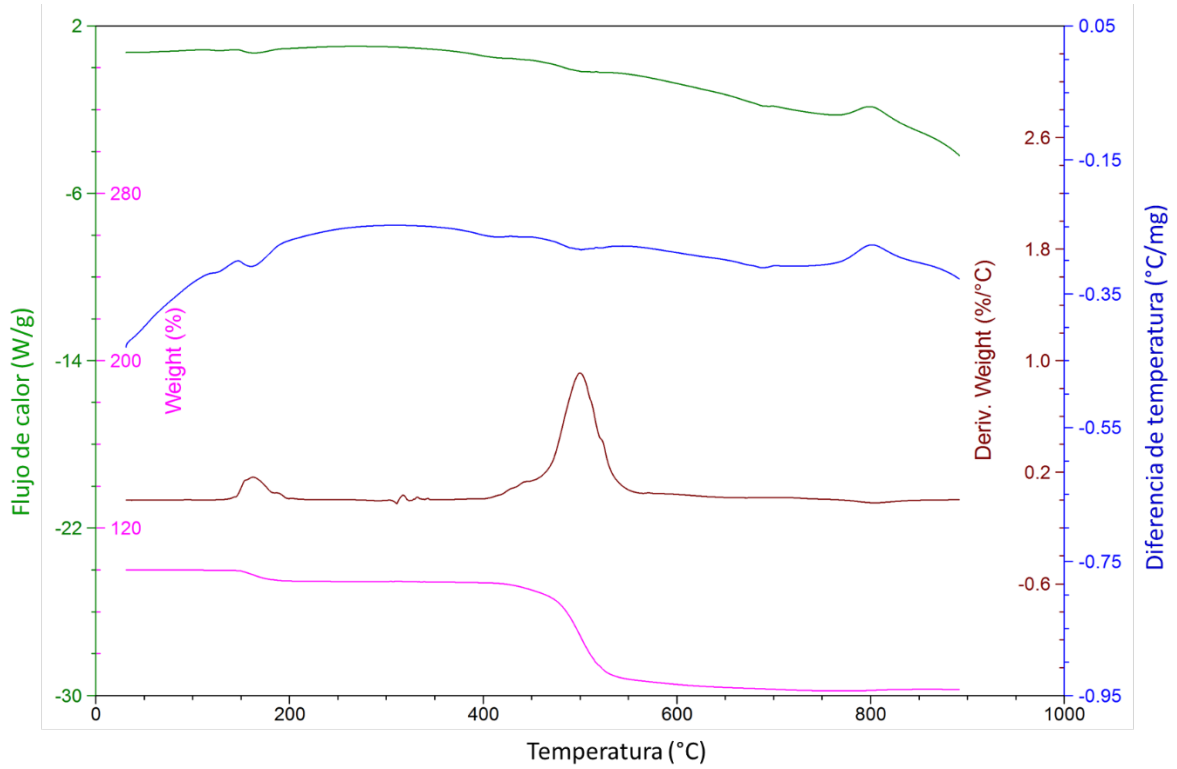


Figura A.4 TGA y DSC del material compuesto con 6 % de fullereno C_{60}

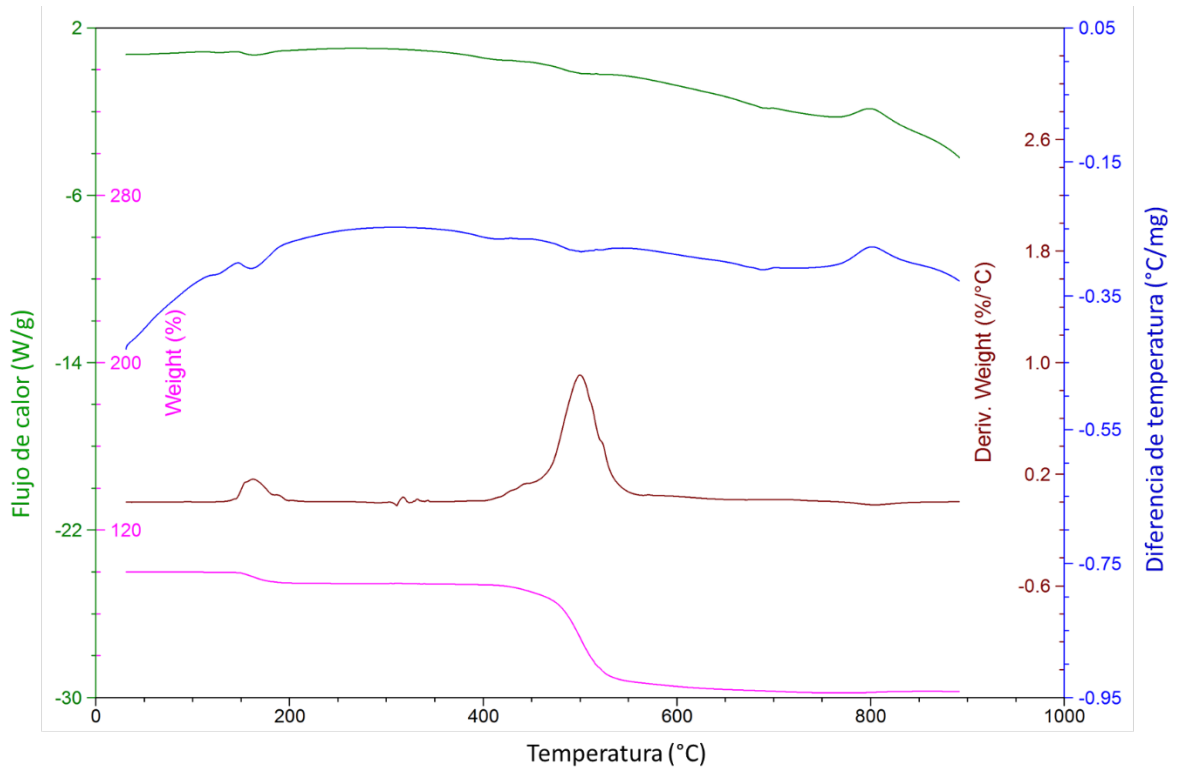


Figura A.5 TGA y DSC del material compuesto con 9 % de fulereno C₆₀

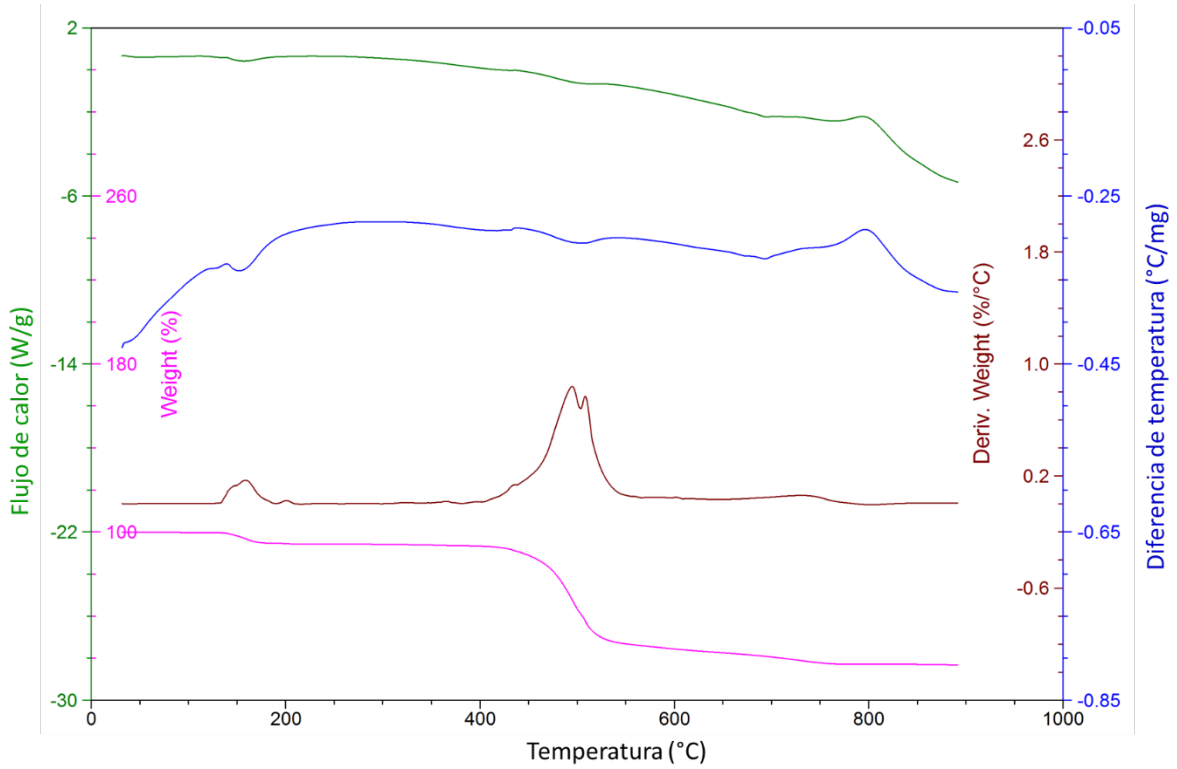


Figura A.6 TGA y DSC del material compuesto con 12 % de fulereno C₆₀

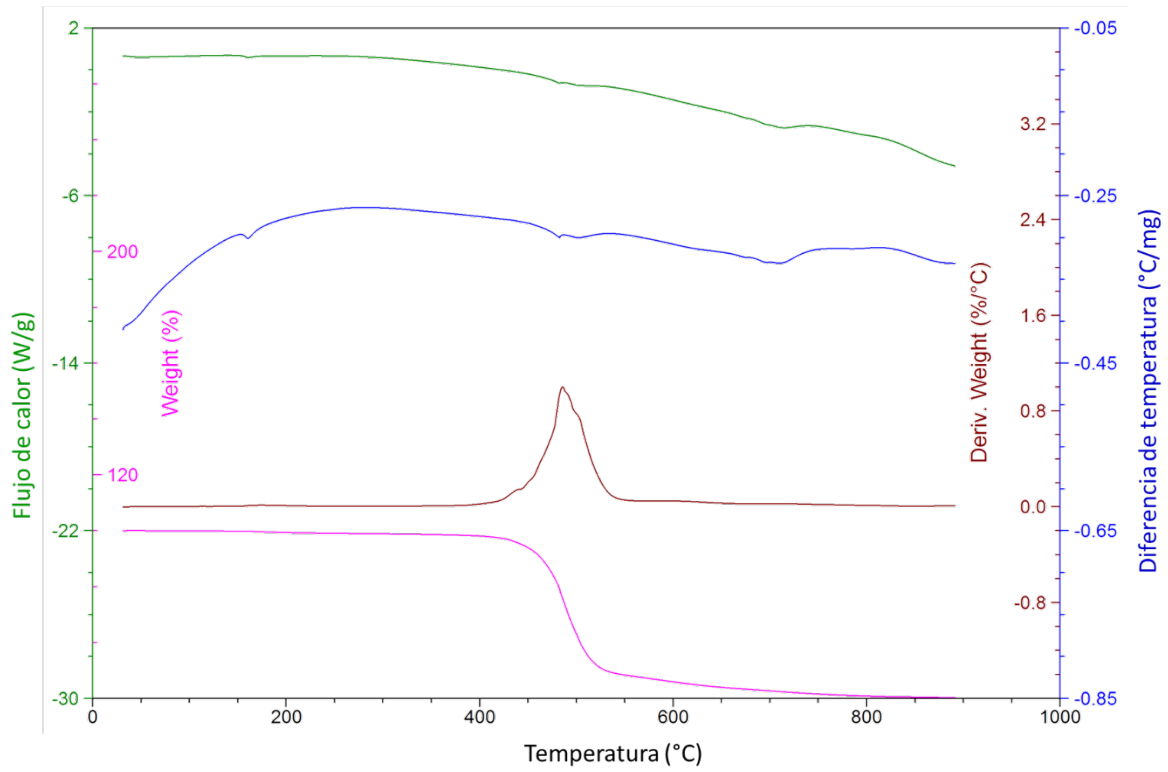


Figura A.7 TGA y DSC del material compuesto con 15 % de fulereno C₆₀

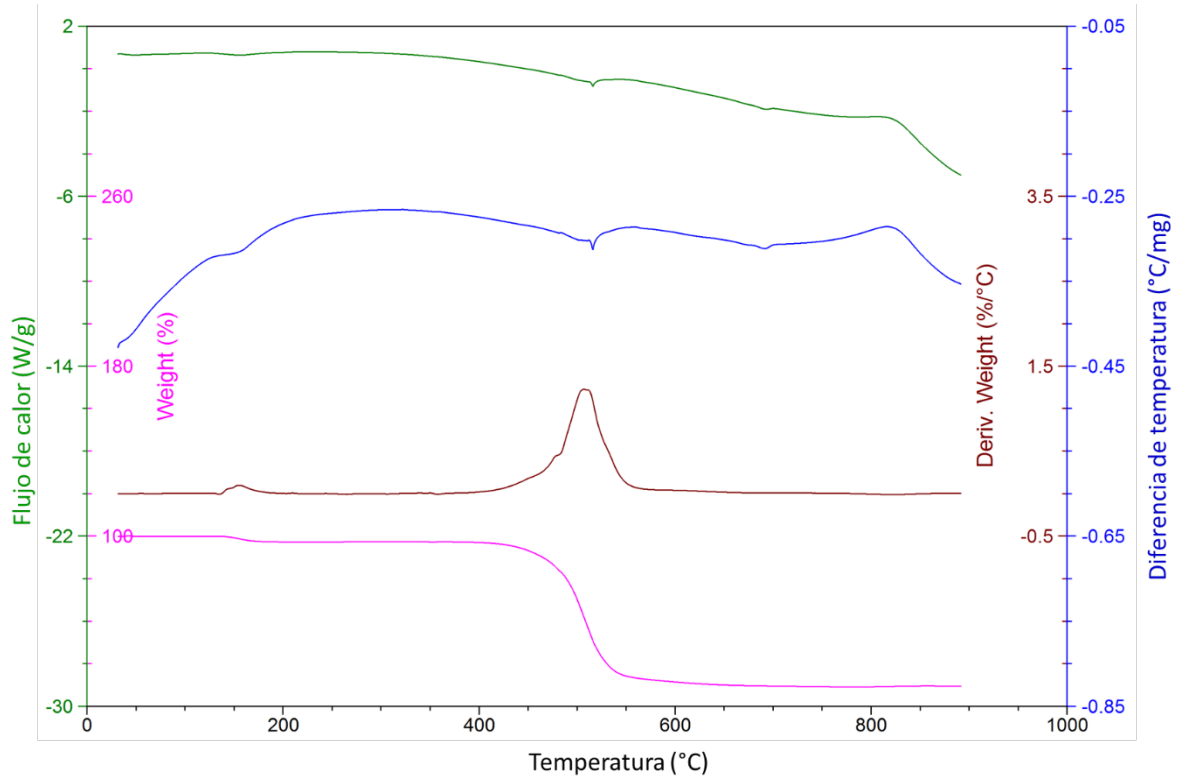


Figura A.8 TGA y DSC del material compuesto con 0.1 % de CNT

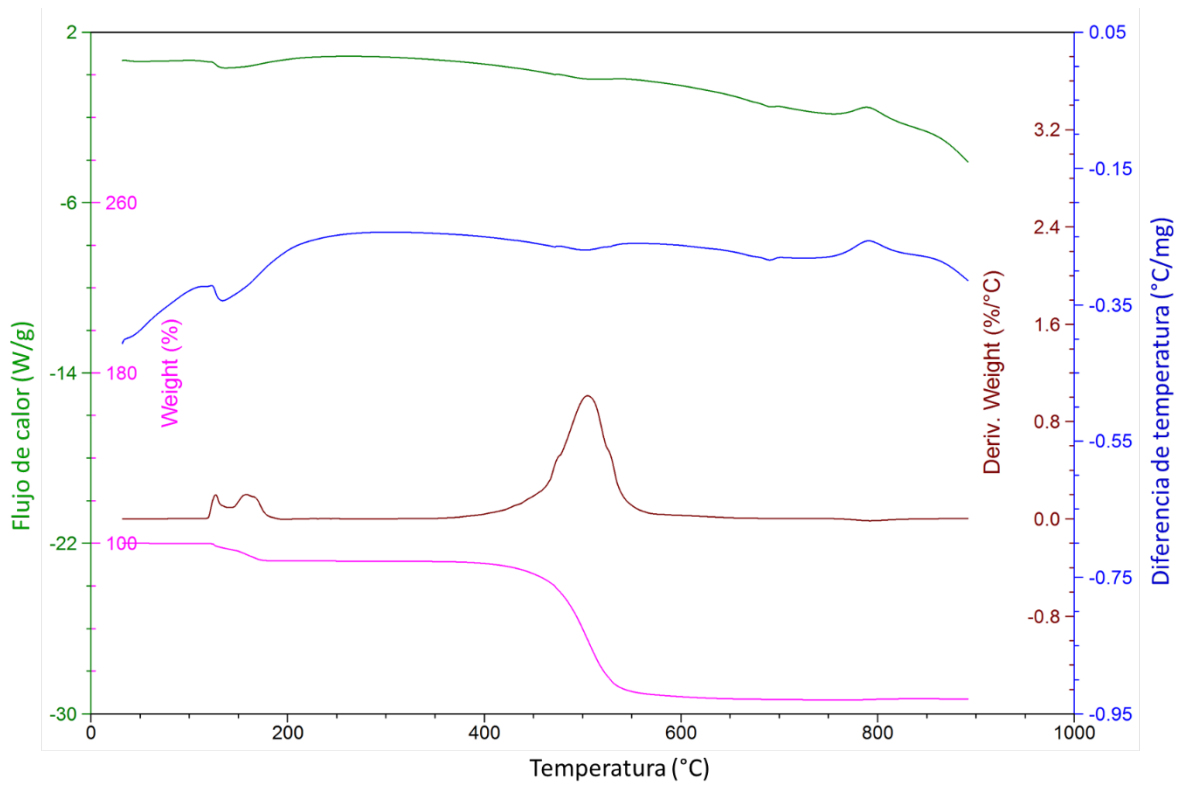


Figura A.9 TGA y DSC del material compuesto con 0.3 % de CNT

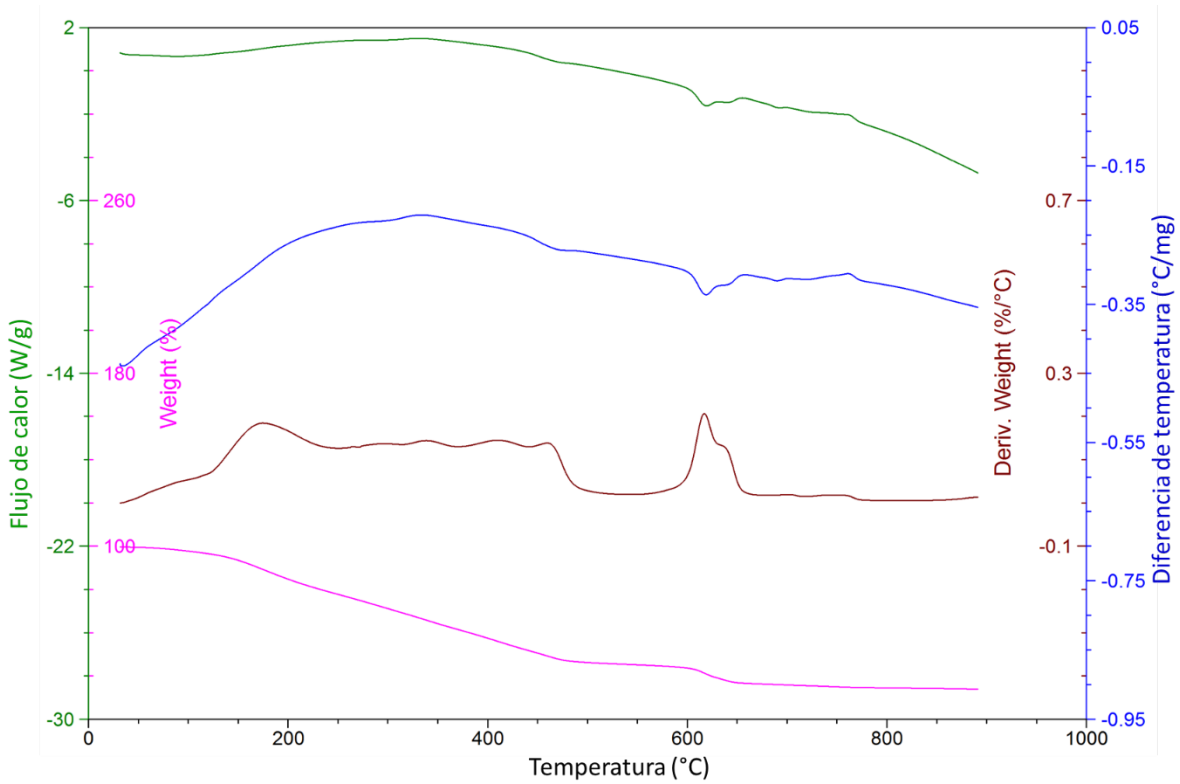


Figura A.10 TGA y DSC del material compuesto con 0.5 % de CNT

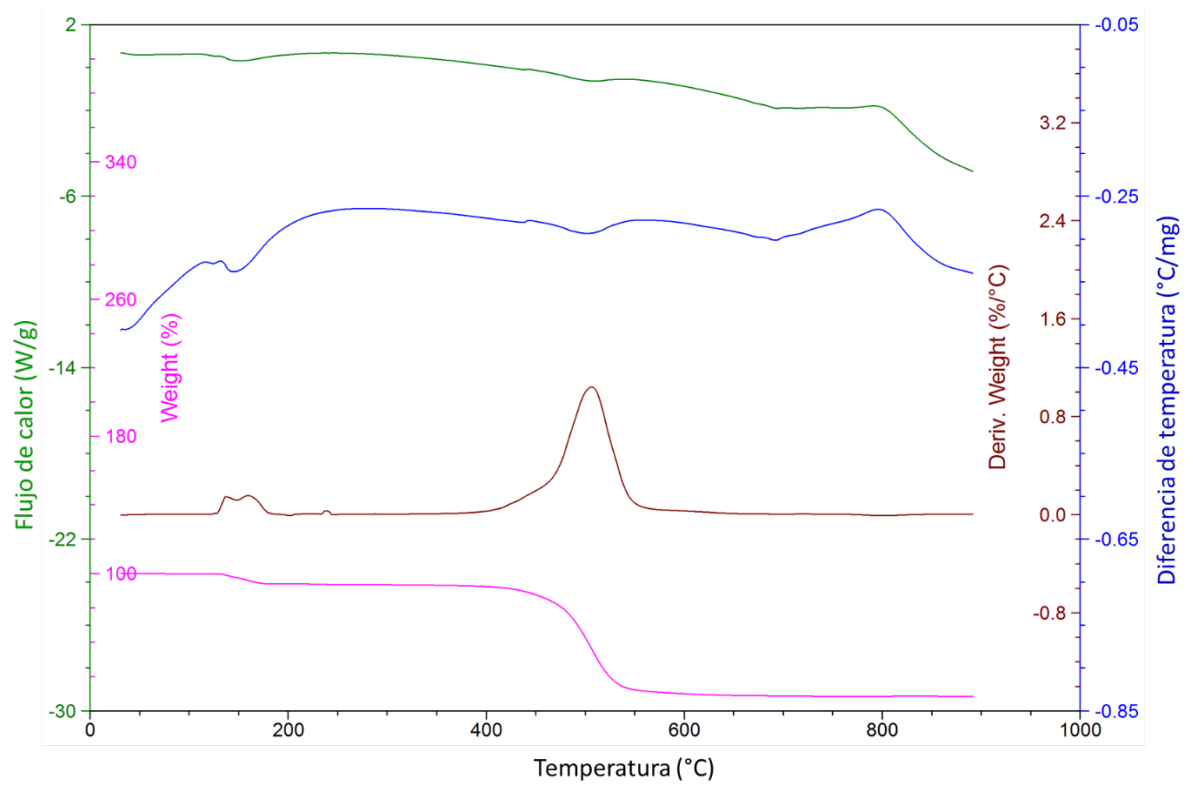


Figura A.11 TGA y DSC del material compuesto con 0.7 % de CNT

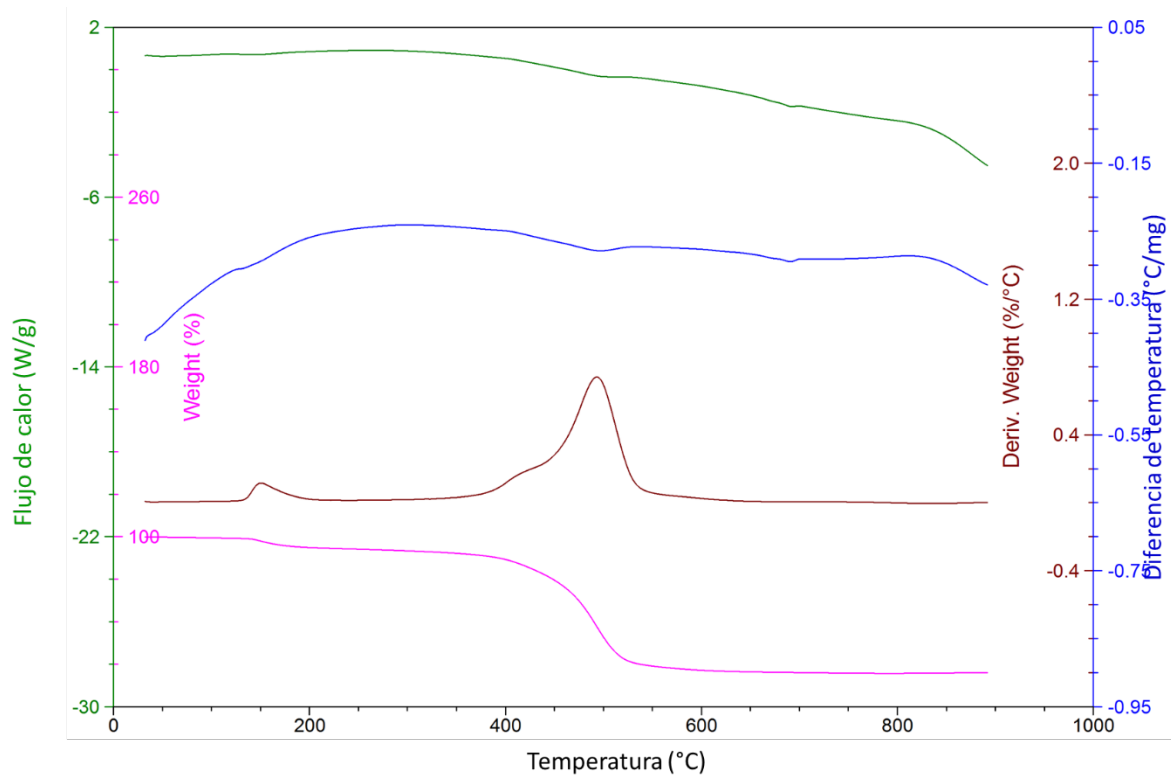


Figura A.12 TGA y DSC del material compuesto con 0.9 % de CNT