



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE
COLORANTES FERROCÉNICOS *PUSH-PULL* Y SUS ANÁLOGOS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. BYRON JOSÉ LÓPEZ MAYORGA

TUTORA: DRA. MA. DEL CARMEN V. ORTEGA ALFARO

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

Ciudad de México, Octubre, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Precursores Organometálicos – Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en los siguientes eventos:

- Segundo Congreso Nacional de Química, que se llevó a cabo en Antigua Guatemala, Guatemala, del 21 al 23 de octubre del 2015, con la exposición oral “Síntesis y propiedades de ferrocenil aza-estilbeno”. Autores: Byron López-Mayorga, César I. Sandoval-Chávez, José G. López-Cortés, M. Carmen Ortega-Alfaro.
- VI EuChEMS Chemistry congress, que se llevó a cabo en Sevilla, España, del 11 al 15 de septiembre del 2016, con el poster “Synthesis, characterization and cyclic voltammetry behavior of ferrocenyl *aza*-stilbenes as potential organic dye-sensitized solar cells”. Autores: Byron López-Mayorga, César I. Sandoval-Chávez, Víctor Ugalde-Saldívar, José G. López-Cortés, M. Carmen Ortega-Alfaro.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generó la siguiente publicación:

B. López-Mayorga, C.I. Sandoval-Chávez, P. Carreón-Castro, V.M. Ugalde-Saldívar, F. Cortés-Guzmán, J.G. López-Cortés y M. C. Ortega-Alfaro. “Ferrocene amphiphilic D- π -A dyes: synthesis, redox behavior and determination of band gaps”. *New J. Chem.* **2018**, 42, 6101.

Honorable Jurado

Presidente	Dr. Alfredo Vázquez Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Verónica García Montalvo	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Alejandro Cordero Vargas	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Fernando Ortega Jiménez	FES-Cuautitlán, UNAM

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**

Al Instituto de Ciencias Nucleares

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado en Ciencias Químicas (No. de becario: 273237).

A la DGAPA, por los fondos otorgados a través del proyecto PAPIIT **IN208117**: Diseño de precursores organometálicos push-pull con potenciales aplicaciones en optoelectrónica.

A la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por su constante asesoría, dedicación a este trabajo y su paciencia.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar y al Dr. Alejandro Cordero Vargas, por su valiosísima colaboración, asesoría y enseñanzas que me llevaron a la conclusión de este trabajo.

A los miembros del Honorable Jurado, por las aportaciones y sugerencias hechas a este trabajo.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano por sus consejos en la última etapa del doctorado.

Al Dr. César Ignacio Sandoval Chávez y Dr. José Guadalupe López Cortés, por su valiosa ayuda técnica y sugerencias para este trabajo.

A mis padres José Reynaldo López Jeréz y Milvia Lizeth Mayorga Posadas; a mis hermanos Francisco Anibal López Mayorga y David Reynaldo López Mayorga, por apoyarme en todo momento y por el amor incondicional.; a mi novia María José Morales Ventura, por todo su apoyo y cariño en esta última etapa; a la familia López Jeréz y Mayorga Posadas, por estar al tanto de mi siempre.

A mis compañeros y amigos de "batalla" en esta hermosa universidad; Alfredo Rosas Sánchez, Jenny Alejandra Balam Villarreal, Diego Alejandro Reséndiz Lara, Antonio Ramírez Gómez, Carlos Arturo Pulido Quintero, Vianney González, Frank Fritz Hochberger Roa, Ricardo Corona, David Gallardo, Alejandro Gutiérrez, Luis Alfonso Quintero, Alejandro Rivera, Salvador Cortés, Roberto Guerrero, Genaro Carmona, Jesús Valerio, Víctor Hugo Pino.

INDICE

Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Abreviaturas y símbolos.....	iii
Índice de compuestos sintetizados.....	v
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 Sistemas donador-aceptor (D- π -A).....	2
2.2 Sistemas Donador-Aceptor con Ferroceno.....	6
2.3 Brecha energética (GAP).....	8
2.4 Pigmentos sensibilizadores para celdas solares (DSSC).....	10
3. Planteamiento del problema.....	13
4. Hipótesis.....	14
5. Objetivos.....	15
6. Resultados y su análisis.....	16
6.1 Diseño estructural de compuestos <i>push-pull</i>	16
6.2 Comparación de la capacidad electroceptora de distintos fragmentos <i>N</i> -heterociclos en los sistemas ferrocénicos de tipo donador/aceptor.....	47
6.3 Modificación de la naturaleza del grupo donador en sistemas donador-aceptor.....	66
7. Conclusiones.....	78
8. Parte experimental.....	80
9. Resumen espectroscópico.....	85

RESUMEN

Durante el desarrollo de este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron una serie de compuestos de tipo *push-pull* ($D-\pi-A$), los cuales incluyeron diferentes motivos estructurales, con el propósito de estudiar y modular sus propiedades optoelectrónicas. En la arquitectura de estos sistemas se estudió primero la variación de la unidad aceptora, utilizando fragmentos heterociclos como quinolina y piridina, en sus formas neutras y catiónicas como fragmentos aceptores, conectados por una olefina al fragmento ferrocénico que tuvo la función de grupo donador. Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas convencionales y se estudió en detalle sus propiedades ópticas mediante espectrofotometría de UV-visible, realizando un estudio solvatocrómico en distintos disolventes. De igual manera, se estudió su comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica. La información obtenida a través de estas técnicas permitió llevar cabo la determinación de las brechas energéticas (*Band gap*), óptica y electroquímica, respectivamente. Los resultados obtenidos en esta sección muestran que el compuesto **4**, que contiene al ferroceno como grupo donador y un fragmento *N*-alquilquinolinio como grupo aceptor, reúne las mejores propiedades estructurales en aplicaciones de semiconductores con un $\text{Band gap}_{\text{opt}}=1.63 \text{ eV}$, y un $\text{Band gap}_{\text{elec}}= 1.1 \text{ eV}$.

Posteriormente, con el propósito de estudiar el efecto de la densidad electrónica en las propiedades ópticas de esta clase de compuestos, se modificó también la naturaleza del grupo donador, reemplazando al ferroceno por anillos heterociclos π -excesivos como *N*-metilpirrol, tiofeno y selenofeno, empleando como grupo aceptor un fragmento *N*-alquilquinolinio. Los resultados obtenidos de este cambio estructural indican que el compuesto *push-pull* que incluye al fragmento selenofeno, presenta las propiedades ópticas más interesantes, debidas a la presencia de una banda de absorción alrededor de 600 nm, que puede ser atribuida a una transición $n-\pi^*$, favorecida por el fragmento selenofeno. Este comportamiento permite obtener una brecha energética óptica cercana a 1.78 eV, lo que hace de este compuesto un precursor potencial para su posible aplicación en optoelectrónica.

Todos estos resultados experimentales fueron respaldados por cálculos computacionales DFT-TD, utilizando funcionales de la densidad ($\tau/\text{HCTHhyb}$) con una base 6-311G⁺⁺ y Lanl2dz (Fe y Se), los cuales permitieron asignar y corroborar la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas en la banda de menor energía y que tienen una fuerte componente HOMO-LUMO, permitiendo respaldar el modelo para determinar el $\text{Band gap}_{\text{opt}}$. Todos los compuestos muestran un comportamiento de transferencia de carga intramolecular (ITC) y la banda de menor energía tiene características de transferencia de carga metal-ligante MLCT.

Por el contrario, las bandas de absorción cercanas a la región del ultravioleta tienen una naturaleza mixta de tipo ILCT y MLCT.

ABSTRACT

In this work, a series of *push-pull* (*D- π -A*) ferrocenyl compounds was synthesized and characterized using conventional spectroscopic techniques. These compounds included different structural motifs, with the purpose of study and tuning their optoelectronic properties. The structural architecture of these systems incorporates different *N*-heterocyclic moieties in neutral and cationic forms acting like acceptor groups which are linked by an olefin to the ferrocenyl fragment functioning as a donor group. An optical and electrochemical studies were performed by means of UV-vis spectrophotometry and cyclic voltammetry, respectively. Using the information provided by these techniques, the band gaps were calculated, observing that compound **4**[Br] exhibits the minor band gaps; Band gap_{opt}=1.63 eV, Band gap_{elec}= 1.1 eV.

Likewise, with the purpose of study the effect of the electron density on the optical properties of this kind of compounds, the nature of donor fragment was modified, including different π -excessive heterocycles, like *N*-methylpyrrole (**9a**), thiophen (**9b**) and selenophene (**9c**), and incorporating in all cases a quinolinium moiety as the acceptor group. From this study, the selenophene derivative showed the most interesting properties, because of an unusual transition band around 600 nm attributed to n - π^* transition, similar to MLCT transition band observed in compound **9d**. This behavior allowed to obtain an optical band gap close to 1.78 eV. Therefore, this compound can be considered as a potential candidate for optoelectronic applications.

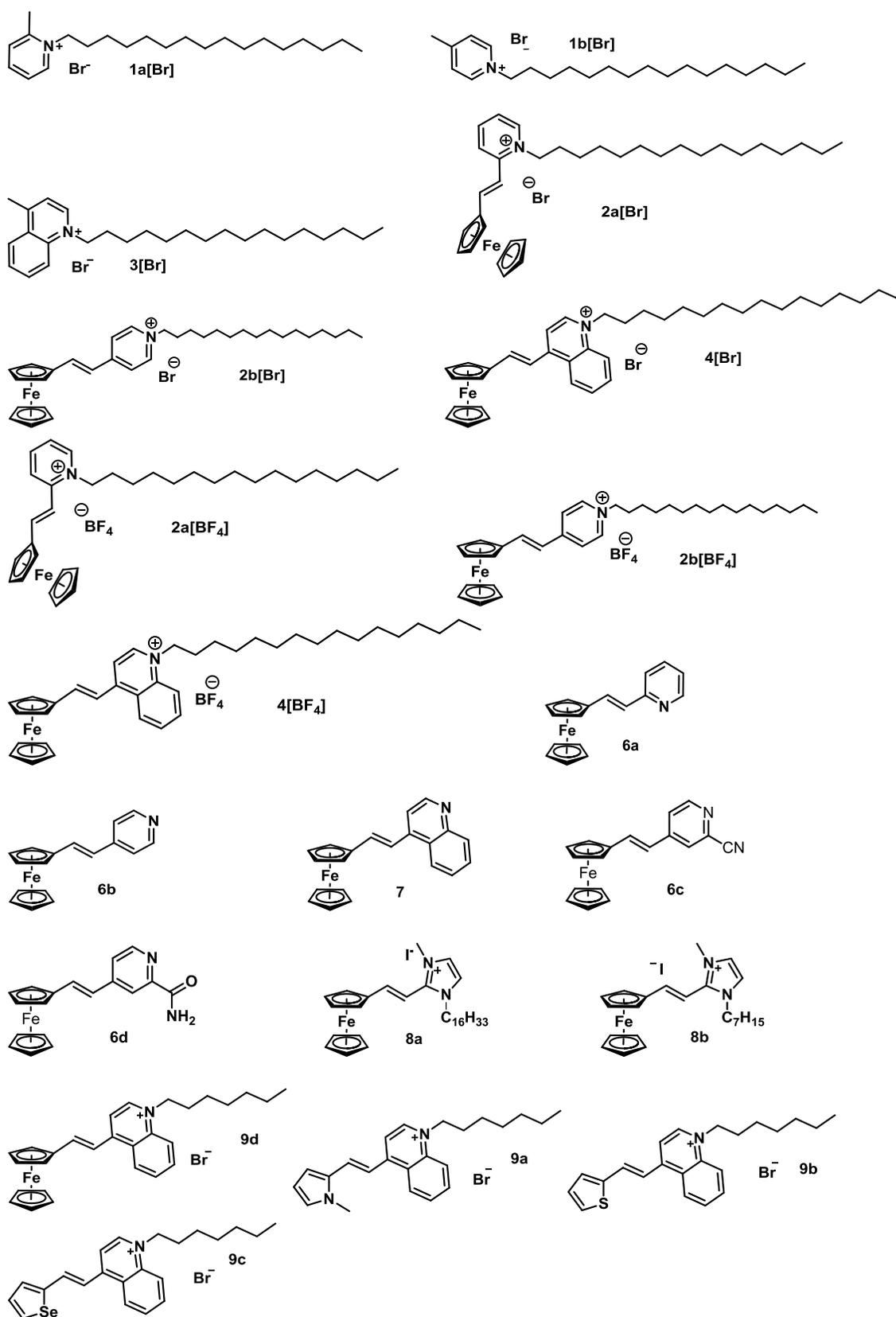
All of these results were supported by a computational DFT-TD study, using τ /HCTHhyb with a base of 6-311G⁺⁺ and Lanl2dz (Fe y Se). The results thus obtained allowed us to assign and identify the nature of the electronic transitions involved in the minor energy band displayed for these compounds, which exhibits a strong HOMO-LUMO component. This allows to support the model used to calculate the optical band gap of these series of push-pull compounds. Likewise, all compounds show an intramolecular charge transfer behavior (ICT), displaying in all cases that both ILCT and MLCT have a high influence of iron electronic density transfer towards the π -conjugated backbone.

Abreviaturas, acrónimos y símbolos

Å	Armstrong
ATR	Reflección Total Atenuada (Attenuated Total Reflection en inglés)
CCF	Cromatografía en capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Espectroscopia de correlación (Correlation Spectroscopy)
Cp	Ciclopentadienilo
δ	Desplazamiento químico
d	Señal doble
Δ	Delta (diferencia)
D-π-A	Donador-π-Aceptor
DART	Análisis directo en tiempo real (Direct Analysis in Real Time)
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad (Density Functional Theory)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
E ⁺	Electrófilo
E _{1/2}	Potencial de media onda
E _g	Energía de brecha
E _t	Factor empírico de energía de transición electrónica molar
Et	Etilo
eq	Equivalente
eV	Electrón volt
FAB ⁺	Bombardeo rápido de átomos (Fast Atom Bombardment)
Fc	Ferrocenilo
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
g	Gramo
h	Constante de Planck
h	Hora
Hz	Hertz
HOMO	Orbital Molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
ICT	Transferencia de carga interna (Internal Charge Transfer)
IE ⁺	Impacto electrónico
iPr	Isopropilo
IR	Espectroscopia de infrarrojo

<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K	Kelvin
kcal	Kilocalorías
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	Orbital Molecular más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
μ	Momento dipolar
m	Señal múltiple
M^+	Ion molecular
mm	Milímetro
Me	Metilo
MeOH	Metanol
MsCl	Cloruro de mesilo
min	Minutos
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
<i>n</i> Bu	Butilo
NEt ₃	Trietilamina
NLO	Non Linear Optics
nm	nanómetro
Nu	Nucléofilo
OFET	Transistor orgánico de efecto de campo (Organic Field Effect Transistor)
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (Organic Light Emitting Diode)
OM	Orbital Molecular
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
t	Señal triple
<i>t</i> -Bu	Terbutilo
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
ν	Número de onda (frecuencia)
VC	Voltamperometría cíclica
UV	Ultravioleta

LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



1. INTRODUCCIÓN

Los materiales orgánicos e híbridos (orgánicos/inorgánicos) formados por compuestos de tipo push-pull han constituido una tendencia de investigación en las últimas décadas. Sus características fisicoquímicas y estructurales los sitúan en el área de semiconductores y se han desarrollado numerosas aplicaciones en la fabricación de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs), generando dispositivos con una buena eficiencia.

Algunos de los retos a vencer en los materiales formados por esta clase de compuestos son la resistencia química y física, la capacidad de absorción de radiación electromagnética, las longitudes de onda a las que absorbe en la región del visible, las cuales estarán ligadas a una brecha energética particular.

En la actualidad, los dispositivos fabricados con materiales de este tipo han alcanzado eficiencias entre 8-12% aproximadamente. No obstante, uno de los principales problemas de los compuestos orgánicos empleados en estos dispositivos está relacionado con su poca estabilidad, por lo que el presente trabajo tiene como objetivo central, diseñar y entender el comportamiento de una serie de compuestos de tipo push-pull, esperando obtener compuestos robustos y estables, con una brecha energética apropiada, una buena captación del rango de radiación electromagnética y una alta absorción.

En este contexto, se utilizó al ferroceno como fragmento donador de densidad electrónica, en combinación con N-heterociclos iónicos y neutros como grupos electroaceptores. Asimismo, se incorporaron cadenas alifáticas largas y medianas para modular sus propiedades físicas. En una segunda serie de compuestos, se comparó la eficiencia del grupo electrodonador, empleando el grupo electroattractor que generó las mejores propiedades de brecha energética. Todos los compuestos sintetizados se evaluaron mediante estudios de voltamperometría cíclica, estudios ópticos y solvatocrómicos seguidos por espectrofotometría de UV-visible. Para la validación de los análisis de brecha energética y de la naturaleza de las transferencias electrónicas observadas en los compuestos sintetizados a lo largo de este trabajo, se realizaron cálculos computacionales DFT-TD.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la combinación del ferroceno como grupo electrodonador y el fragmento quinolinio como electroattractor generan un compuesto push-pull en donde se favorece una transferencia intramolecular de la densidad electrónica eficiente, alta absorción de la radiación electromagnética y una brecha energética relativamente baja para su uso como semiconductor y componente potencial de la capa activa de una celda fotovoltaica.

2. ANTECEDENTES

2.1 Sistemas donador-aceptor (D- π -A)

Un sistema donador-aceptor (D- π -A), o también llamado *push-pull*, está formado por un grupo funcional electro-donador en uno de los extremos, y uno electroaceptor en el extremo opuesto, conectados por un puente de electrones π que facilita la deslocalización electrónica a través de un sistema conjugado (Figura 1).

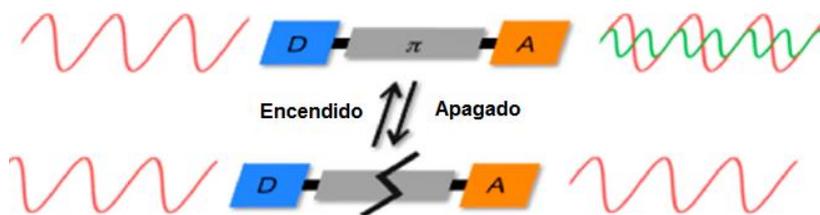


Figura 1 Interruptor donador-aceptor.¹

Las tendencias actuales y desde hace unas cuatro décadas en el área de materiales funcionales, se han centrado en el uso de una amplia variedad de compuestos orgánicos con sistemas deslocalizados de electrones π como precursores. Esto es debido a la relativa facilidad para modular y funcionalizar este tipo de moléculas, así como la posibilidad relativa para predecir sus propiedades electrónicas.²

Esta clase de compuestos presentan aplicaciones en optoelectrónica, como semiconductores, en celdas fotovoltaicas, en transistores de efecto de campo (OFET's), como componentes de diodos emisores de luz (OLED) y pigmentos sensibilizadores en celdas solares (DSSC). Todas estas aplicaciones son debidas a la polarización que presentan este tipo de compuestos, lo que favorece una eficiente transferencia de carga intramolecular (ICT) de los sistemas donador-aceptor. Una gran mayoría de los compuestos que exhiben estas propiedades de polarización y conjugación electrónica suelen ser cromóforos.³

Entre los grupos electro-donadores distintivos que se incluyen en la estructura de los compuestos *push-pull* se encuentran $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, o compuestos heterociclos aromáticos como pirrol o tiofeno, y grupos electro-aceptores típicos son $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, etc.⁴ En cuanto al arreglo estructural que guardan los sistemas *push-pull*, el sistema D- π -A lineal, suele ser el más utilizado cuando se requiere que las transiciones electrónicas sean menos energéticas, pero cabe mencionar que no es el único, también están los D- π -A- π -D, A-

¹Castet, F., Rodríguez, V., Pozzo, J., Ducasse, L., Plaquet, A., Champagne, B. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2656.

²Bures, F., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 58826.

³Mishra, A; Fischer, M. K. R.; Buerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.

⁴Kulhánek, J., Bures, F., Pytela, O., Mikysek, T., Ludvík, J., Ruzicka, A., *Dyes Pigm.*, **2010**, *85*, 57.

π -D- π -A de naturaleza cuadrupolar y ((D- π)₃-A, (A- π)₃-D) que son del tipo octupolar/tripodal⁵ (Figura 2), los cuales tienen aplicaciones en óptica no lineal (NLO).

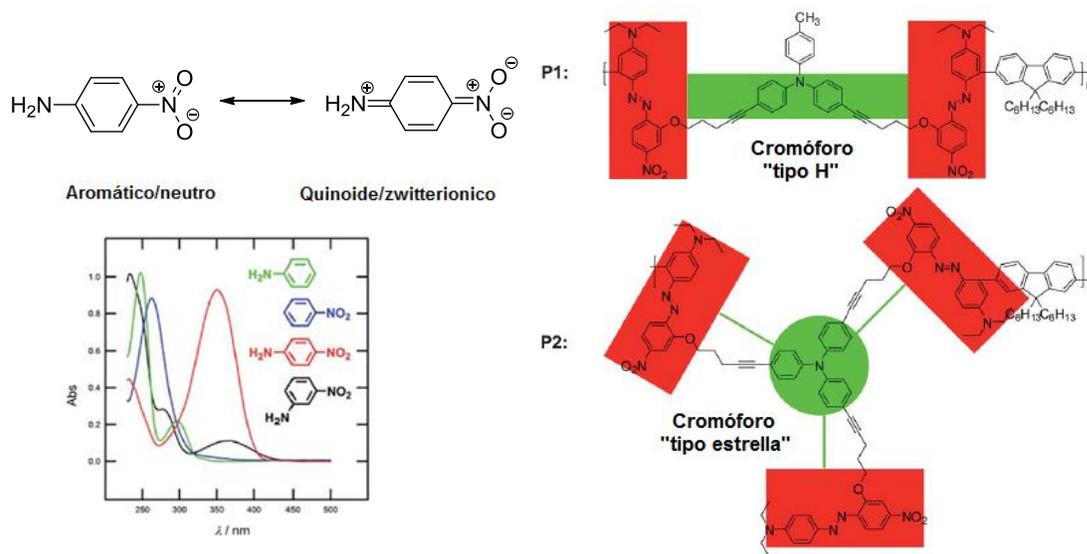


Figura 2. Sistemas *push-pull*, lineal, "tipo H" (cuadrupolar) y "tipo estrella" (octupolar).

En los últimos años se han desarrollado compuestos D- π -A con fragmentos que son potentes donadores y aceptores en los extremos, los cuales presentan una potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Se ha observado que estos compuestos son capaces de generar frecuencias en el orden de los terahertz y que podrían servir para el procesamiento de datos y en telecomunicaciones. Un ejemplo representativo es el caso del 4-(*N,N*-dimetilamino)-4'-nitroestilbeno (DANS) (Figura 3), el cual es uno de los más estudiados.^{6,7}

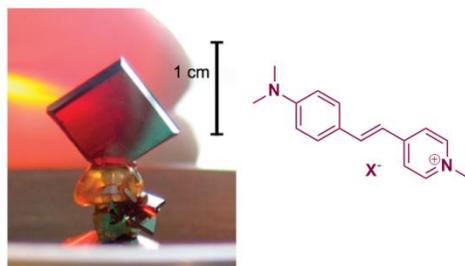


Figura 3. Cristales de DANS, un compuesto orgánico D- π -A.

⁵ a) Wu, W. ; Wang,C. ; Zhong. ; Ye, C. ; Qiu, G. ; Qin, J. ; Li, Z. *Polym. Chem.*, **2013**. 4, 378., b) Ramírez, M.A. ; Cuadro, A.M.; Alvarez-Builla, J.; Castaño, O. ; Andrés, J.L. ; Mendicuti, F. ; Clays, K. ; Asselberghs, I.; Vaquero, J.J. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**. 10, 1659.

⁶ a) Matsukawa, T.; Mineno, Y.; Odani, T.; Okada, S.; Taniuchi, T.; Nakanishi, H. *J. Cryst. Growth*. **2007**. 299, 344., b) Yang, Z.; Aravazhi, S.; Schneider, A.; Seiler, P.; Jazbinsek, M.; Gunter, P. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**. 15, 1072.

⁷ Ruíz, B.; Jazbinsek, M.; Gunter, P. *Cryst. Growth Des.*, **2008**. 8, 4173.

Dentro de los sistemas donador-aceptor, típicamente se tiene como mediador del flujo electrónico a un puente de electrones π , y estos pueden ser de distinta naturaleza. Entre los conectores frecuentemente utilizados se encuentran; olefinas, alquinos, iminas, diazenos, fenilos, y otros grupos heterociclos aromáticos, los cuales suelen ser eficientes dependiendo de la aplicación buscada. Por ejemplo, para semiconductores las olefinas son buenas y para óptica no lineal (ONL), los heterociclos aromáticos y los polienos son muy efectivos.⁸

Hasta hace unas décadas, los mejores grupos electro-aceptores descritos habían sido los grupos nitro; sin embargo, estos han sido desplazados por sales de tipo *N*-heterociclo aromáticos, como los grupos piridinio, benzotiazolio, quinolinio (Figura 4), entre otros, debido a que favorecen una mayor polarizabilidad electrónica en el sistema, haciendo más efectiva la transferencia de electrones.⁹ En el caso de los grupos electro-donadores, los grupos *N,N*-dialquilamino son los mejores por excelencia.¹⁰

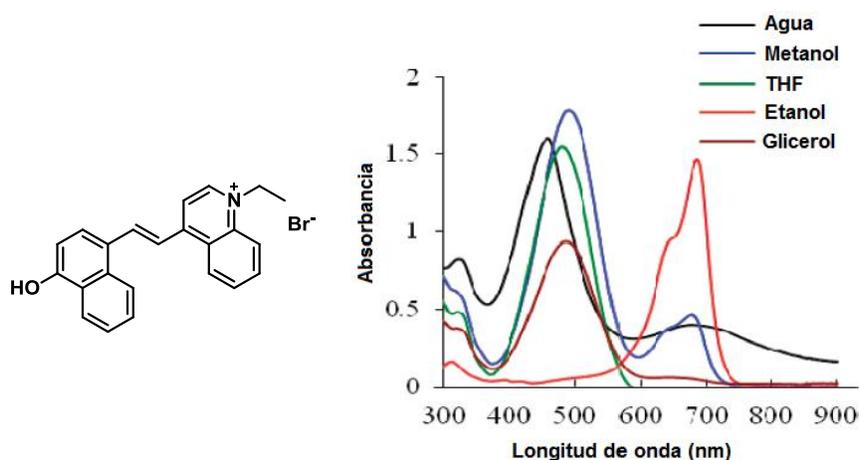


Figura 4. Ejemplo de sistema donador-aceptor con un fragmento quinolinio como grupo electro-aceptor.

Las ventajas del uso de grupos heterocíclicos aromáticos con características donadoras o aceptoras, es que muchos de ellos tienen una buena robustez química y térmica; son polarizables, tienen una buena estabilidad conformacional y propiedades quelantes. Su

⁸ a) Marder, S. R.; Cheng, L.T.; y Tiemann, B. G. *J. Chem. Commun.*, **1992**, 672.; b) Moran, A. M.; Blanchard-Desce, M.; Kelly, A. M. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 358,320.; b) Garín, J.; Orduna, J.; Rupérez, J. I.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Sánchez, C.; Martín, N.; Segura, J. L.; Gonzáles, M. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3577.

⁹ El Ouazzani, H.; Dabos-Seignon, S.; Gindre, D.; Iliopoulos, K.; Todorova, M.; Bakalska, R.; Penchev, P.; Sotirov, S.; Kolev, T.; Serbezov, V.; Arbaoui, A.; Bakasse, M.; Sahraoui, B. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 7144.

¹⁰ Quist, F.; Van de Velde, C. M. L.; Didier, D.; Teshome, A.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Sergeev, S. *Dyes Pigm.*, **2009**, 81, 203.

síntesis y modificaciones estructurales son relativamente simples; además muchos de ellos presentan propiedades biológicas.¹¹

También hay que mencionar que los fragmentos de naturaleza organometálica y los complejos metálicos, son compuestos que siguen desarrollándose dentro de la química de materiales. Los compuestos organometálicos presentan una gran variedad de estructuras moleculares con buena estabilidad y una diversidad de propiedades electrónicas. Para este propósito se han utilizado varias combinaciones en las que se utilizan carbenos tipo Fischer, complejos de rutenio y metallocenos, por mencionar algunos (Figura 5).¹²

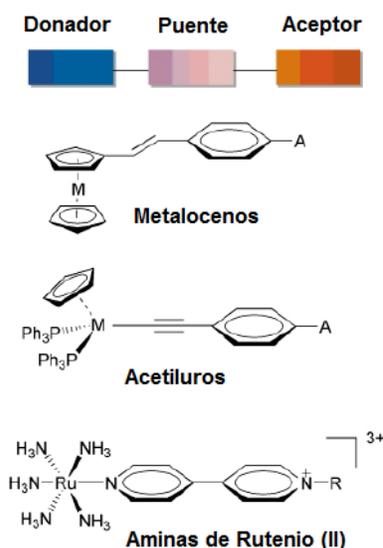


Figura 5. Fragmentos organometálicos y complejos metálicos usados en sistemas D- π -A.

Otra de las ventajas del uso de fragmentos coordinados a metales de transición, es la posibilidad de observar transiciones electrónicas desde orbitales d o de mayor nivel, en las que se facilita la polarización del sistema, lo que da lugar a bandas de absorción asociadas a fenómenos de transferencia de carga intramolecular (ICT por sus siglas en inglés). Estas transiciones son menos energéticas en comparación con las observadas en compuestos con estructuras que son completamente orgánicas.¹³

¹¹ *Handbook of thiophene-based materials, applications inorganic electronics and photonics*, ed. Perepichka, I. F. y Perepichka, D. F., Wiley, Chicester, **2009**, vol. 1 y 2.

¹² Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 355.

¹³ a) Coe, B.J.; Fielden, J.; Foxon, S.P.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Cleuvenbergen, S.V.; Brunschwig, B.S. *Organometallics* **2011**, *30*, 5731., b) Coe, B.J.; Docherty, R.J.; Foxon, S.P.; Harper, E.C.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Clays, K.; Franz, E.; Brunschwig, B.S. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6880., c) Kato, S.I.; Kivala, M.; Schweizer, W.B.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.P.; Diederich, F. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8687.

2.2 Sistemas Donador-Aceptor con Ferroceno:

La aparición del ferroceno como fragmento de naturaleza organometálica, abrió la ventana a varias aplicaciones en distintas áreas, en su mayoría en dispositivos ópticos, redox, sensores químicos, en la síntesis enantioselectiva, catálisis asimétrica, entre otras. El ferroceno como fragmento presenta una rigidez estructural adecuada, un comportamiento electroquímico reversible y conocido (Figura 6). Su funcionalización es relativamente “fácil”, lo cual permite modular sus propiedades electrónicas y/o estéricas, etc.^{14,15}

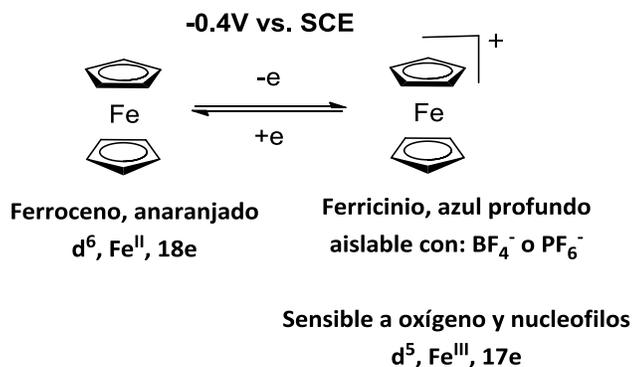


Figura 6. Equilibrio redox del ferroceno.

Cuando el ferroceno se incorpora como componente de sistemas donador-aceptor, se ha observado su buena capacidad dativa; aporta robustez a las moléculas, proporciona una buena transferencia de carga electrónica (ICT). Además, es fácil de caracterizar espectroscópicamente y de estudiar sus propiedades por técnicas electroquímicas.

En los sistemas donador-aceptor, se ha propuesto que los sistemas con ferroceno forman una estructura resonante tipo fulveno en la que se puede deslocalizar la carga sobre el anillo ciclooctadienilo sustituido en sistemas D- π -A (Figura 7).¹⁶

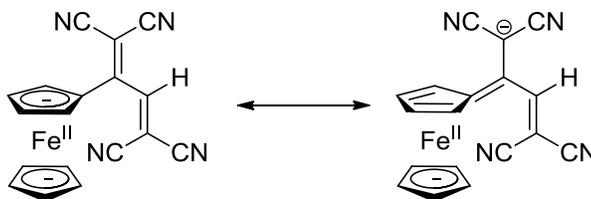


Figura 7. Estructura tipo fulveno en un sistema D- π -A con ferroceno.¹⁷

¹⁴ Astruc, D. *Eur. J. Inor. Chem.* **2017**, 6, 29.

¹⁵ Dai, L.X.; Tu, T.; You, S.L.; Deng, W. P.; Hou, X.L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 659.

¹⁶ Frantz, R.; Durand, J.O.; Lanneau, G.F. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1867.

¹⁷ Mochida, T.; Yamazaki, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3559.

Entre los ejemplos donador-aceptor que incluyen al ferroceno y que incorporan grupos electro-aceptores bastantes fuertes, se encuentran los compuestos sintetizados por el grupo de Perry con propiedades de óptica no lineal (ONL), que fueron determinadas por la técnica EFISH.¹⁸ Asimismo, podemos encontrar compuestos ferrocénicos y *N*-heterociclos del tipo viológenos con aplicaciones electrocrómicas, donde al variar los potenciales de voltaje, se pueden obtener distintas longitudes de onda en la apariencia de los materiales, siendo durable a los diez mil ciclos de voltaje (Figura 8).¹⁹

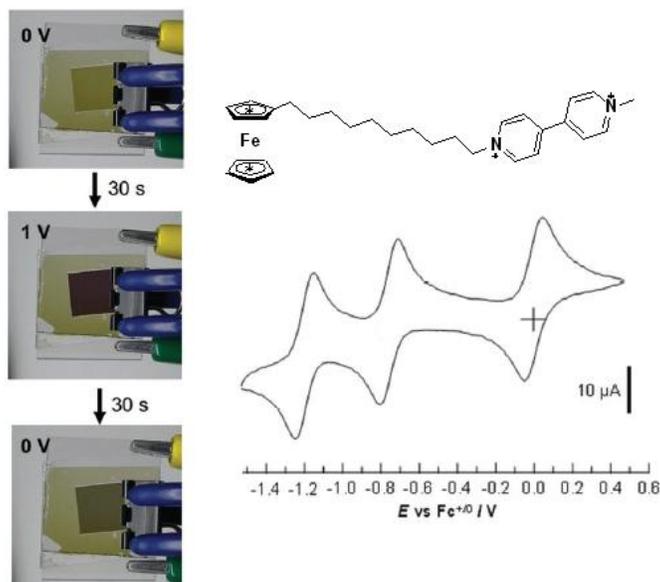


Figura 8. Derivados ferrocénicos con el fragmento viológeno de Murakami.²⁰

Por otro lado, Buckley y colaboradores desarrollaron la síntesis de compuestos ferrocénicos que incluyen fragmentos quirales de tipo helicoidal con interesantes propiedades de óptica no lineal (Figura 9).²¹

¹⁸ Alain, V.; Forth, A.; Barzoukasb, M.; Chenc, C.T.; Blanchard-Descea, M.; Marder, S.R.; Perry, J.W. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *242*, 43.

¹⁹ Tahara, H.; Baba, R.; Iwanaga, K.; Sagara, T.; Murakami, H. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 2455.

²⁰ Tahara, H.; Baba, R.; Iwanaga, K.; Sagara, T.; Murakami, H. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 2455.

²¹ Buckley, L.E.R.; Coe, B.J.; Rusanova, D.; Sánchez, S.; Jirásek, M.; Joshi, V.D.; Vávra, J.; Khobragade, D.; Pospíšil, L.; Ramešová, S.; Císařová, I.; Šaman, D.; Pohl, R.; Clays, K.; Van Steerteeghem, N.; Brunshwig, B.S.; Teplý, F. *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 1052.

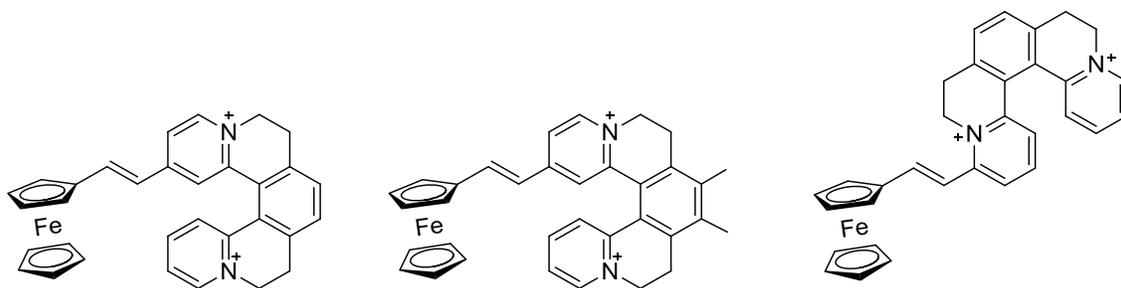


Figura 9. Derivados ferrocénicos con el sistema D- π -A de Buckley²².

No obstante, la gran variedad de compuestos ferrocénicos de tipo *push-pull*, la mayoría de los trabajos se enfocan al estudio de sus propiedades de óptica no lineal (ONL), y poco se ha explorado el estudio de sus propiedades como semiconductores y su posible uso como pigmentos sensibilizadores en celdas solares, de ahí el interés de realizar un estudio enfocado a la determinación de los valores de brecha energética, empleando diferentes técnicas espectroscópicas.

2.3 Brecha energética (GAP):

La brecha energética es la diferencia energética que existe a lo largo de las densidades de los estados, entre la banda de conducción y la banda de valencia en un material inorgánico. Aunque esta definición se acota solo a compuestos inorgánicos, desde hace varias décadas se ha realizado una extrapolación de este concepto a compuestos orgánicos, asociando esta diferencia de energía a la separación entre los orbitales frontera de una molécula, es decir tomando en cuenta el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) y orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).²³

Cuando la transición electrónica es directa en el GAP, se dice que es un semiconductor directo, y el proceso de recombinación electrón-hueco es favorable. Si la transición electrónica es indirecta en el GAP, el semiconductor es indirecto y la recombinación ya no es favorable y lo que se genera es un fonón (Figura 10).²⁴

²²Buckley, L.E.R.; Coe, B.J.; Rusanova, D.; Sánchez, S.; Jirásek, M.; Joshi, V.D.; Vávra, J.; Khobragade, D.; Pospíšil, L.; Ramešová, S.; Císařová, I.; Šaman, D.; Pohl, R.; Clays, K.; Van Steerteghem, N.; Brunshwig, B.S.; Teplý, F. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 1052.

²³Bundgaard, E., y Krebs, F.C., *Low Band Gap Polymer Materials for Organic Solar Cells*, **2007**. 91, 954.

²⁴Geniet, F.; Leon, J. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 134102.

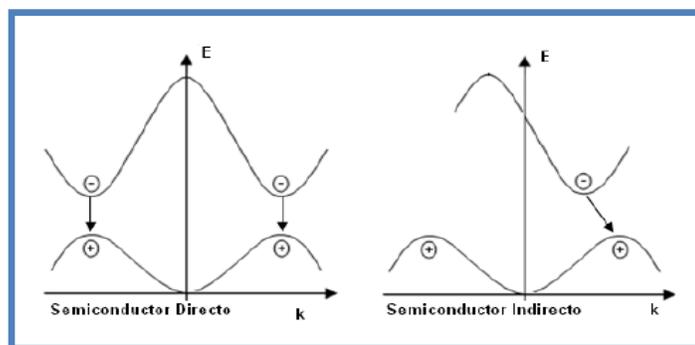


Figura 10. Brechas energéticas del tipo directo e indirecto.

Entre las aplicaciones de los compuestos orgánicos de tipo donador-aceptor, se puede mencionar su uso en celdas fotovoltaicas y diodos emisores de luz (OLED's, Figura 11). Esto se debe a la relativa facilidad con la que se puede llevar a cabo la modulación de las brechas energéticas entre HOMO y LUMO, permitiendo una mayor compatibilidad con los típicos materiales para el desarrollo de este tipo de dispositivos.²⁵

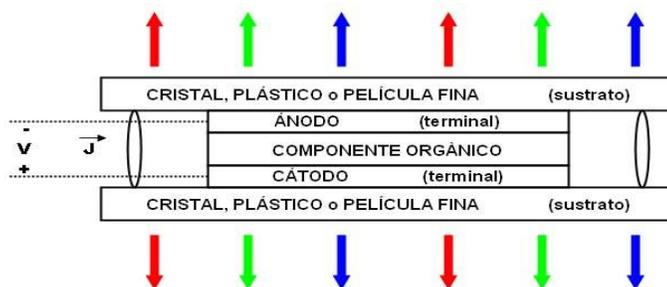


Figura 11. Componentes básicos de un OLED

Los métodos más comunes para determinar la brecha energética en un compuesto orgánico son: el análisis del espectro de absorción electrónica UV-visible, tanto en disolución como en estado sólido, la voltamperometría cíclica, una combinación de las dos técnicas anteriores²⁶ y por aproximaciones en química computacional.²⁷

En el caso de la espectroscopia UV-visible, se hace un estudio solvatocrómico, para determinar el comportamiento del sistema en estudio. El inicio de la absorción menos energética se puede asociar a la energía mínima para pasar un electrón del HOMO al LUMO. Este valor puede variar ligeramente entre los distintos disolventes, pero si el cambio es bastante grande, podría deberse a interacciones con el disolvente y/o a agregados moleculares entre las mismas estructuras. Una vez obtenido el inicio (*onset*) de la transición

²⁵Dini, D. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1933.

²⁶ Sworakowski, J.; Lipinski, J.; Janus, K. *Org. Electron.* **2016**, *33*, 300.

²⁷ Liu, X.; Sun, Y.; Hsu, B.B.Y.; Lorbach, A.; Qi, L.; Heeger, A.J.; Bazan, G.C., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5697.

menos energética, se puede asociar la longitud de onda con la energía por medio de la ecuación: $E = h\nu$ (Ecuación 1).²⁸

Otra forma de calcular el GAP, es por medio de la técnica de voltamperometría cíclica, que es uno de los métodos más utilizados para estimar brechas energéticas, observando el proceso de oxidación y de reducción para los sistemas sujetos de estudio, donde se atribuyen los parámetros de potencial de ionización y afinidad electrónica respectivamente, asociando esto al proceso de pasar electrones del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).²⁹ Esta aproximación se puede hacer utilizando las siguientes ecuaciones:

$$E(\text{HOMO}) = -e [E_{\text{ox}_{\text{onset}}} + 4.4], \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$E(\text{LUMO}) = -e [E_{\text{red}_{\text{onset}}} + 4.4] \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$E_g = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde $E_{\text{ox}_{\text{onset}}}$ es el inicio del potencial de oxidación del sistema, $E_{\text{red}_{\text{onset}}}$, es el inicio del potencial de reducción del sistema, la constante 4.4 es debida a la referencia interna del ferroceno en el vacío y E_g es la brecha energética del sistema.

Por último, están los cálculos computacionales, donde el nivel de teoría más utilizado es el de los funcionales de la densidad (DFT), que ha sido un formalismo para entender y predecir propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas, entre otras, para sistemas con potenciales aplicaciones en la ciencia de los materiales.³⁰

2.4 Celdas Solares con pigmentos sensibilizadores (DSSC):

La generación de energía es uno de los retos más importantes en la actualidad, y las celdas solares orgánicas aparecen como una prometedora respuesta desde el punto de vista costo-eficiencia. En este contexto, las celdas solares con pigmentos sensibilizadores han sido el foco de atención en los últimos años. Muchos de estos pigmentos son de naturaleza organometálica (Figura 12), como es el caso de los complejos con rutenio y estructuras tipo porfirina que presentan una relativa mayor eficiencia.^{31, 32} Estos sistemas orgánicos suelen utilizarse como pigmentos sensibilizadores (DSSC) para asegurar una mayor captación de la radiación solar (Figura 13), lo que permite aumentar la eficiencia de los dispositivos. En la actualidad, se han alcanzado eficiencias del orden del 10-15% para dispositivos DSSC, la

²⁸ Teimuri-Mofrad, R.; Rahimpour, K.; Ghadari, R. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *811*, 14.

²⁹ Leonat, L.; Sbacea, G.; Branzoi, I.V.; *U.P.B. Sci. Bull.*, **2013**, *75*, 1454.

³⁰ Morales-García, A.; Valero, R.; Illas, F. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 18862.

³¹ Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B.F.E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, K.; Gratzel, M. *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 242.

³² Aghazada, S.; Gao, P.; Yella, A.; Marotta, G.; Moehl, T.; Teuscher, J.; Moser, J.E.; De Angelis, F.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M.K. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6653.

cuales suelen ser relativamente bajas comparadas con los valores alcanzados en celdas solares inorgánicas.

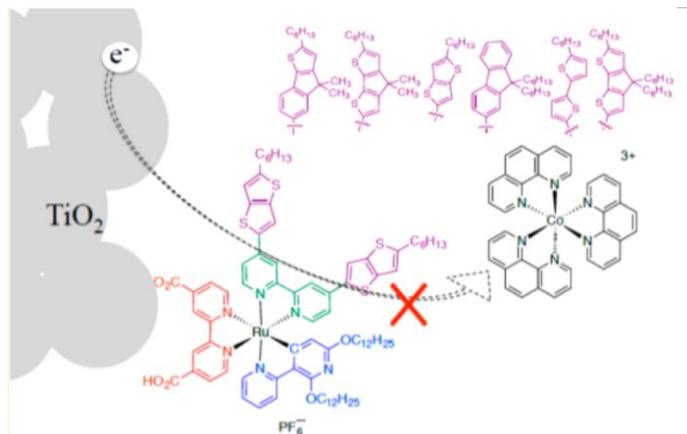


Figura 12. Estructura de un pigmento sensibilizador de Gratzel.

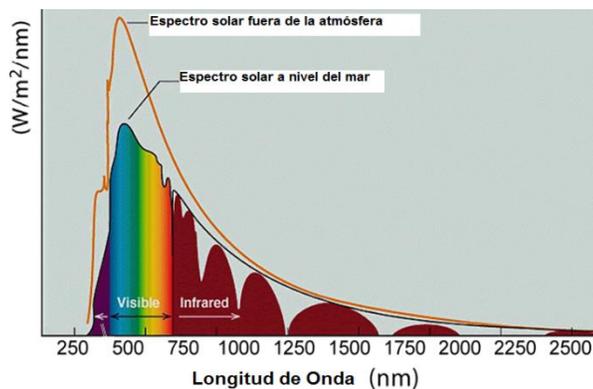


Figura 13. Espectro de radiación solar.³³

En el caso de las celdas solares orgánicas, se suele utilizar un ánodo que sea transparente a la radiación electromagnética solar (Figura 13), un cátodo que suele ser de aluminio y como donador electrónico se suelen utilizar polímeros derivados de heterociclos aromáticos y como aceptor electrónico, fullerenos funcionalizados. Esta arquitectura favorece movilidad de la densidad electrónica y la elección del donador y el aceptor se hace tratando de favorecer la mejor compatibilidad en sus brechas energéticas (Figura 14 y 15).³⁴

De este modo, conociendo la potencial aplicación de los DSSC en celdas solares, se considera la forma de llevar a cabo esa aplicación, evaluando el comportamiento del pigmento en

³³Tao, M. "Physics of Solar Cells," in *Terawatt Solar Photovoltaics: Roadblocks and Opportunities*, ed. Meng Tao (London: Springer London), **2014**.

³⁴Troshin, P. A.; Lyubovskaya, R. N.; Razumov, V. F. *Nanotechnol. Russ.* **2008**, *3*, 242.

forma de depósitos sobre distintos sustratos (ánodos y cátodos) y utilizando diferentes técnicas de deposición.

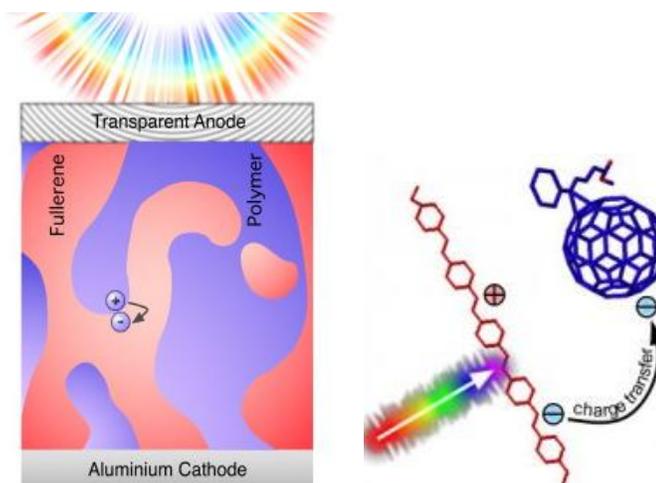


Figura 14. Celda solar típica utilizando donadores y aceptores electrónicos orgánicos.

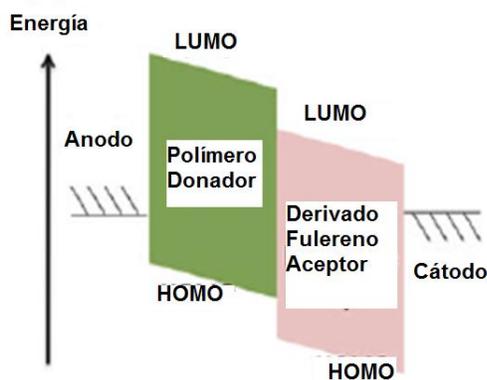


Figura 15. Celda solar orgánica en niveles energéticos HOMO-LUMO.

Otra de las alternativas en el diseño de celdas solares involucra el uso de materiales como las perovskitas que se pueden obtener a partir de haluros de plomo en combinación con sales de amonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), este tipo de materiales funcionan en combinación con otras sustancias como una capa transportadora de electrones. En la fabricación de este tipo dispositivos suelen utilizarse capas mesoporosas de titanio, un óxido conductor transparente y un metal opaco. Este arreglo permite la generación de fotoelectrones y huecos, creando una corriente eléctrica (Figura 16).³⁵ Sin embargo, poseen ciertas desventajas como el uso de sales de

³⁵ Nazeeruddin, M. K., *Nature* **2016**, 538, 463.

plomo que suelen ser muy solubles en agua,³⁶ no obstante las eficiencias obtenidas en recientes investigaciones cercanas al 17%,³⁷ han fomentado el constante esfuerzo para generar nuevas alternativas empleando este tipo de materiales.

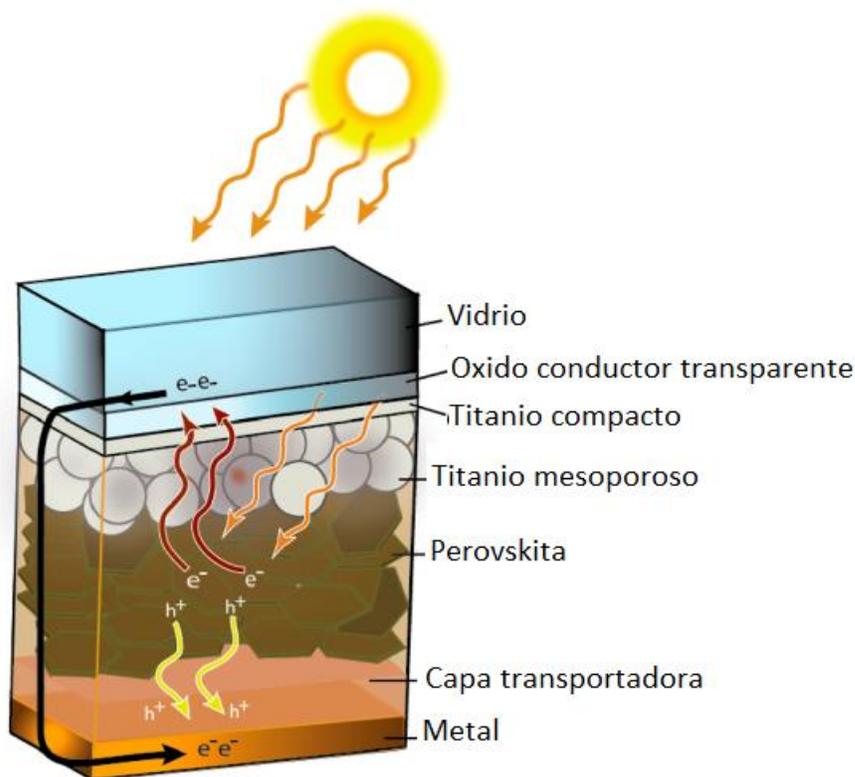


Figura 16. Esquema general de una Celda solar de perovskita.

³⁶ Ito, S., *APL Mater.* **2016**, *4*, 091504.

³⁷ Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Bush, K. A.; Prasanna, R.; Green, T.; Wang, J. T. W.; McMeekin, D. P.; Volonakis, G.; Milot, R. L.; May, Palmstrom, A.; Slotcavage, D.J.; Belisle, R.A.; Patel, J.B.; Parrott, E.S.; Sutton, R.J.; Ma, W.; Moghadam, F.; Conings, B.; Babayigit, B.; Boyen, H.G.; Bent, S.; Giustino, F.; Herz, L. M.; Johnston, M. B.; McGehee, M. D.; Snaith, H.J., *Science*, **2016**, *354*, 861.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a las bajas eficiencias energéticas de las celdas fotovoltaicas actuales, es imperativo el desarrollo y estudio de nuevos sistemas moleculares que pudieran funcionar como precursores en potenciales aplicaciones de conversión de energía solar en energía química, para el mejoramiento de tecnología, reduciendo costos de producción con respecto a la eficiencia, con la ventaja adicional de impactar en una mejora del medio ambiente.

El transporte de electrones eficiente es un paso determinante en los nuevos sistemas que se investiguen, ya que es uno de los parámetros más importantes para aplicaciones en electrónica y fotónica. Los sistemas donador-aceptor han demostrado ser buenos candidatos para ser implementados en las aplicaciones antes mencionadas. En este contexto, el diseño de sistemas donador-aceptor que incluyan al ferroceno como grupo electrodonador, hacen de este fragmento organometálico un elemento atractivo por sus características fisicoquímicas, pues los procesos de transferencia de carga de metal al ligante suelen tener valores energéticos relativamente bajos y favorables.

Asimismo, la incorporación de fragmentos *N*-heterociclos, como grupos electroaceptores fuertes, favorece los procesos de transferencia electrónica en un sistema donador-aceptor. Adicionalmente, estos compuestos son buenos bloques constructores que favorecen interacciones intermoleculares.

Los sistemas donador-aceptor con este tipo de fragmentos aún no han sido explorados a profundidad para su uso como pigmentos semiconductores, y tienen la versatilidad de ser procesados por diversas técnicas de depósito sobre distintos sustratos. De igual manera, mediante cambios estructurales en la arquitectura de estos compuestos sería posible modular las brechas energéticas, lo que su vez permitiría modificar la eficiencia en los procesos de transferencia electrónica.

Teniendo en conocimiento lo anteriormente mencionado, se propone la utilización del grupo ferroceno como fragmento electrodonador, y grupos *N*-heterociclos catiónicos sustituidos como grupos electroattractores, como una alternativa de pigmentos sensibilizadores para su potencial uso en celdas fotovoltaicas. Se llevará a cabo un estudio espectroscópico mediante técnicas de absorción electrónica UV-visible y electroquímica que permita realizar una estimación de los valores de brecha energética y se corroborarán las mediciones experimentales, mediante cálculos computacionales empleando funcionales de la densidad.

4. HIPOTESIS

Si se diseña una estrategia de síntesis apropiada en donde sea posible variar la habilidad donadora y aceptora de un sistema A- π -D, se tendrá un mejor entendimiento de las características estructurales que permitan la obtención de un sistema *push-pull* con propiedades fisicoquímicas adecuadas, que favorezcan una transferencia de carga intramolecular eficiente y con un valor de brecha energética bajo, dentro del rango de los semiconductores, lo cual abriría las posibilidades de aplicarlos potencialmente en dispositivos optoelectrónicos.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General:

- Diseñar y desarrollar estrategias sintéticas que nos permitan obtener compuestos con diferentes entidades estructurales, utilizando ferroceno, heterociclos y sales de *N*-heterociclos aromáticos.
- Estudiar el comportamiento donador-aceptor de los compuestos, y determinar sus brechas energéticas.

5.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar una familia de compuestos que incluyan en su estructura como grupo electrodonador al ferroceno y como grupo electroattractor diversos *N*-heterociclos aromáticos en su forma neutra y/o catiónica, conectados por un doble enlace (Figura 17).

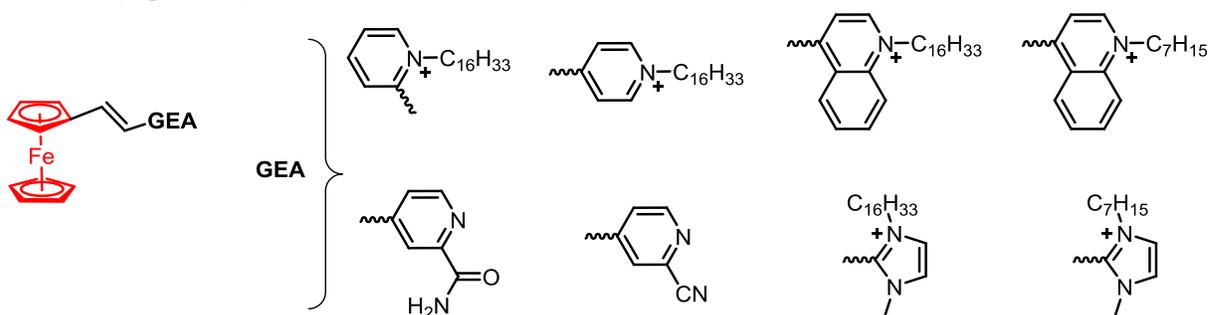


Figura 17. Diseño general de una estructura tipo *push-pull*, con ferroceno y distintos grupos electroaceptores (GEA).

- Estudiar el comportamiento óptico en disolución de los compuestos tipo donador-aceptor a través de estudios de solvatocromismo por espectroscopia UV-visible.
- Determinar experimentalmente el comportamiento de óxido-reducción y los valores de energía de la brecha energética, por medio de voltamperometría cíclica y espectroscopia UV-visible de los sistemas de estudio.
- Llevar a cabo cálculos computacionales empleando un estudio *DFT* y *DFT-TD* de los compuestos obtenidos para determinar los valores de energía de los orbitales frontera, con el propósito de estimar el valor de brecha energética (*Band gap*).
- Sintetizar compuestos conteniendo distintos fragmentos electrodonadores con características electrónicas similares al ferroceno, en combinación con diferentes *aza*-heterociclos (Figura 18).

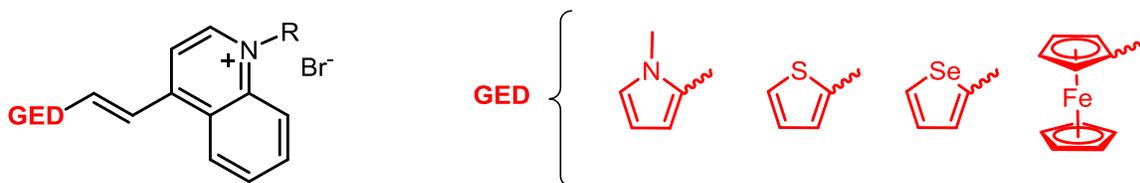


Figura 18. Diseño general de una estructura tipo *push-pull*, con diferentes grupos electrodonadores (GED).

- Determinar las propiedades ópticas de los nuevos sistemas *push-pull* mediante estudios de solvatocromismo y cálculos computacionales, y comparar el comportamiento con los sistemas anteriores, esto con el propósito de encontrar la mejor combinación estructural que permita obtener un sistema *push-pull* con un valor de brecha energética menor a 2 eV.

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Diseño estructural de compuestos *push-pull*

Para el diseño de los sistemas donador-aceptor, se utilizó fragmento ferroceno como grupo electrodonador y un grupo *N*-heterociclo en su forma de catión con una cadena alquílica como sustituyente, conectados por un espaciador π de olefina (Figura 19).

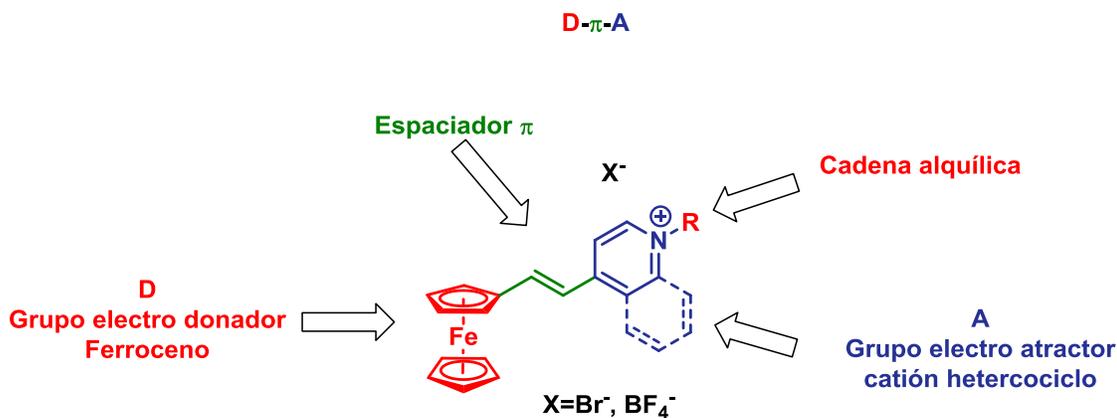
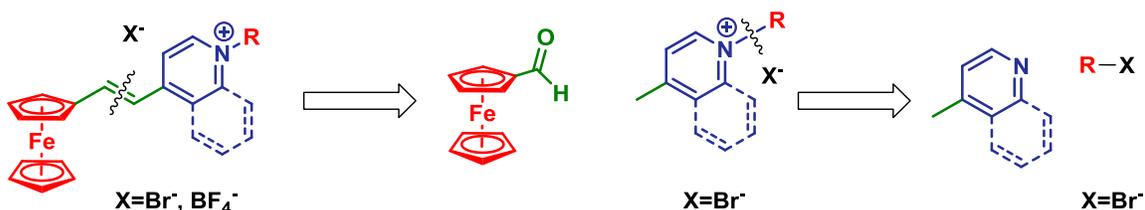


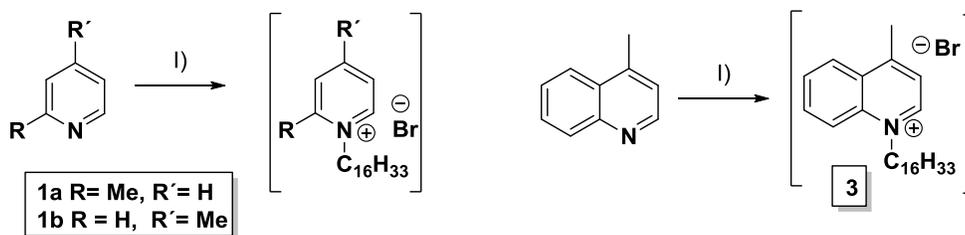
Figura 19. Diseño estructural de pigmentos ferrocénicos anfifílicos $D-\pi-A$.

Los compuestos se pueden obtener a partir del aldehído ferrocénico y la correspondiente sal *N*-heterociclo alquilada en el nitrógeno, que se puede preparar por una reacción de sustitución nucleofílica del halogenuro de alquilo y el heterociclo correspondiente (Esquema 1).



Esquema 1. Retrosíntesis de sistemas ferrocénicos donador-aceptor.

Para iniciar el proceso de síntesis de los compuestos *push-pull* propuestos en este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de las sales de los *N*-heterociclos, por medio de una reacción de alquilación empleando bromuro de hexadecanoílo (que hace las veces de disolvente) (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de las sales de heterociclos **1a**, **1b** y **3**. (I) reflujo sin disolvente.

Estas sales fueron aisladas y caracterizadas espectroscópicamente. A manera de ejemplo se presenta el caso de **1b**, el espectro de RMN de ^1H (Figura 20) muestra una señal doble, que se asigna a H2 y H6, que pertenecen a los protones vecinos al átomo de nitrógeno en el anillo heterociclo, debido a la carga positiva sobre el átomo de nitrógeno. Estas señales tendrán un desplazamiento mayor con respecto al sustrato de partida; a campo más alto se observan las señales que corresponden a los protones H3 y H5. Asimismo, se puede ver una señal triple alrededor de 4.8 ppm, que se atribuye al metileno unido al átomo de nitrógeno. De igual manera, en 2.61 ppm se aprecia una señal simple que integra para 3 hidrógenos y que corresponde al metilo de la posición 4 del anillo de la piridina. En la zona entre 2.0 y 0.8 ppm se observan una serie de señales múltiples que corresponden a hidrógenos de la cadena alifática.

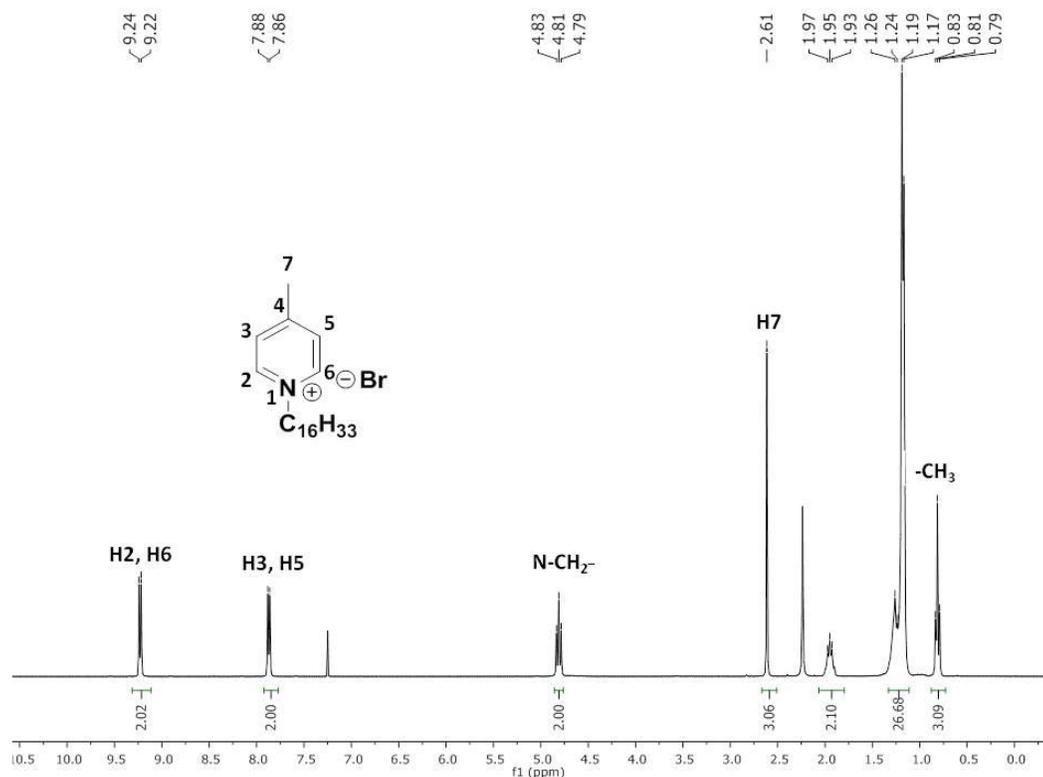


Figura 20. Espectro de RMN ^1H de **1b** en CDCl_3 (300 MHz).

En el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 21) se observa una señal desplazada a campo bajo que corresponde al carbono cuaternario C4. Luego, en orden de desplazamiento sigue la señal adjudicada a los carbonos C2 y C6 que están en posiciones vecinas al nitrógeno, y posteriormente las señales de los carbonos de la cadena alifática unida al átomo de nitrógeno. Por último, los carbonos de los metilos.

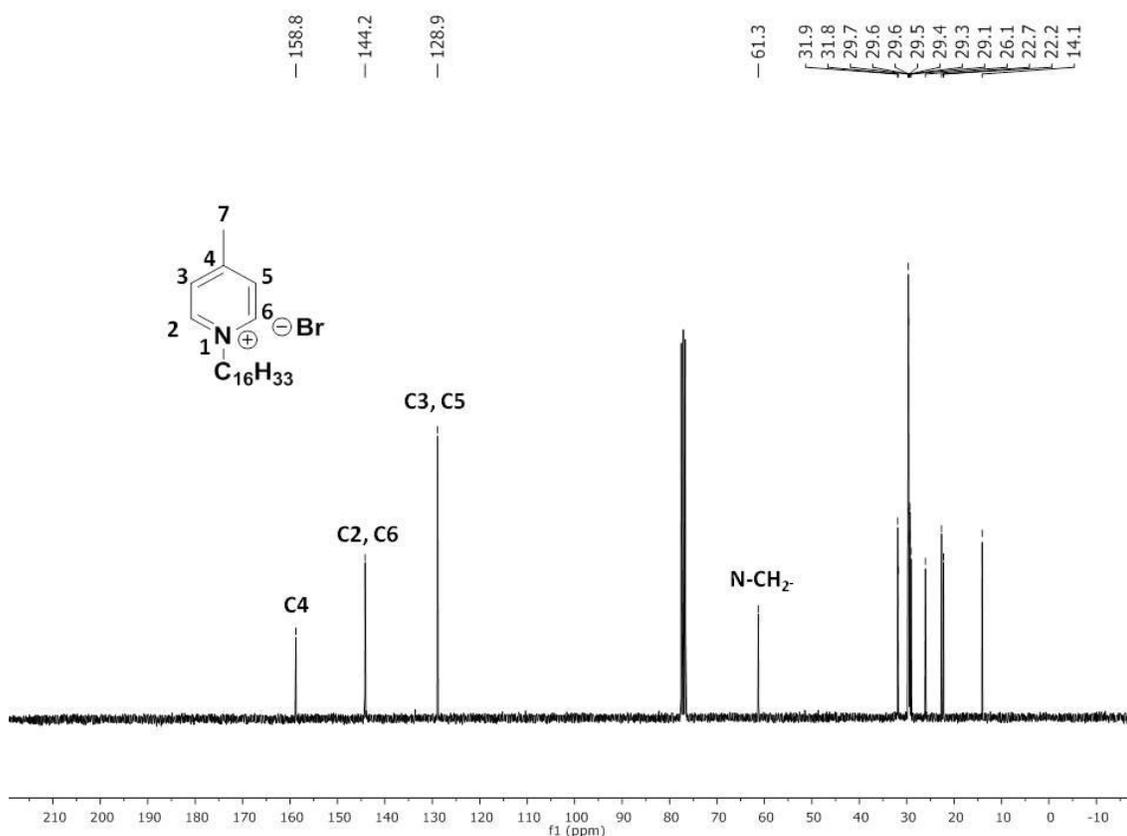
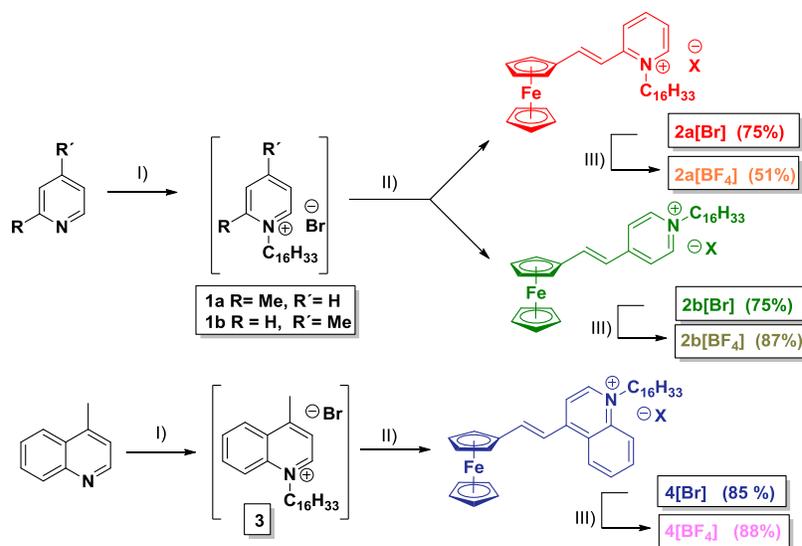


Figura 21. Espectro RMN ^{13}C de **1b** in CDCl_3 (75 MHz).

Luego de la síntesis de los bromuros de los *N*-heterociclos antes mencionados, se realizó la reacción de condensación tipo Knoevenagel, utilizando como base piperidina, que abstrae un hidrógeno de los metilos de estas sales, para generar un carbanión que posteriormente reacciona con el aldehído que posee al fragmento ferroceno (Esquema 3). Por las condiciones de reacción se favorece la reacción de eliminación del alcohol intermediario, lo que permite obtener en un solo paso los productos conjugados esperados. Los productos obtenidos a partir de las sales de piridinio fueron sólidos de color morado intenso. El compuesto **4** se obtuvo como un sólido verde intenso. En los tres casos, fue necesario realizar un proceso de purificación minucioso y proteger de la luz los compuestos obtenidos.



Esquema 3. Reacción tipo Knoevenagel I) reflujo en metanol. II) piperidina/MeOH, III) NH_4BF_4 , MeCN a temperatura ambiente.

Como se puede observar para el compuesto **2b[Br]**, el espectro de RMN ^1H (Figura 22) presenta una señal simple a 8.89 ppm que pertenece a los protones H2 y H6. En 7.96 y 7.95 ppm se encuentran las señales simple y doble correspondientes a los protones H3 y H5. En 7.78 ppm se observa una señal doble que pertenece al protón de olefina H8 y en 6.77 ppm para el protón de olefina H7, dando en ambos casos una $J=15\text{Hz}$, que es consistente con un sistema *trans*. En 4.67 y 4.58 ppm se encuentran las señales simples H10, H11 y H12, H13 del anillo ciclopentadienilo sustituido, en 4.22 ppm se observa una señal simple asignada a los protones del anillo ciclopentadienilo sin sustituir, y a frecuencias bajas se observan los protones de la cadena alifática.

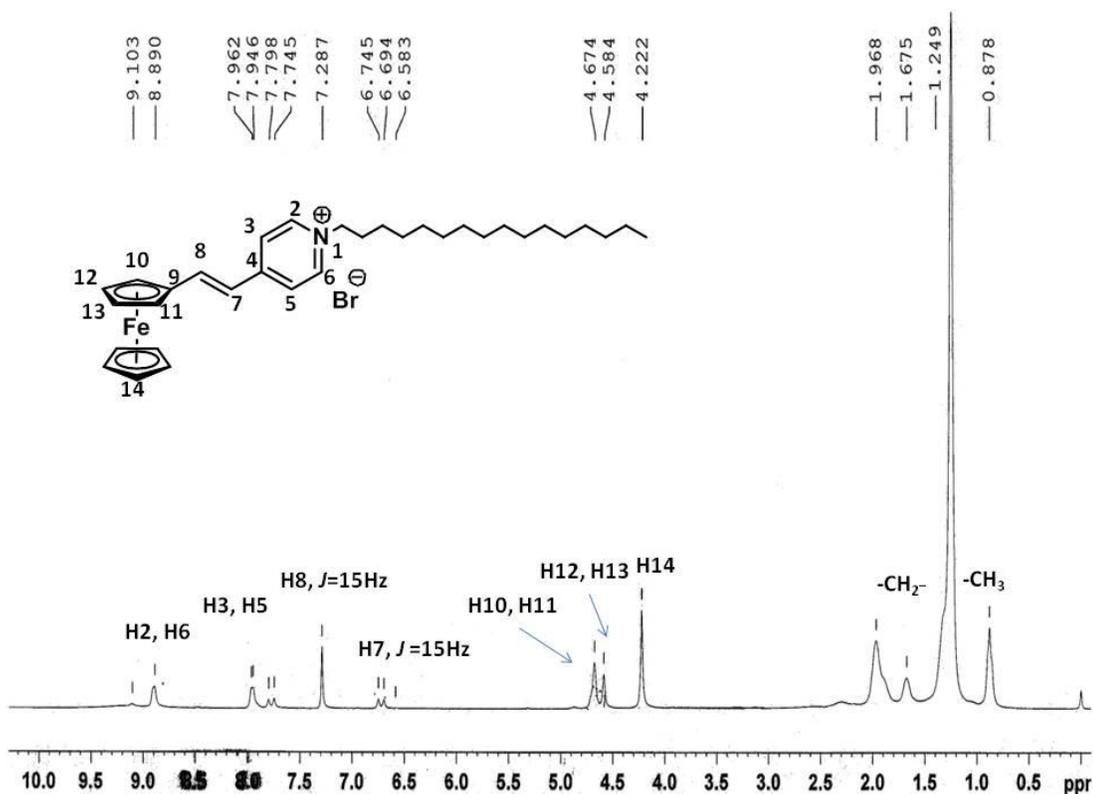


Figura 22. Espectro de RMN ¹H para **2b**[Br] en CDCl₃ (300MHz).

En el espectro de RMN de ¹³C (Figura 23), se tiene una señal en 153.4 ppm que corresponde al carbono cuaternario de la piridina, luego en 145.1 y 118.8 ppm se observan los átomos de carbonos de la olefina, en 143.7 ppm se observa la señal que se adjudica a los carbonos equivalentes C2 y C6 de la piridina, mientras que la señal ubicada en 122.9 ppm corresponde a los átomos de carbono C3 y C5. En dirección hacia campo alto, se observa una señal en 79.4 perteneciente al carbono cuaternario del ferroceno, en 72.3 ppm se observan C10 y C11, y en 69.2 ppm la señal para C11 y C12, que corresponden al anillo ciclopentadienilo sustituido en el ferroceno, y a 79.4 ppm se observa la señal para el carbono cuaternario C9 del anillo cp y en 70.1 ppm se puede ver una señal intensa que corresponde a los átomos de carbono C14 del anillo ciclopentadienilo sin sustituir.

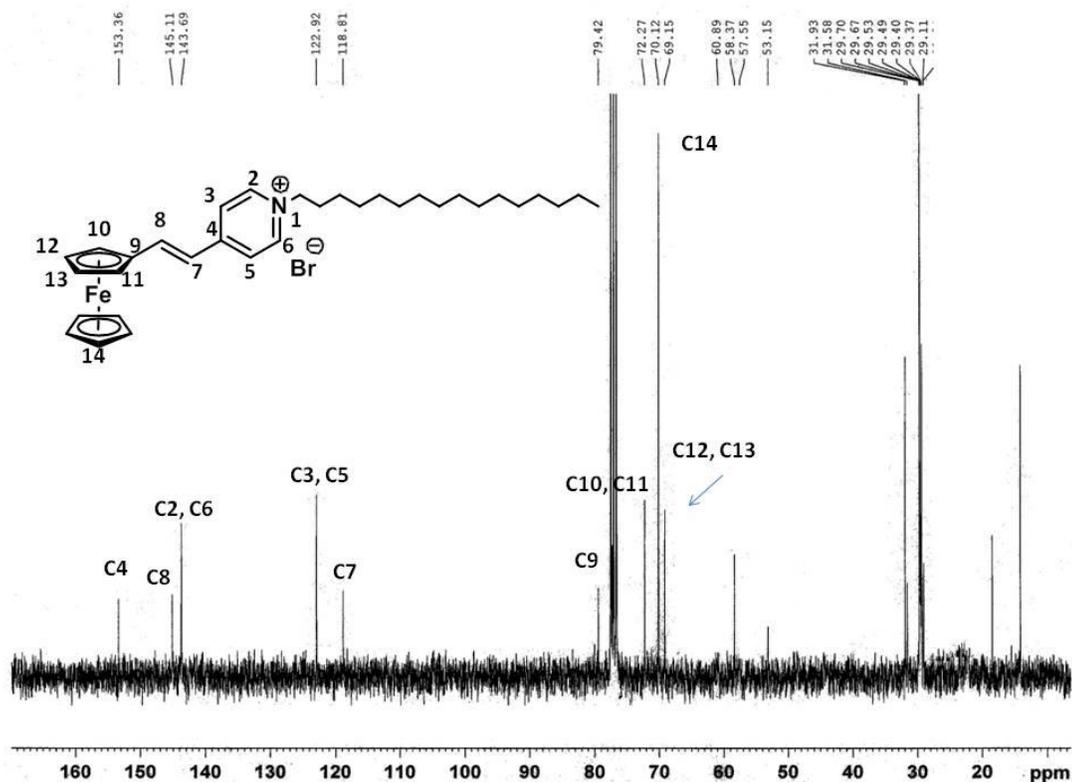
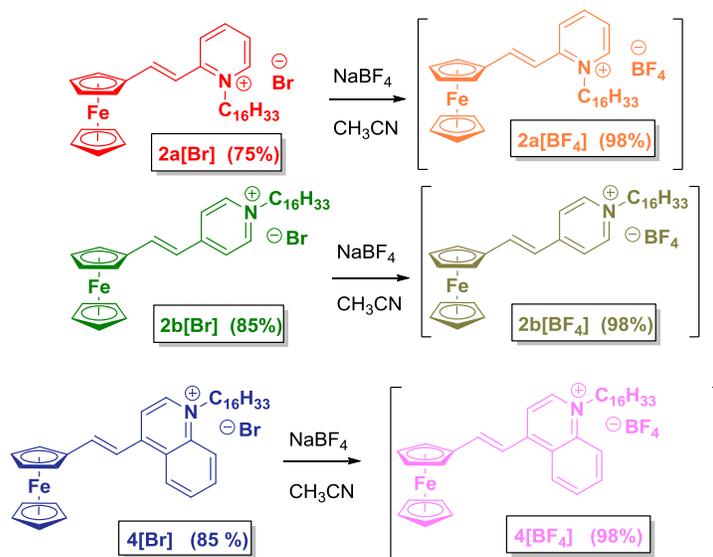


Figura 23. ^{13}C NMR espectro de **2b**[Br] en CDCl_3 (75MHz).

Una vez obtenidos los compuestos **2a**[Br], **2b**[Br] y **4**[Br], se decidió realizar un intercambio de anión de bromuro a tetrafluoroborato. Estos compuestos se utilizarán posteriormente en el análisis de las propiedades electroquímicas de estos compuestos y los resultados se incluyen en la siguiente sección de este trabajo. Para comprobar el intercambio del anión se llevó a cabo su caracterización por medio de un experimento de RMN de ^1H (Figura 24), donde se observa que no hay modificaciones importantes en los desplazamientos de las señales. En cuanto al estudio mediante RMN de ^{19}F , se observa una señal a -151.82 ppm que corresponde con la señal simple reportada en literatura de -151 ppm para el anión BF_4^- (Figura 26).



Esquema 4. Síntesis de ferrocenil análogos mediante reacción de intercambio de anión.

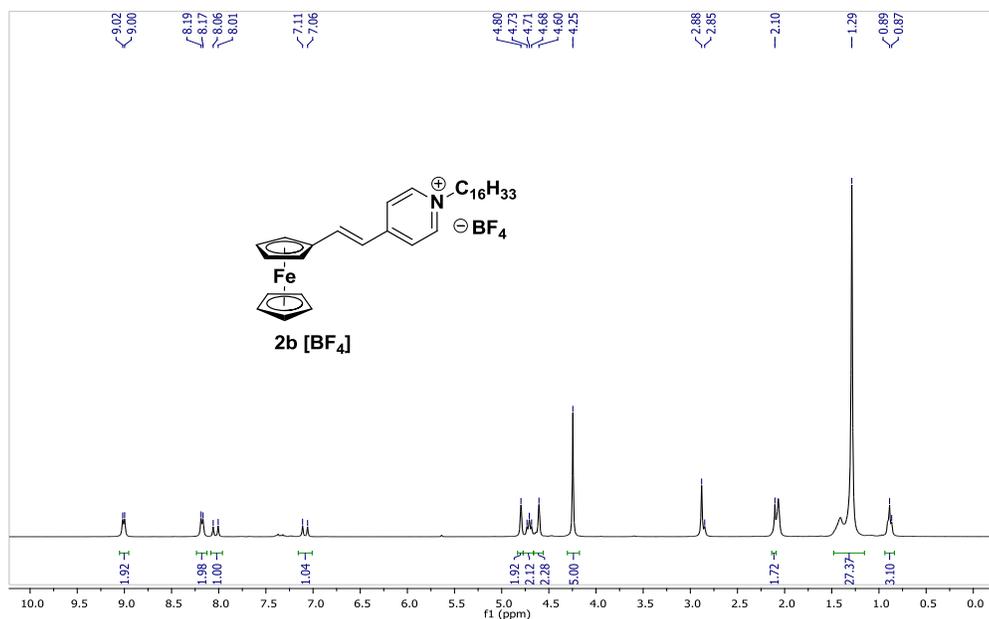


Figura 24. Espectro de RMN 1H para $2b[BF_4]$ en acetona- d_6 (300 MHz).

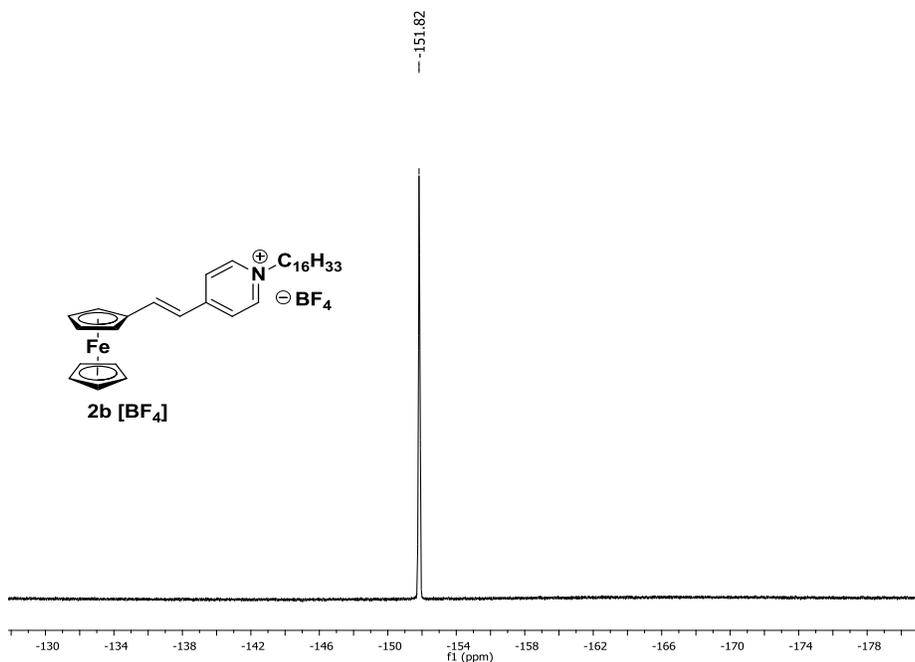
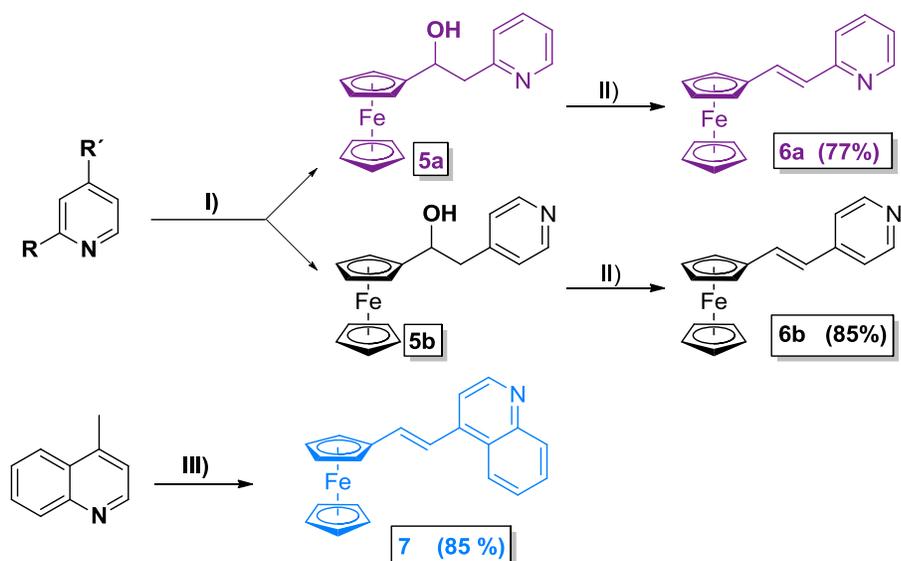


Figura 25. Espectro de RMN ^{19}F para **2b**[BF₄] en CDCl₃ (282 MHz).

Para fines de comparación, nos permitimos realizar la síntesis de los compuestos análogos en su versión neutra. Debido a que los heterociclos neutros poseen un pKa más alto que los análogos iónicos, la obtención de los compuestos **6a** y **6b** se realizó mediante una secuencia de adición nucleofílica-eliminación, empleando como base fuerte *n*-BuLi, el cual permite la formación eficiente del carbanión de la metilquinolina. Una vez formado este anión se adiciona nucleofílicamente al ferrocencarboxaldehído, dejando un alcohol intermediario que será sujeto a una reacción de mesilación en medio básico, para dar lugar al producto de eliminación correspondiente. Para el compuesto **7**, se realiza la reacción de condensación utilizando terbutóxido de potasio en THF anhidro, favoreciendo en la misma reacción, la eliminación espontánea del grupo hidroxilo (Esquema 5).

En el caso del compuesto **4**[Br], el desplazamiento químico de uno de los protones vinílicos es muy distinto a **2a**[Br] y **2b**[Br]. Esto revela el potente carácter electroatractor del fragmento quinolinio. Igualmente, se observa un gran desplazamiento relativo de las señales de protón vinílicos y heterocíclicos entre los compuestos iónicos (con Br⁻ y BF₄⁻) y neutros. Esto sugiere que, para los compuestos con carga, se puede explicar la eficiencia de transferencia electrónica proponiendo una pequeña contribución resonante de tipo fulveno.³⁸

³⁸ Mochida, T.; Yamazaki, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3559.



Esquema de reacción 5. Síntesis de compuestos ferrocénicos **6a**, **6b** y **7**, R= CH₃, H. Condiciones: I) a. *n*-BuLi /-70 °C/THF, b. FcC(O)H; II) MsCl, NEt₃/CH₂Cl₂; III) a. *t*-BuOK /THF b. FcC(O)H.

A modo de ejemplo, se describirá la caracterización espectroscópica del compuesto **6b**, el cual muestra en su espectro de RMN de ¹H (Figura 26), una señal simple en 8.52 ppm que pertenece a los átomos H2 y H6 del heterociclo, en 7.28 y 7.26 ppm una señal doble que pertenece a H3 y H5, en 7.12 y en 6.59 ppm se observa un sistema AB, asignado a los protones H7 y H8, con una *J*=15Hz consistente con un sistema *trans*. Asimismo, se observa en 4.49 y 4.35 ppm dos señales simples anchas asignadas a los átomos de hidrógeno H10-H11 y H12-H13 del anillo ciclopentadienilo monosustituido, y en 4.15 ppm se observa una señal simple que integra para 5 hidrógenos asignada a los protones H14 del anillo ciclopentadienilo sin sustituir.

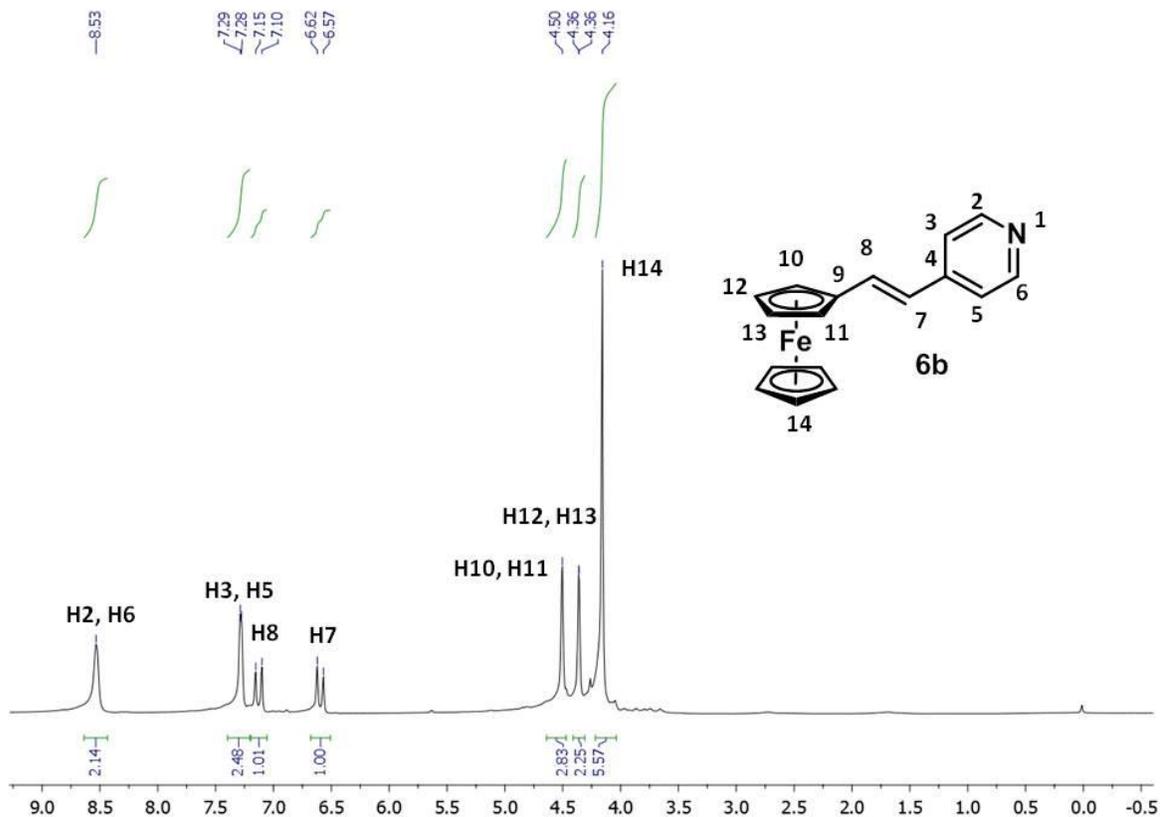


Figura 26. Espectro de RMN ^1H para **6b** en CDCl_3 (300 MHz).

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 27), se observa en 150.1 ppm los carbonos C2 y C6 del anillo de la piridina, luego en 145.1 ppm se ubica el carbono cuaternario C4 y en 132.5 ppm los átomos C3 y C5 del heterociclo. De igual manera, se pueden identificar los carbonos de la olefina C8 y C7 mediante las señales en 123.0 y 120.2 ppm. A frecuencias un poco más bajas se observa en 81.6 ppm, el carbono cuaternario del fragmento ferroceno; en 69.9 ppm los carbonos C10 y C11 y luego en 67.5 ppm los carbonos C12 y C13, que corresponden al anillo ciclopentadienilo monosustituido y por último, en 69.4 ppm, se observa una señal intensa que corresponde a los carbonos C14 del anillo ciclopentadienilo sin sustituir.

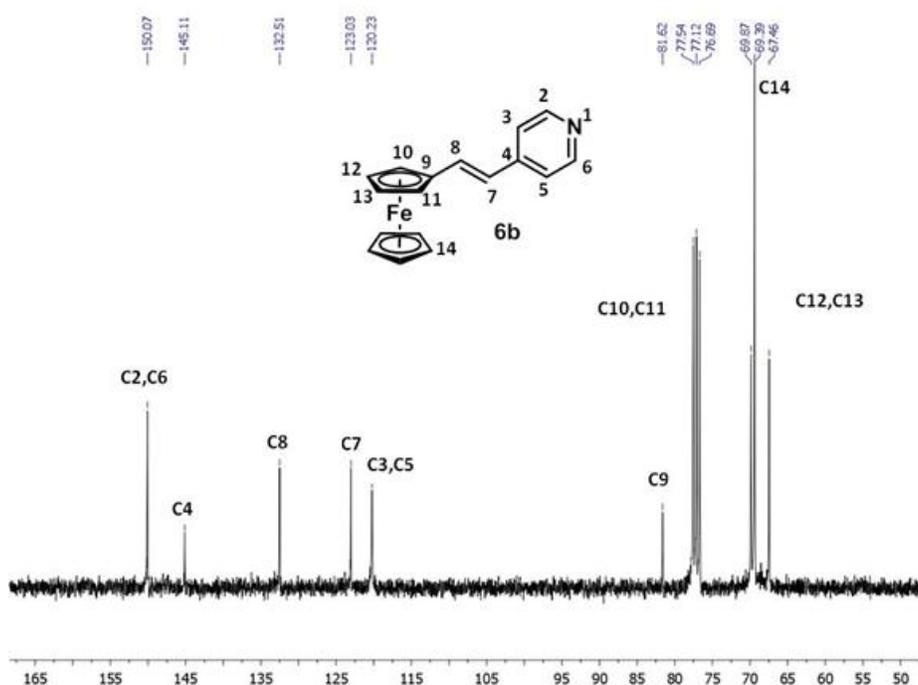


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C **6b**, para CDCl_3 (75 MHz).

Realizando un análisis retrospectivo de las señales de RMN ^{13}C asignadas a la olefina de cada compuesto (Tabla 1), se puede observar que la polarización de la densidad electrónica en los sistemas ferrocénicos donador-aceptor afecta de manera importante el doble enlace que sirve como conector de electrones π .

Tabla 1. Datos de desplazamientos en RMN ^{13}C para la olefina en diferentes compuestos.

Compuesto	RMN ^{13}C olefina		
	δC8 ppm	δC7 ppm	$\Delta\delta(\text{C8-C7})$ ppm
2a	144.1	111.8	32.2
2b	145.1	118.8	26.3
4	147.3	114.7	32.6
6a	132.2	121.2	11.0
6b	132.5	120.2	12.3
7	130.0	119.5.2	11.5

Analizando el comportamiento de estos compuestos en RMN ^1H , se observan pequeñas diferencias en el desplazamiento químico para los protones vinílicos y heterocíclicos. Como se esperaba, la presencia de una carga positiva sobre el átomo de nitrógeno de **2a**[Br], **2b**[Br] y **4**[Br], resulta en un desplazamiento de los protones vinílicos en campo alto.

En la Figura 28, se puede observar una comparación de los desplazamientos para los sistemas AB del fragmento olefina incluido en cada compuesto en resonancia magnética de ^1H y en la Tabla 1 se observan esos desplazamientos para los carbonos de la olefina en resonancia magnética de ^{13}C . La constante de acoplamiento que se atribuye a un sistema *trans* (15 Hz) aumenta su valor a ≈ 16 Hz, cuando se incorpora el fragmento quinolina como aceptor. Además, se puede observar que los desplazamientos de estas señales para los compuestos **4** y **7** se presentan a mayores frecuencias y con un $\Delta\delta$ más pequeño en comparación a sus análogos.

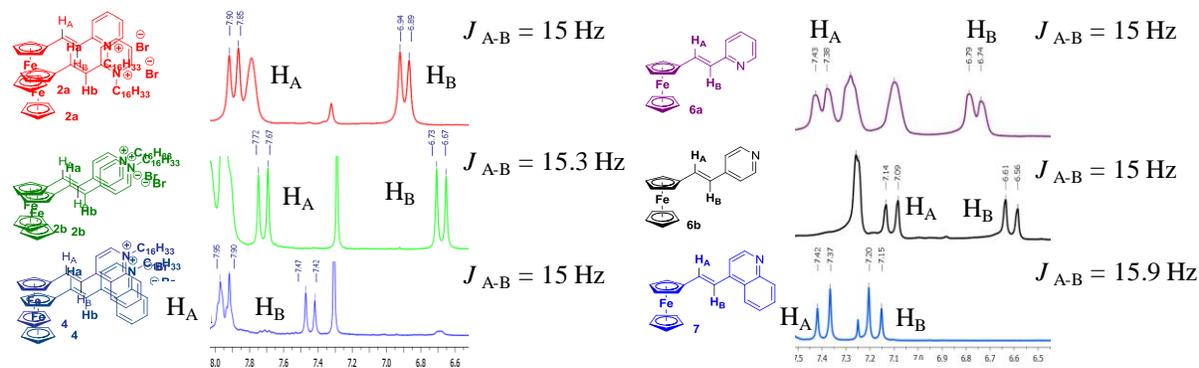


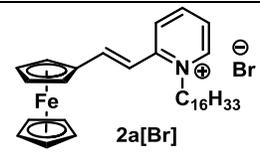
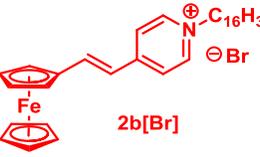
Figura 28. Comparación de los desplazamientos de los sistemas AB del fragmento olefina en RMN ^1H .

Estudios de Solvatocromismo:

Una vez obtenidos y plenamente identificados los compuestos **2a**[Br], **2b**[Br] y **4**[Br], se estudió su comportamiento óptico mediante un análisis solvatocrómico empleando la técnica de espectrofotometría de UV-visible y se escogieron como disolventes cloroformo, acetonitrilo y metanol (Tabla 2). Para comparar la interacción de los disolventes con el analito, se tomó en cuenta el parámetro empírico $E_t(30)$ propuesto por Reichardt,³⁹ que está definido como la energía de transición necesaria para disolver un pigmento estándar (betaína) y se mide en Kcal/mol. Entre más grande sea el valor de $E_t(30)$, mayor será la polaridad del disolvente.

³⁹ Reichardt, C. *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 3er. Edition. Wiley-VCH. **2004**.

Tabla 2. Datos de espectrofotometría UV-visible para los compuestos **2a[Br]**, **2b[Br]** y **4[Br]**.

Entrada	Compuesto	CHCl ₃ E _T (30)=39.1		CH ₃ CN E _T (30)=45.6		MeOH E _T (30)=55.4	
		λ _{max} ^a	ε _{max} ^b	λ _{max} ^a	ε _{max} ^b	λ _{max} ^a	ε _{max} ^b
1	 2a[Br]	551	3.8	532	2.0	533	0.5
		355	14.1	347	8.7	354	2.0
2	 2b[Br]	575	5.6	553	3.6	558	5.0
		373	19.7	362	14.9	366	19.9
3	 4[Br]	612	3.5	598	3.2	593	3.8
		409	7.7	406	7.8	413	9.3
		320	7.5	320	6.8	319	8.0

^a λ_{max} (nm) ^b ε (10³ mol⁻¹ L cm⁻¹)

Los espectros de absorción del compuesto **2a[Br]** muestran dos bandas de absorción importantes; la de mayor intensidad y energía aparece en 347 nm (8700 mol⁻¹ L cm⁻¹) en acetonitrilo y 355 nm (14100 mol⁻¹ L cm⁻¹) en cloroformo. Un comportamiento similar se observa para el compuesto **2b[Br]** con bandas en 362 nm (14900 mol⁻¹ L cm⁻¹) y 366 nm (19900 mol⁻¹ L cm⁻¹), en acetonitrilo y cloroformo respectivamente (Figura 28). De acuerdo con la literatura, en otros sistemas ferrocénicos monosustituídos, estas bandas corresponden a transiciones π-π*, asociadas a una transferencia de carga electrónica intraligante (ILCT), pero recientes estudios con funcionales de la densidad sugieren que esta banda está relacionada con una transferencia de carga electrónica desde el metal (MLCT).⁴⁰

También observamos una banda menos intensa y energética a 532 nm (2000 mol⁻¹ L cm⁻¹) en acetonitrilo y 551 nm (3800 mol⁻¹ L cm⁻¹) en cloroformo, esta banda es debida a una transferencia de gran carácter metal-ligante (MLCT).

El compuesto **4** en cloroformo, presenta dos bandas bien definidas alrededor de 320 y 409 nm, con coeficientes de absorptividad molar similares entre ellos, probablemente debido a transiciones π-π*.⁴¹ También posee una banda de absorción a 612 nm debida a una MLCT,

⁴⁰ (a) Salman, S.; Brédast, J.L.; Marder, S.R.; Voropceanu, V.; Barlow, S. *Organometallics*, **2013**, *32*, 6061 (b) Buckley, L.E.R.; Coe, B.J.; Rusanova, D.; Sánchez, S.; Jirásek, M.; Joshi, V.D.; Vávra, J.; Khobragade, D.; Pospíšil, L.; Ramešová, Š.; Císařová, I.; Šsaman, D.; Pohl, R.; Clays, K.; Van Steerteghem, N.; Brunschwig, B.S.; Teplý, F.; *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 1052.

⁴¹ Pilipchuk, N.V.; Kachkovsky, G.O.; Slominskii Yu L.; Kachkovsky, O.D., *Dyes Pigm.*, **2006**, *71*, 1.

donde se observa que hay un desplazamiento batocrómico o hacia el rojo con respecto a **2a-b** [Br], comportamiento que es atribuido a una mayor distribución de la carga positiva sobre el fragmento quinolinio (Figura 29).

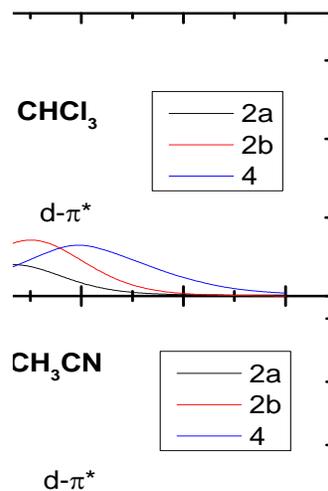


Figura 29. Espectros de absorción electrónica UV-visible de los compuestos **2a**[Br], **2b**[Br] y **4**[Br] en CHCl_3 , CH_3CN y MeOH.

Comparando los espectros de absorción de los compuestos **2a-b** y **4** en cloroformo y acetonitrilo, se observa un claro desplazamiento batocrómico en ambas bandas de transición cuando se utiliza cloroformo como disolvente, mostrando también un mayor coeficiente de absorptividad molar para todos los sistemas. Este comportamiento indica un efecto solvatocrómico negativo, en el que se favorece un desplazamiento hacia el rojo, por un disolvente menos polar como el cloroformo, estabilizando estados basales de los sistemas iónicos y favorecer la estructura mesomérica tipo fulveno (Figura 30).

También se observa que el compuesto **2b** muestra un desplazamiento hacia el rojo muy claro con respecto al compuesto **2a**. Este comportamiento se atribuye a la posición relativa del nitrógeno en los heterociclos utilizados, cuando el fragmento ferrocenililiden está unido a la posición 4 del *N*-heterociclo, se favorece un mejor traslape de los orbitales π , haciendo más eficiente la comunicación electrónica entre el ferroceno y el heterociclo.

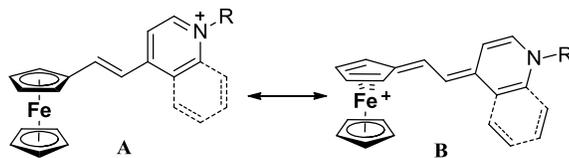


Figura 30. Estructuras mesoméricas de los colorantes ferrocénicos: **2b[Br]** y **4[Br]** tipo fulveno.

Según la literatura, un solvatocromismo positivo ($\mu_g < \mu_e$) se da cuando se estudia un compuesto en distintos disolventes y a mayor polaridad del disolvente, existirá un mayor corrimiento batocrómico. En el caso contrario, se observará un efecto solvatocrómico negativo ($\mu_g > \mu_e$), si a mayor polaridad del disolvente, el desplazamiento de las transiciones tiene un corrimiento hipsocrómico. Este comportamiento se presenta cuando un compuesto iónico en su estado basal, al ser irradiado al estado excitado, genera una interacción con el disolvente polar de mayor energía, lo que provoca que la transición se mueva hacia valores de longitud de onda menores.⁴²

Basados en lo anterior, en términos generales, el compuesto **4[Br]** independiente del disolvente utilizado, es el que presenta los mayores corrimientos batocrómicos con respecto a **2a[Br]**, **2b[Br]** y sus análogos neutros en la banda de menor energía (612 nm).

En los compuestos **2a[Br]** y **2b[Br]**, el comportamiento de solvatocromismo no es tan evidente, observándose el mayor efecto solvatocrómico en cloroformo, debido a interacciones específicas con disolventes halogenados que suelen ser recurrentes en pigmentos con heterociclos catiónicos.⁴³

Haciendo una comparación entre los compuestos **2a-b[Br]** y **4[Br]** en los distintos disolventes empleados en este análisis (Figura 29, Tabla 2), se observa que en cloroformo, el compuesto **4[Br]** presenta las transiciones $d-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ menos energéticas, en comparación con los otros dos compuestos, pero los coeficientes de absorptividad molar para estas bandas de absorción son menores en comparación con los compuestos **2a[Br]** y **2b[Br]**. Asimismo, analizando el comportamiento de los compuestos **2a[Br]** y **2b[Br]**, el segundo presenta los estados de transición menos energéticos cuando el átomo de nitrógeno está en una posición vecina a la

⁴² Machado, V.; Stock, R.I.; Reichardt, C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10429.

⁴³ (a) Ooyama, Y.; Asada, R.; Inoue, S.; Komaguchi, K.; Imae, I.; Harima, Y.; *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2311. (b) Panigrahi, M.; Dash, S.; Patel, S.; Behera, P.K.; Mishra, B.K.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2006**, *68*, 757.

olefina; sin embargo, los coeficientes de absorptividad molares son muy similares, lo cual nos habla de la mayor capacidad de absorción en estos sistemas.

Los espectros de absorción electrónica en acetonitrilo muestran que el compuesto **4[Br]** vuelve a presentar las bandas menos energéticas, y los compuestos **2a[Br]** y **2b[Br]** muestran un comportamiento similar; sin embargo, en este disolvente el coeficiente de absorptividad molar para el compuesto **4[Br]**, ya no es significativamente menor con respecto a al sistema **2b[Br]** en la transición $d-\pi^*$ y el compuesto **2a[Br]** presenta transiciones más energéticas que lo otros sistemas y menor coeficiente de absorptividad molar, lo que implica una menor capacidad de absorción y transiciones más energéticas en acetonitrilo.

En la comparación con metanol, que sería el disolvente con el mayor índice $E_t(30)$ y prótico, se observa un comportamiento similar al expuesto con cloroformo tanto en longitud de onda como en coeficiente de absorptividad molar, y el compuesto **2a[Br]** presenta transiciones más energéticas que los otros dos sistemas y una disminución significativa en el coeficiente de absorptividad molar. Analizando las propiedades ópticas de cada compuesto en los distintos disolventes, se observa que el compuesto **2a[Br]** presenta un comportamiento solvatocrómico negativo en la banda de menor energía, el compuesto **2b[Br]** no presenta un comportamiento claro entre los disolventes, pero si es evidente que con cloroformo hay interacciones con el disolvente que desplazan las transiciones a menores energías.

Al comparar el comportamiento de estos compuestos cuando contienen el anión BF_4^- y los que poseen Br^- se observa que no hay cambios significativos en sus espectros de absorción electrónica y en general cuando se utiliza cloroformo como disolvente aumentan los coeficientes de absorptividad molar, lo que favorece estabilidad energética en las transiciones electrónicas importantes de los compuestos (Figura 31 y Tabla 3).

Figura 31. Espectros de comparación UV-visible de compuestos **2a**, **2b** y **4** (líneas sólidas en CH_3CN y punteadas en CHCl_3).

Tabla 3. Datos de espectrofotometría UV-visible para los compuestos **2a-b** y **4** con aniones Br⁻ y BF₄⁻

Entrada	Compuesto	CHCl ₃ E _T (30)=39.1		CH ₃ CN E _T (30)=45.6		CH ₃ OH E _T (30)=55.4	
		λ _{max} ^a	ε _{max} ^b	λ _{max} ^a	ε _{max} ^b	λ _{max} ^a	ε _{max} ^b
1	2a[Br]	551	3.8	532	2.0	533	0.5
		355	14.1	347	8.7	352	2.0
2	2a[BF₄]	550	2.3	530	1.9	-	-
		354	8.2	347	7.2		
3	2b[Br]	575	5.6	553	3.6	558	5.0
		373	19.7	362	14.9	366	19.9
4	2b[BF₄]	578	5.3	551	4.5	-	-
		374	19.3	362	19.0		
5	4[Br]	612	3.5	598	3.2	602	1.1
		409	7.7	406	7.8	413	9.3
		320	7.5	320	6.8	319	8.0
6	4[BF₄]	621	4.0	601	3.2	-	-
		413	10.0	405	8.7		
		319	9.0	320	6.4		

^a λ_{max} (nm), ^b ε (10³ mol⁻¹ L cm⁻¹), E_T(30)=Kcal/mol (factor empírico de energía de transición electrónica molar).⁴⁴

En términos de la teoría del enlace de valencia, el efecto solvatocrómico va a estar determinado por la polaridad de la estructura más polar que se genere entre el estado basal y el estado excitado. El solvatocromismo negativo está justificado en compuestos que en su estado basal son iónicos y en su estado excitado su naturaleza electrónica cambia significativamente la polaridad del sistema.

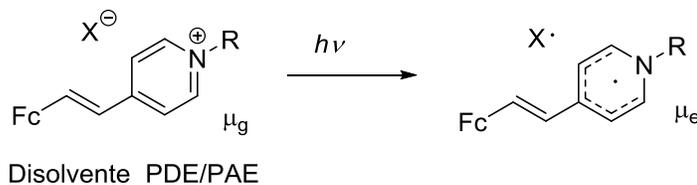
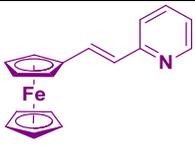
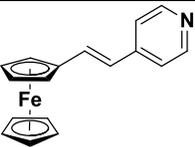
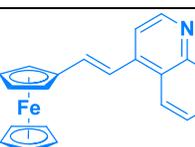


Figura 32. Propuesta de cambio de polaridad entre estado basal y excitado. PDE (par electrón donador), PAE (par electrón aceptor).

⁴⁴ Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.

Asimismo, al comparar las propiedades de los compuestos neutros (**6a**, **6b** y **7**) contra los iónicos (**2a[Br]**, **2b[Br]**, **4[Br]**), se observa que los compuestos neutros presentan igual número de bandas que los iónicos y los compuestos iónicos presentan un efecto batocrómico y mayor intensidad en los coeficientes de absorptividad molar, probablemente debido a un mayor efecto del grupo electroattractor y por ende una eficiente transferencia de densidad electrónica (Figura 33).

Tabla 4. Datos de espectrofotometría UV-visible para los compuestos **6a**, **6b** y **7**.

Entrada	Compuesto	CHCl ₃ E _T (30)=39.1		CH ₃ CN E _T (30)=45.6		MeOH E _T (30)=55.4	
		λ _{max} ^a	ε _{max} ^b	λ _{max} ^a	ε _{max} ^b	λ _{max} ^a	ε _{max} ^b
1	 6a	464	1.4	461	1.4	471	1.3
		317	18.5	314	17.9	314	16.2
2	 6b	467	1.6	465	1.2	472	1.4
		313	18.8	311	16.5	314	15.3
3	 7	478	2.0	476	1.8	487	2.4
		335	13.2	335	12.8	340	14.1

^a λ_{max} (nm). ^b ε (10³ mol⁻¹ L cm⁻¹)

Figura 33. Espectros de absorción UV-visible de compuestos **2a[Br]**, **2b[Br]**, **4[Br]**, **6a**, **6b** y **7** en CH₃CN.

Analizando los espectros de absorción electrónica de los compuestos **2b** y **4** con respecto a datos de literatura encontrados para compuestos similares (Figura 34, Tabla 2),⁴⁵ se observa que el compuesto **9** muestra un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul en comparación con **4**. Como puede verse, el compuesto **9** incluye un anillo aromático adicional que forma parte del conector π entre el grupo electrodonador y el aceptor. De acuerdo con el análisis por estudios de difracción de rayos-X reportado para este compuesto,⁴⁶ esta condición estructural puede disminuir la probabilidad de un traslape eficiente de orbitales alrededor del enlace π de la olefina para el transporte de electrones, debido a la interacción repulsiva entre los fragmentos fenilo y ferroceno, que se explica por medio de cálculos teóricos, pues el ángulo diedro formado por estos dos fragmentos es 2.35° . Finalmente, comparando **2b** y **4** con los compuestos conocidos **10a** y **10b**, derivados del DANS podemos observar de acuerdo con la Tabla 5, que el fragmento ferrocenilo provoca un desplazamiento hacia el rojo para la banda de menor energía. Esto nos indica que el fragmento ferroceno posee una transición de menor energía que el dimetilamino, probablemente debido a la excitación de electrones en orbitales d , lo que genera una brecha energética de menor energía, propiedad que no se muestra en el fragmento donador fenildimetilamino, por la naturaleza de sus orbitales, no es posible la comparación de fuerza electro-donadora.

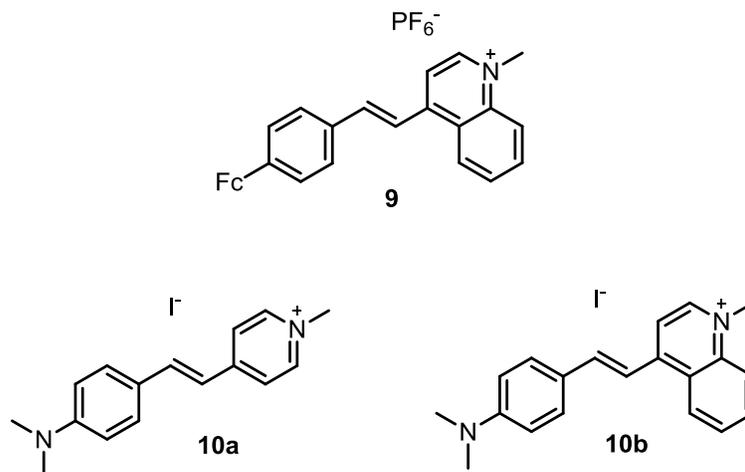


Figura 34. Compuestos similares reportados en la literatura (**9**, **10a** y **10b**).

⁴⁵ (a) Marder, S. R.; Perry, J. W.; Yakymyshyn, C. P. *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1137.; (b) Karthikeyan, C.; Hameed, A. S. H.; Nisha, J. S. A.; Ravi, G.; *Spectrochim. Acta, Part A*, **2013**, 115, 667.; (c) Teshome, A.; Bhuiyan, M. D. H.; Gainsford, G. J.; Ashraf, M.; Asselberghs, I.; Williams, G. V. M.; Kay, A. J.; Clays, K.; *Opt. Mater.*, **2011**, 33, 336.

⁴⁶ Coe, B.J.; Simon, R.J.; Foxon, P.; Harper, E.C.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Clays, K.; Franz, E.; Brunschwig, B.S.; *Organomet.* **2009**, 28, 6880.

Tabla 5. Datos de máximos de absorción electrónica en acetonitrilo.

Compuesto	Acetonitrilo		Metanol	
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}^a$	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}^a$
2a [Br]	533	2.0	533	0.5
2b [Br]	552	3.6	558	5.0
4 [Br]	598	3.3	602	1.1
9	-	-	539	8.1
10a	-	-	478	40
10b	-	-	543	46

^a ϵ ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

Brecha energética óptica:

La información obtenida a través de la técnica de espectroscopia de absorción electrónica UV-visible de un compuesto químico, se puede utilizar para obtener una aproximación experimental de la brecha energética (*GAP*) en estructuras moleculares. La brecha energética puede ser determinada como la diferencia entre los orbitales frontera HOMO y LUMO, y puede ser estimada por medio de la banda absorción menos energética.⁴⁷ Las brechas energéticas ópticas de los compuestos **2a**, **2b** y **4** fueron estimadas a partir de la banda de absorción de menor energía, que puede ser transformada en términos energéticos por medio de la ecuación de Planck.⁴⁸

$$E_g \text{ (eV)} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (1)$$

Donde *h* es la constante de Planck y *c* es la velocidad de la luz. El estudio por absorción espectroscópica óptica se llevó a cabo con disoluciones en CH₃CN, para poder hacer una comparación directa con las mediciones obtenidas por voltamperometría cíclica (VC), como se verá más adelante.

En la Figura 35 se muestra el espectro de absorción de **2b[BF₄]**, y a modo de ejemplo se describe como se calcula la brecha energética óptica para este compuesto. En este caso, se traza una tangente sobre la banda de absorción de menor energía que intercepta el eje de las abscisas en 670 nm, que equivale a 1,85 eV.

⁴⁷ (a) Duvenhage M.M.; Ntwaeaborwa M.; Visser H.G.; Swarts P.J.; Swarts J.C.; Swart, H.C. *Opt Mater.* **2015**, *42*, 193.; (b) Michinobu, T.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.P.; Seiler, P.; Frank, B.; Moonen N.N.P.; Gross, M.; Diederich F.; *Chem Eur J.* **2006**, *12*, 1889.

⁴⁸ Schlaf, R.; Schroeder, P.G.; Nelson, M.W.; Parkinson, B.A.; Merrit, C.D.; Crisafulli, L.A.; Murata, H.; Kafafi, Z.H. *Surf Sci.* **2000**, *450*, 142.

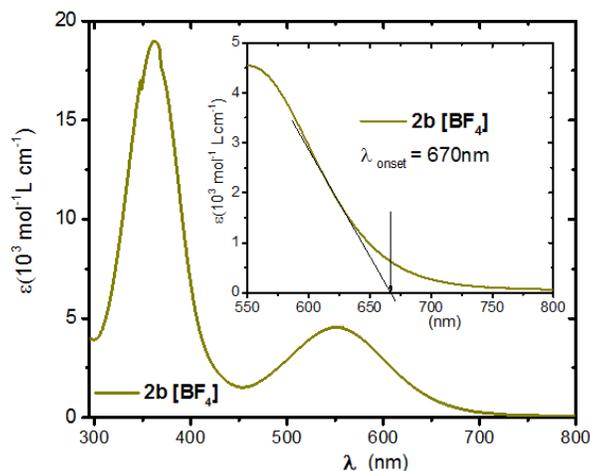


Figura 35. Espectro de absorción electrónica en CH_3CN y el *onset* óptico para brecha energética de **2b**[BF_4].

Siguiendo esta metodología, se determinó la brecha energética óptica para las sales de los compuestos **2a-b** y **4** (Tabla 6). Como se puede ver, los compuestos que poseen el grupo quinolinio como grupo electroaceptor, son los que permiten que la distribución de densidad electrónica sea más eficiente en el sistema tipo *push-pull*, mostrando menor brecha energética y desplazamiento de las bandas de absorción hacia menores energías en comparación con los compuestos **2a** y **2b**.

También se observa que no hay un cambio significativo en los valores de brecha energética cuando se comparan los datos obtenidos de las sales que contienen como contraiones bromuro y tetrafluoroborato.

Tabla 6. Datos ópticos de brechas energéticas para compuestos ferrocénicos [**2a-b** y **4**][Br] y [**2a-b** y **4**][BF_4]

Entrada	Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	Band gap óptico (eV)
1	2a [Br]	533	662	1.87
2	2a [BF_4]	530	657	1.88
3	2b [Br]	554	669	1.85
4	2b [BF_4]	552	670	1.85
5	4 [Br]	595	761	1.63
6	4 [BF_4]	601	758	1.63

Estudios electroquímicos de los compuestos ferrocénicos *donador-aceptor*:

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **2a-b**, **4**, **6a-b** y **7**, fueron estudiadas por voltamperometría cíclica (VC). Los datos de VC muestran información importante sobre los

potenciales de óxido-reducción de las estructuras moleculares para su potencial aplicación como precursores de materiales semiconductores. Los valores de potencial de media onda de todos los compuestos se muestran en la Tabla 3. El siguiente voltamperograma muestra el comportamiento del compuesto **2b[Br]** en sentido anódico, donde se observan las señales de oxidación Iap, IIap y IIIap, y para reducción Icp y IIIcp. Asimismo, se observa la presencia de otros picos ubicados cerca de las señales Icp y IIIcp que se pueden atribuir a procesos de oxido-reducción derivados de reacciones químicas acopladas ó fenómenos de pre-adsorción que suelen suceder sobre el electrodo de trabajo. (Figura 36).

Figura 36. Voltamperograma cíclico en sentido anódico del compuesto **2b[Br]**, obtenido a una concentración 1 mmol L^{-1} , 0.1 mol L^{-1} de Bu_4NPF_6 como electrolito en acetonitrilo, electrodo de carbono vítreo a 100 mVs^{-1} .

Para determinar los pares de asociación entre picos de oxidación y reducción, se realizaron experimentos utilizando diferentes potenciales de inversión catódicos y anódicos, en los cuales se va cerrando la ventana de potencial, lo que permite identificar cuáles de los procesos están relacionados, por ejemplo, en el voltamperograma de la figura 37 se puede observar que, al ir cerrando la ventana anódica de potencial, es decir a menores valores de potencial, se observa que cuando el barrido de potencial se invierte pasando el pico IIap, no hay un pico asociado a este proceso, que indica un proceso de naturaleza irreversible. Cuando el potencial se invierte pasando el pico Iap, en el barrido inverso se observa un pico de reducción Icp, de intensidad de corriente aproximadamente igual a la del pico Iap que muestra la naturaleza reversible del sistema. Considerando el valor de potencial en donde se observan las señales Iap/Icp y IIap, se puede inferir que estos procesos corresponden

respectivamente, a la oxidación reversible de la entidad de ferroceno y al proceso de oxidación irreversible asociado al anión bromuro.⁴⁹ Más adelante se mostrarán algunas mediciones complementarias que fueron realizadas para determinar la identidad de estos procesos de oxidación.

Figura 37. Voltamperogramas cíclicos de **2b[Br]** obtenidos a una concentración 1 mmol L⁻¹ en Bu₄NPF₆ 0.1 mol L⁻¹ / acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo de carbono vítreo a 100 mVs⁻¹

Siguiendo con los experimentos de identificación de los pares redox, se realizaron mediciones de potencial de inversión catódico para el compuesto **2b[Br]** (Figura 38). Se observa que cuando el barrido de potencial se invierte pasando el potencial del pico IIIcp, el pico de oxidación IIIap desaparece, lo que demuestra que este pico está asociado al proceso de reducción que tiene lugar en IIIcp.

⁴⁹ (a) Ortega-Villar, N.; Ugalde-Saldívar, V. M.; Muñoz, M. C.; Ortiz-Frade, L. A.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Real, J. A.; Moreno-Esparza, R. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7285. (b) Yu, L., Jin, X., Chen, G.Z., *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, *688*, 371.

Figura 38. Voltamperogramas cíclicos de **2b[Br]** obtenidos a una concentración 1 mmol L^{-1} en $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6/$ acetonitrilo, obtenidos, sobre electrodo de trabajo de carbono vítreo a 100 mVs^{-1}

Con el propósito de completar los estudios de especiación de los compuestos **2a**, **2b** y **4**, se realizaron estudios por voltamperometría cíclica a los compuestos **1a**, **1b** y **3**, que corresponden a las sales iónicas de los *N*-heterociclos empleados en el proceso de síntesis. Esto nos permitió identificar el comportamiento electroquímico de cada uno de los fragmentos electroceptores (Figura 39).

Como puede verse, los compuestos **1a**, **1b** y **3** presentan picos de reducción similares al pico IIIcp que se observa en los compuestos **2a**, **2b** y **4**; así como también otro pico, en la zona de oxidación, de comportamiento idéntico a IIap. Con base en este comportamiento se puede afirmar que las señales IIap y IIIcp corresponden a procesos redox centrados en la entidad del *N*-heterociclo.

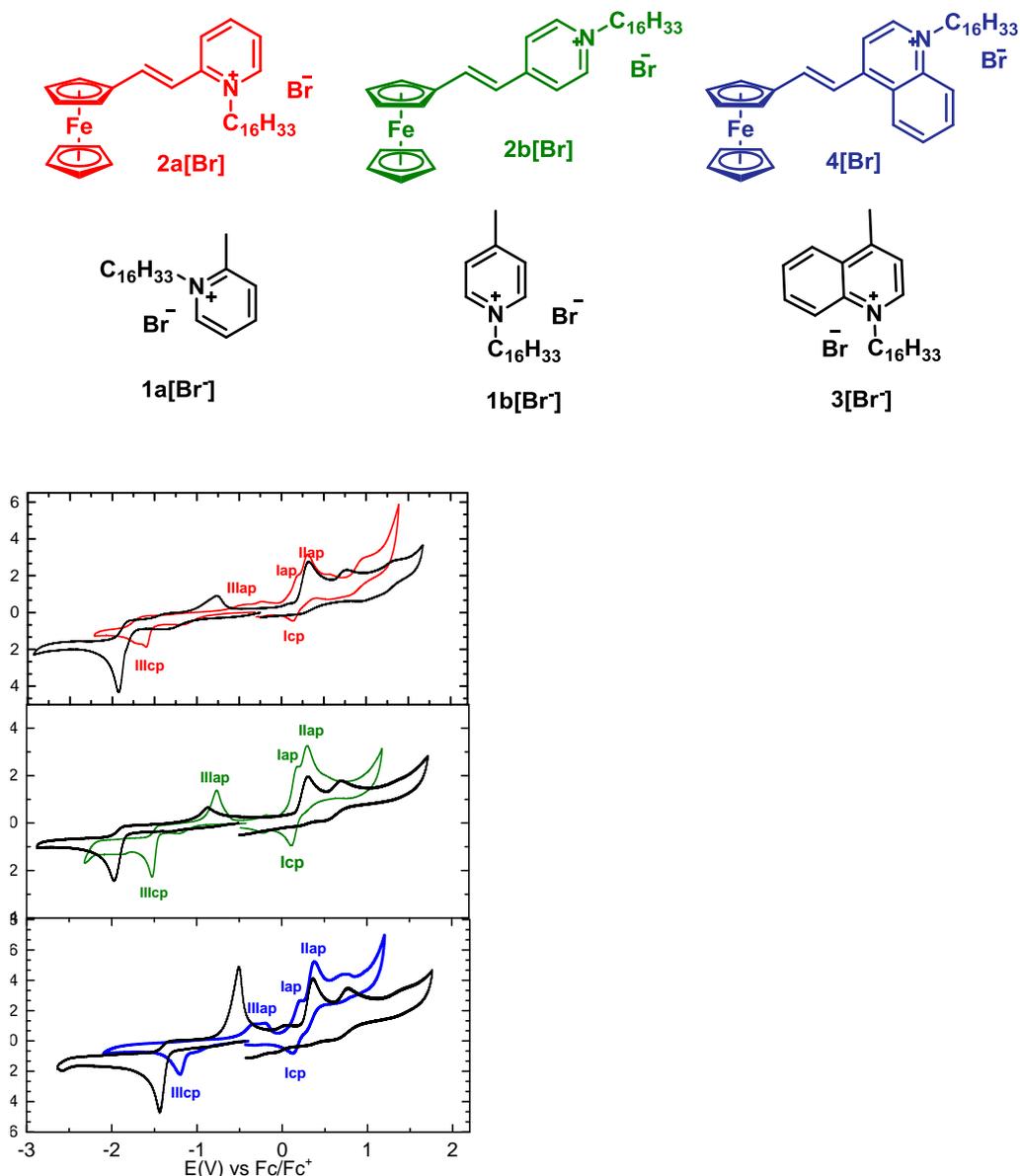


Figura 39. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en dirección catódica (izquierda) y anódica (derecha) respectivamente, $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$, en disoluciones de acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo de carbono vítreo a 100 mVs^{-1} utilizando una disolución de 1 mmol L^{-1} de **2a[Br]** (rojo), **2b[Br]** (verde) y **4[Br]** (azul) y sus sales análogos **1a**, **1b** y **3** (negro) respectivamente.

Con el propósito de identificar la naturaleza de los diferentes procesos, se determinó también el voltamperograma del bromuro de tetrabutilamonio, observándose un pico de oxidación en 0.34 V , que corresponde al valor de potencial observado para la señal **IIlap**, por lo que se puede afirmar que la señal **IIlap** corresponde a la oxidación del anión bromuro (Figura 40).

Figura 40. Comparación de voltamperogramas cíclicos de bromuro de tetrabutilamonio TBAB 1 mmol L⁻¹ (rojo) y **2a[Br]** 1 mmol L⁻¹ (negro) en 0.1 mol L⁻¹ Bu₄NPF₆/acetonitrilo, electrodo de carbono vítreo a 100 mVs⁻¹.

Posteriormente, con el propósito de dar mayor sustento a esta hipótesis, se estudió el comportamiento electroquímico de los compuestos análogos conteniendo el anión BF₄⁻. De la Figura 41 donde se presenta la comparación de los voltamperogramas correspondientes a los compuestos **2b[Br]** y **2b[BF₄]** se puede notar que en el voltamperograma de **2b[BF₄]** no aparece la señal I_{lap}, lo que es consistente con la propuesta de que esta señal corresponde a la oxidación de los iones bromuro. Es importante resaltar, que el sistema reversible, representado por las señales I_{ap}/I_{cp}, no se ve afectado por la naturaleza del anión (Br⁻, BF₄⁻) y dado que presenta potenciales y características voltamperométricas similares a la oxidación de ferroceno, a este par de señales se atribuyó la oxidación de un electrón del ferroceno para dar ferricinio. En la Tabla 7 se presentan los potenciales de medio pico E_{1/2} y ΔE_p correspondientes al proceso de oxidación del fragmento de ferroceno de cada uno de los compuestos estudiados. El potencial de media onda asociado al par ferroceno/ferricinio fue estimado siguiendo la ecuación:

$$E_{1/2} = (E_{ap} + E_{cp}) / 2$$

y los valores de ΔE_p a partir de la relación E_{pa} – E_{pc}

Donde, E_{ap} y E_{cp} son los potenciales anódico y catódico, respectivamente.

Al analizar estos datos, observamos que los potenciales de óxido-reducción del fragmento ferrocénico no se ven afectados de manera importante a lo largo de esta serie de compuestos, siendo el potencial en donde ocurren los procesos de reducción del fragmento

heterociclo, las que modificarán las propiedades electroquímicas de estos compuestos y en consecuencia el valor de la brecha prohibida como se verá más adelante.

Tabla 7. Valores de potencial de fragmento ferroceno en los compuestos ferrocénicos D- π -A con distinto anión.

Entrada	Compuesto	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}^{[a]}$	ΔE_p^b
1	2a[Br]	0,19	0,13	0,15	0,06
2	2b[BF₄]	0,18	0,12	0,16	0,06
3	2b[Br]	0,19	0,12	0,15	0,07
4	2b[BF₄]	0,18	0,12	0,15	0,06
5	4[Br]	0,19	0,12	0,16	0,07
6	4[BF₄]	0,19	0,13	0,16	0,07

[a] $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ [b] $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ todos los potenciales están en V vs Fc^+/Fc

Por otro lado, al analizar los voltamperogramas completos de los compuestos, en **2a[BF₄]** se observa que el pico de reducción (IIIcp), se ubica a potenciales menos negativos en comparación a su análogo **2a[Br]** (Figura 41) y en el caso de **2b[BF₄]** y **4[BF₄]** la señal IIIcp es similar a sus análogos con anión bromuro (Figura 42 y 43), también en el caso de **4[BF₄]** se observan reacciones acopladas en el electrodo de trabajo a potenciales mayores de lap, los cuales no eran observados con anión bromuro, determinando la irreversibilidad en ese tipo de sistema.

Figura 41. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico a $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$, en disoluciones de acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo de carbono vítreo a 100 mVs^{-1} utilizando una disolución de 1 mmol L^{-1} de **2a[Br]** (negro) y azul **2a[BF₄]** respectivamente.

Figura 42. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico a $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$, en disoluciones de acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo de carbono vítreo a 100 mVs^{-1} utilizando una disolución de 1 mmol L^{-1} de **2b[Br]** (negro) y azul **2b[BF₄]** respectivamente.

Figura 43. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en sentido anódico a $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$, en disoluciones de acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo de carbono vítreo a 100 mVs^{-1} utilizando una disolución de 1 mmol L^{-1} de **4 [Br]** (negro) y azul **4 [BF₄]** respectivamente.

Calculo de la Brecha energética por VC:

Con la información obtenida de esta técnica, se realizó un cálculo para una aproximación de la energía de la banda GAP para los sistemas **2a**, **2b** y **4**. Para ello, se analizan las diferencias entre los voltajes *onset* (inicio) de oxidación (sentido anódico) y reducción (sentido catódico), (Figura 42). En la Tabla 5 se incluyen los datos calculados de brechas energéticas (*band gaps*) a partir de los voltamperogramas, así como por la técnica de espectroscopia UV-visible.

De los valores de *onset* de oxidación (E_{ox}) y de reducción (E_{red}), se pueden realizar una extrapolación para estimar la energía asociada a los niveles de energía de HOMO y el LUMO, que se extraen de los datos donde inicialmente se oxida y se reduce el sistema, este método ha sido utilizado previamente, dando resultados confiables en otros sistemas.⁵⁰

Los potenciales *onset* para cada compuesto se determinaron por el trazo de dos líneas tangentes que intersectan al inicio del cambio de corriente para oxidación o reducción según aplique. El potencial de oxidación se adquiere del barrido de potencial positivo (sentido anódico) y el potencial de reducción a partir del barrido de potencial negativo (sentido catódico). Luego se obtienen los datos para el potencial de ionización (I_p) y la afinidad electrónica (E_a) (Figura 44), las cuales se extrapolan a los orbitales frontera HOMO y LUMO, respectivamente, siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$I_p = -(E_{ox} + 4.4) eV$$

$$E_a = -(E_{red} + 4.4) eV$$

$$E_g = I_p - E_a$$

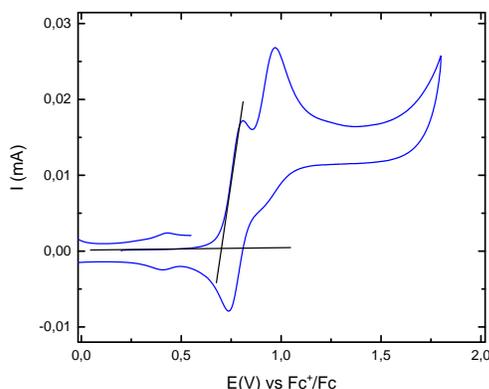


Figura 44. Voltamperogramas del compuesto **2b[Br]** para ejemplificar la forma de calcular los valores de onset (inicios) de oxidación (sentido anódico) y reducción (sentido catódico).

⁵⁰(a) Teimuri-Mofrad, R.; Rahimpour K.; Ghadari, R. *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *811*, 14. (b) Telleria, A.; Perez-Miqueo, J.; Altube, A.; Garcia-Lecina, E.; Cozar, A.; Freixa, Z. *Organometallics*, **2015**, *34*, 5513. (c) Shoji, T.; Ito, S.; Okujima, T.; Morita, N. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 5721.

Con esta metodología, se procedió a obtener los valores de brecha energética por voltamperometría cíclica para los compuestos **2a**, **2b** y **4**. Asimismo, al compararlos con los obtenidos a partir de los espectros de absorción electrónica en acetonitrilo (*Band gap* óptico), se observa que hay una tendencia similar en los datos obtenidos entre ambas técnicas y que el cambio de anión bromuro por tetrafluoroborato no modifica los resultados.

De acuerdo con los resultados de brechas energéticas calculadas por estos dos métodos, se puede observar que la brecha energética más pequeña siempre se obtiene para el compuesto **4**, luego el **2b** y por último el **2a**, independientemente del anión incluido en la estructura.

Tabla 8. Potenciales electroquímicos (onset) y estimación de las energías HOMO-LUMO y brechas energéticas de compuestos ferrocénicos D- π -A [**2a-b** y **4**][Br] y [**2a-b** y **4**][BF₄]

Compuesto	$E_{\text{onset ox}}^{[a]}$	$E_{\text{onset red}}^{[a]}$	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP Electroquímico (eV) ^[b]	GAP óptico (eV)	GAP teórico TDDFT ^[c] (eV)
2a [Br]	0.035	-1.49	-4.83	-3.31	1.52	1.87	2.06
2a [BF ₄]	0.040	-1.59	-4.84	-3.21	1.63	1.88	
2b [Br]	0.036	-1.43	-4.84	-3.37	1.47	1.85	2.05
2b [BF ₄]	0.037	-1.48	-4.84	-3.32	1.52	1.85	
4 [Br]	-0.03	-1.11	-4.77	-3.69	1.08	1.63	1.98
4 [BF ₄]	0.033	-1.07	-4.83	-3.73	1.10	1.63	

[a] Valores de potencial vs Fc⁺/Fc, [b] Energía de Band gap: LUMO - HOMO. [c] PBE0 6-311++G(d)/LanI2dz, 50 estados en acetonitrilo.

Estudio Computacional de los compuestos **2a**, **2b**, **4**, **6a**, **6b** y **7**:

La teoría de los funcionales de la densidad se basa en un gradiente de la densidad electrónica que posee cada átomo asociado con los enlaces en las moléculas; esta aproximación teórica ha sido explotada para describir las propiedades estructurales de una gran variedad de moléculas y uno de estos ha sido la medición de valores energéticos de orbitales frontera. Los funcionales de intercambio-correlación son los que han dado mejores resultados para la explicación de variables ópticas en los compuestos.⁵¹

Con el propósito de validar y explicar de mejor manera el fenómeno de transferencia de carga que existe en las moléculas **2a**, **2b**, **4**, **6a**, **6b** y **7**, utilizando como referencia los datos de espectroscopia UV-visible, se analizaron los estados excitados para cada sistema, utilizando t-HCTHhyb y base 6-311⁺⁺G(d)/LanI2dz (para el hierro) para optimizar los sistemas y la obtención de los resultados de energías de transición, observando una diferencia

⁵¹ a) Zhao, Y., Truhlar, D.G., *Theor Chem Acc*, **2008**, 120, 215. b) Jacquemin, D., Perpète, E.A., Ciofini, I., Adamo, C., *J. Chem.Theory Comput.*, **2010**, 6, 1532.

promedio entre valores de máximos de absorción experimentales y teóricos de 0.2 eV, lo que representa un error del 6%.

Cabe mencionar que para el modelado de los compuestos de cadena larga se hizo una aproximación, analizando solo el fragmento cromóforo en estudio, donde ocurre la transferencia electrónica, utilizando como grupo alifático el metilo (**2a'**, **2b'** y **4'**). Para validar las optimizaciones, se compararon valores de longitudes de enlace y ángulos con respecto a los datos cristalográficos obtenidos para el compuesto **2b'**, reportado en la literatura.⁵²

Con respecto a los resultados de los orbitales frontera, en las figuras se puede observar que la transición $d-\pi^*$ está dominada por la transición HOMO-LUMO en su mayoría (Figura 45) y para la transición $\pi-\pi^*$ el HOMO-2-LUMO es el dominante (Figura 46), y ambas transiciones se muestra un carácter de transferencia desde el metal hacia el grupo electro-aceptor, siguiendo un patrón similar para los sistemas **2a** y **4**.

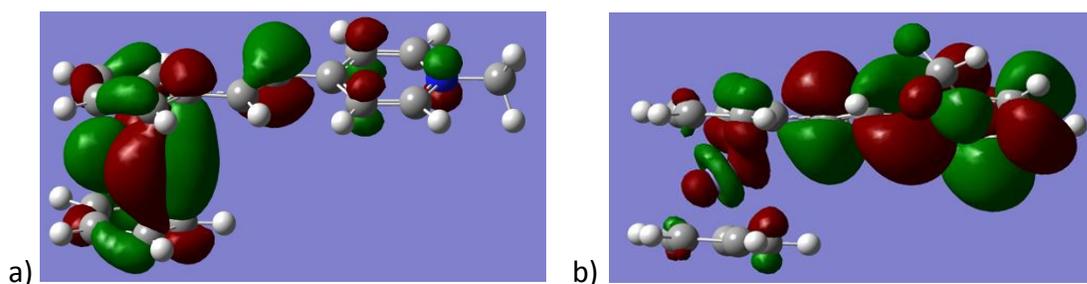


Figura 45. a) HOMO de **2b**. b) LUMO de **2b**. Transición de orbitales frontera que contribuye con 63.9% con la banda $d-\pi^*$.

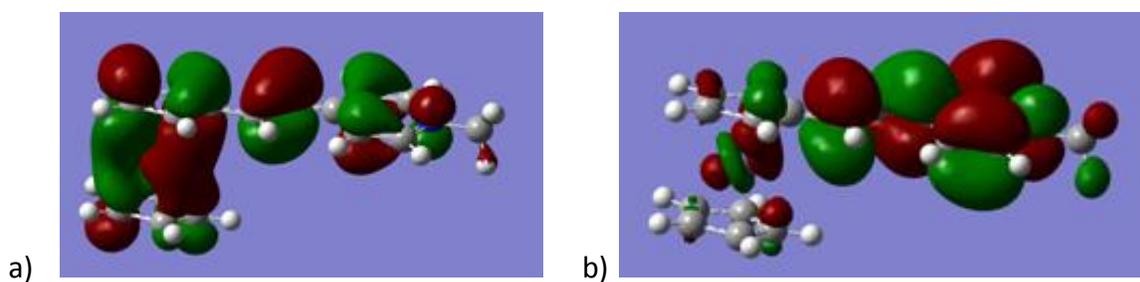


Figura 46. a) HOMO-2 de **2b**. b) LUMO de **2b**. Transición de orbitales frontera que contribuye con 96.4% con la banda $\pi-\pi^*$.

En los compuestos **2a'**, **2b'** y **4'**, Los orbitales frontera HOMO, HOMO-1, HOMO-2 y HOMO-3 están deslocalizados en su mayoría sobre el fragmento ferroceno, cuando los LUMO y LUMO+1 se observan alrededor del fragmento catión heterociclo. La mayoría de las transiciones electrónicas observadas en los estados excitados se relacionan con la

⁵² K. Roque, F. Barange, G. G. A. Balavoine, J.-C. Daran, P. G. Lacroix, E. Manoury, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637, 531.

transferencia electrónica del complejo metálico hacia el anillo heteroaromático, explicando la naturaleza de las señales observadas por espectrofotometría UV-visible, donde la señal de baja energía en los espectros (alrededor de los 600 nm), está asociada con el estado excitado S2 para los compuestos **2a'**, **2b'** y **4'**, donde la transición HOMO-LUMO es la predominante, observando otras contribuciones significativas: HOMO-LUMO+3 (**2a'**), HOMO-LUMO+3 (**2b'**).

Los compuestos **2a'** y **2b'** muestran que la banda de alta energía en los espectros de UV-visible (alrededor de 400 nm), está asociada al estado de transición S7 con una predominancia de HOMO-2-LUMO, y para el compuesto **4'** la banda de alta energía (alrededor de 400 nm), se atribuye al estado de transición S6 con un aporte mayoritario de HOMO-2-LUMO. Los datos sobre la contribución de orbitales frontera en los compuestos y en cada transición se observan en la tabla 9.

A partir de la información obtenida de los cálculos computacionales, se puede deducir que los compuesto ferrocénicos estudiados, presentan una menor brecha energética cuando las estructuras son iónicas en el fragmento electro-aceptor, así como cuando el nitrógeno del heterociclo está en posición opuesta al enlace con la olefina. Además, se puede concluir que cuando el fragmento heterociclo tiene un anillo fusionado adicional, como en la quinolina en el compuesto **4** mejoran las propiedades de transferencia de carga en el colorante *push-pull*.

En resumen, las estructuras tipo ferrocénicas con *N*-heterociclos catiónicos, unidos mediante una olefina, presentan mejores propiedades ópticas y electroquímicas para ser probados en dispositivos semiconductores en contraste con los análogos neutros, y esto se refleja en la eficiente transferencia de densidad electrónica en este tipo de sistemas, siendo el compuesto **4[Br]**, el que presenta la brecha energética (*Band gap*) menor, tanto óptico, electroquímico y teórico.

Del estudio computacional, se puede concluir que los compuestos que contienen un fragmento heterociclo iónico presentan valores energéticos en sus orbitales frontera HOMO-LUMO apropiados que favorecen un valor de brecha energética teórica muy cercana a los valores obtenidos mediante el estudio de los espectros de absorción electrónica experimental. Asimismo, mediante estos estudios fue posible identificar la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas en la banda de absorción de menor energía óptica, las cuales tienen un fuerte carácter MLTC.

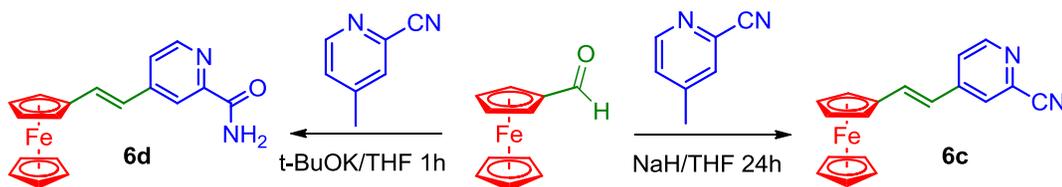
Tabla 9. Estados excitados de los compuestos **2a'**, **2b'** y **4'**, obtenidos mediante DFT-TD.

Estructura	$\lambda_{\max, \text{exp}}$ ^a (nm)	$\lambda_{\max, \text{calc}}$ ^b (nm)	Estado excitado	E_{calc} (eV)	f_{os}	Contribución de orbitales
2a'	533 2a [Br]	603	singulete 2	2.0545	0.0871	73 -> 77 -0.25597 (13.9%, HOMO-1→LUMO+2) 73 -> 78 -0.10274 (2.2%, HOMO-1→LUMO+3) 74 -> 75 0.51127 (55.4%, HOMO→LUMO) 74 -> 76 0.12288 (3.2%, HOMO→LUMO+1) 74 -> 77 0.10658 (2.4%, HOMO→LUMO+2) 74 -> 78 -0.32788 (22.8%, HOMO→LUMO+3)
	347 2a [Br]	395	singulete 7	3.1418	0.7735	72 -> 75 0.65690 (90.4%, HOMO-2→LUMO) 73 -> 77 0.15351 (4.9%, HOMO-1→LUMO+2) 74 -> 76 0.14901 (4.7%, HOMO→LUMO+1)
2b'	548 8 [I]	618	singulete 2	2.0005	0.1089	73 -> 78 -0.24415 (12.8%, HOMO-1→LUMO+3) 74 -> 75 0.54490 (63.9%, HOMO→LUMO) 74 -> 77 0.10816 (23.3%, HOMO→LUMO+2)
	360 8 [I]	404	singulete 7	3.0696	0.9265	72 -> 75 0.67027 (96.4%, HOMO-2→LUMO) 73 -> 78 0.12908 (3.6%, HOMO-1→LUMO+3)
4'	595 9 [I]	660	singulete 2	1.8776	0.1696	86 -> 91 -0.18215 (7.0%, HOMO-1→LUMO+3) 87 -> 88 0.60531 (77.4%, HOMO→LUMO) 87 -> 90 0.17331 (6.3%, HOMO→LUMO+2) 87 -> 92 0.20896 (9.2%, HOMO→LUMO+4)
	403 9 [I]	448	singulete 6	2.7685	0.7363	84 -> 88 -0.20464 (8.8%, HOMO-3→LUMO) 84 -> 92 -0.11356 (2.7%, HOMO-3→LUMO+4) 85 -> 88 0.62683 (82.8%, HOMO-2 - LUMO) 86 -> 91 -0.16457 (5.7%, HOMO-1→LUMO+3)

^aDatos obtenidos en acetonitrilo. ^bDatos obtenidos de espectros simulados.

6.2 Comparación de la capacidad electroceptora de distintos fragmentos *N*-heterociclos en los sistemas ferrocénicos de tipo donador/aceptor.

Con el propósito de profundizar en el estudio de otros compuestos ferrocénicos donador-aceptor semejantes, se llevó a cabo la síntesis de otros derivados ferrocénicos por medio de reacciones tipo Knoevenagel (Esquema 6), en donde se modificó la naturaleza del grupo electroceptor. Los compuestos **6c** y **6d** fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas comunes, lográndose confirmar la estructura del compuesto **6c** mediante difracción de rayos-X de monocristal. Asimismo, se evaluó su comportamiento óptico por espectrofotometría UV-visible.



Esquema 6. Síntesis de los compuestos **6c** y **6d**.

A modo de ejemplo se muestra el espectro de RMN ^1H (Figura 47) del compuesto **6c**, donde se observa una señal doble en 8.59 ppm que corresponde al protón H6 que es vecino al nitrógeno del heterociclo aromático. Una señal simple en 7.69 ppm, que corresponde a la posición H3 del anillo heterociclo; luego una señal doble H5 que pertenece al anillo heterociclo y es vecino de H6. Posteriormente, se observa a frecuencias más bajas al sistema olefínico, como un sistema AB, H9 en 7.26 y H8 en 6.59 ppm, con una constante de acoplamiento de 15 Hz. Asimismo, se pueden observar los protones correspondientes al sistema ferrocénico; en este caso el anillo Cp monosustituido incluye a los protones H11 y H12 en 4.53 ppm, H13 y H14 en 4.43 ppm, y el anillo Cp sin sustituir H15 como una señal simple en 4.17 ppm, que integra para cinco protones.

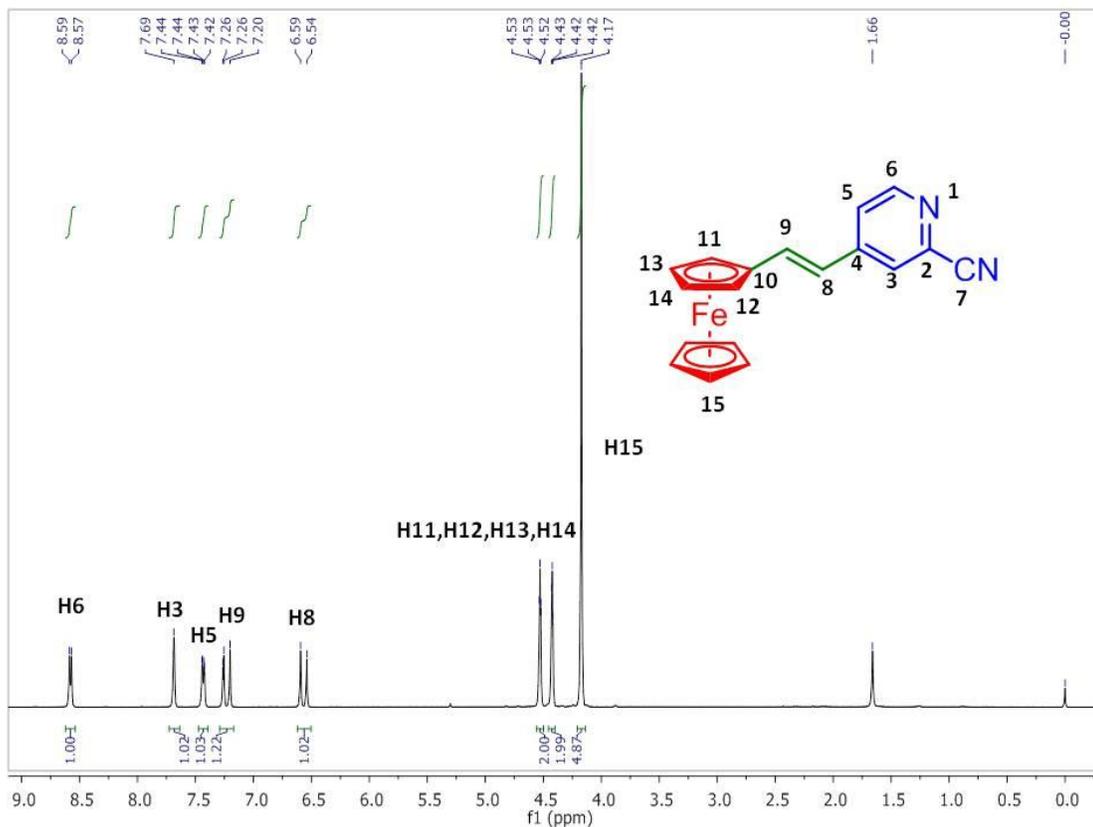


Figura 47. Espectro de RMN ^1H para **6c** en CDCl_3 (300 MHz).

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 48), se observa el átomo de carbono C6 en 152.3 ppm, como la señal más desplazada que pertenece al carbono que se encuentra vecino al nitrógeno del heterociclo, C4 presenta una señal en 146.6 ppm que corresponde al carbono cuaternario que se encuentra en la posición 4 del heterociclo, el carbono C9 en 135.8 ppm, se adjudica al carbono de la olefina que se ve más desplazado en el compuesto. Luego tenemos la señal del carbono cuaternario C2 en 134.3 ppm que está unido a un grupo nitrilo en el heterociclo, C8 una señal en 124.8 ppm, que forma parte de del otro carbono de la olefina. Los átomos de carbono C3 y C5 corresponden a los carbonos restantes del heterociclo y se encuentran en 122.9 y 120.6 ppm. Asimismo, podemos encontrar C7 en 117.5 ppm que corresponde al carbono del grupo nitrilo, C10 muestra una señal característica del carbono cuaternario del anillo Cp mono sustituido del ferroceno a 80.6 ppm, los átomos C11 y C12 se traslapan en una señal ubicada en 70.5 ppm y de manera similar C13 y C14 se encuentran contenidos en la señal de 67.8 ppm. Finalmente, C15 se identifica como una señal intensa en 69.5 que corresponde a los carbonos del anillo Cp sin sustituir del ferroceno.

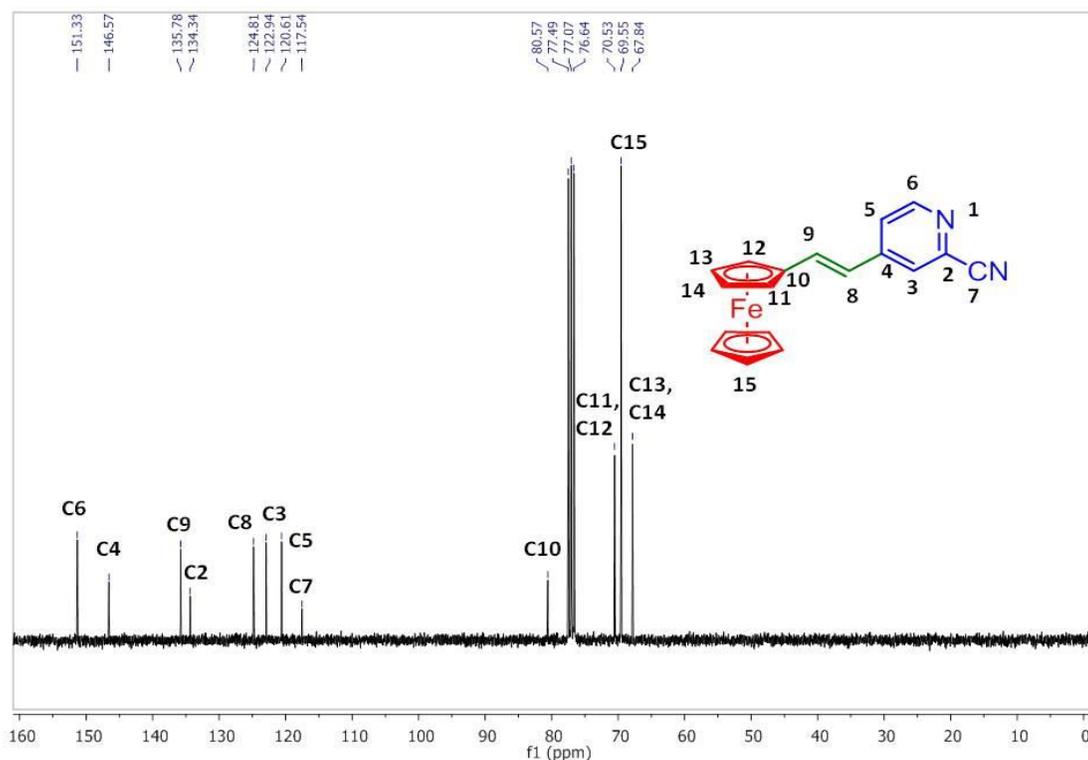


Figura 48. Espectro de RMN ^{13}C de **6c** en CDCl_3 (75 MHz).

En el espectro de Infrarrojo por ATR para **6c** (Figura 49), se observa la vibración característica de C-H a 2912 cm^{-1} , así como la vibración específica para grupos nitrilo en 2234 cm^{-1} y la de la doble ligadura C=C en 1628 cm^{-1} .

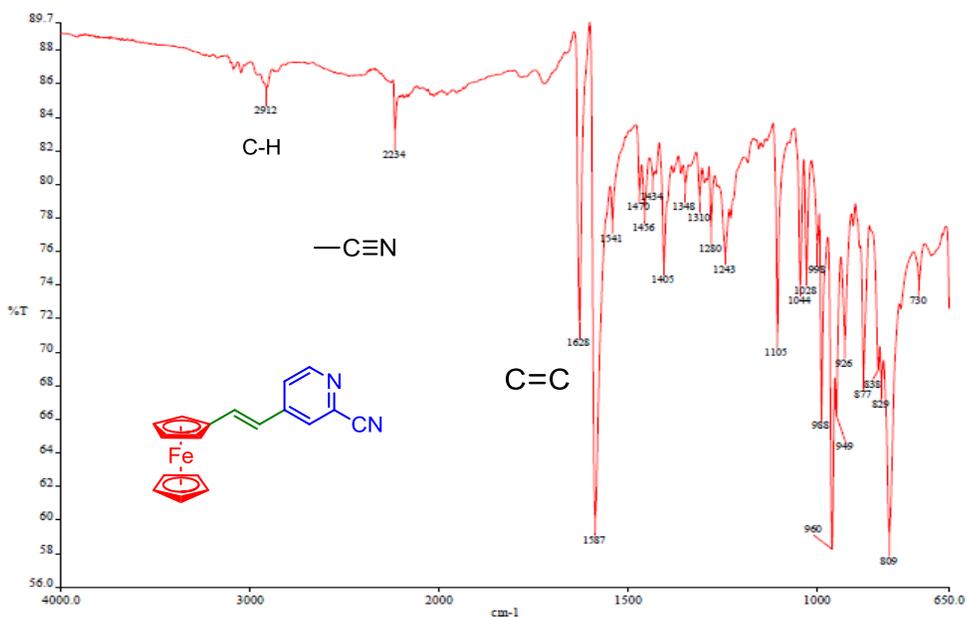


Figura 49. Espectro de IR-ATR de **6c**.

En el espectro de masas del compuesto **6c** (Figura 50) obtenido por medio de impacto electrónico EI^+ como técnica de ionización, se observa que el pico base corresponde al ion molecular en 314 m/z . El análisis de masas de alta resolución concuerda con lo esperado.

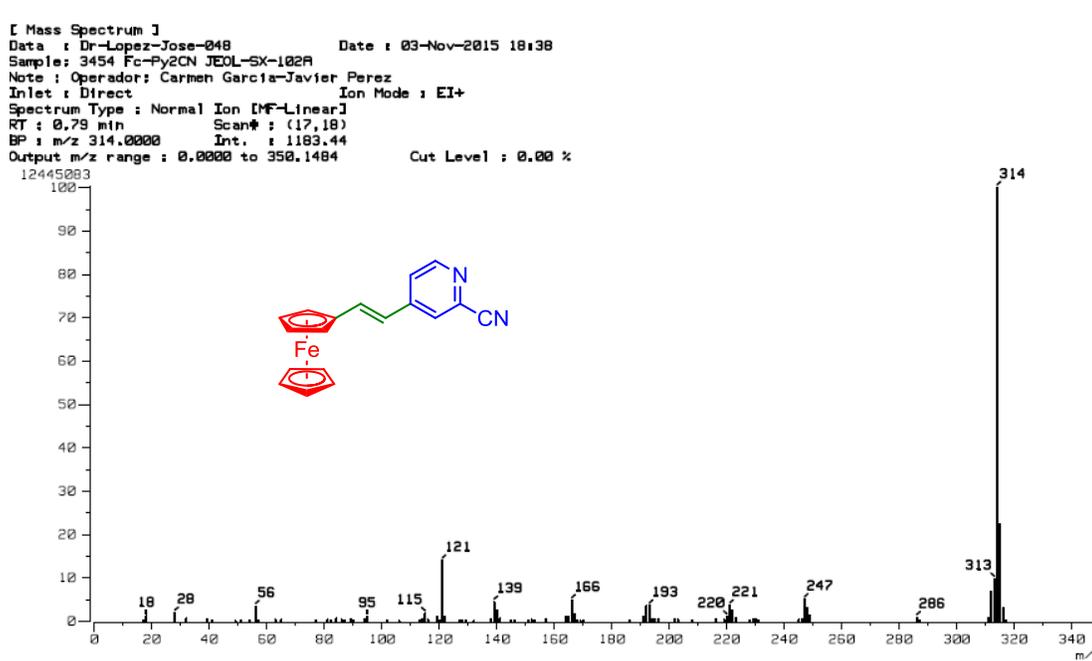


Figura 50. Espectro de EM- EI^+ del compuesto **6c**.

Del compuesto **6c**, fue posible obtener cristales adecuados, lo que permitió conocer la estructura cristalina mediante difracción de Rayos-X. El diagrama ORTEP del compuesto **6c** se muestra en la Figura 51. Los datos de parámetros de enlace indican que la longitud del grupo nitrilo corresponde a un enlace triple carbono-nitrógeno, se observa que la longitud de enlace para el sistema de olefina C11 y C12 es similar a la longitud promedio de las longitudes para alquenos de sistemas donador aceptor como el DANS (1.35Å),⁵³ y con lo reportado en la literatura con sistemas muy similares (1.366Å).⁵⁴ El ángulo de torsión entre C1-C11-C12-C13 es cercano a 1.44°, lo que denota una buena planaridad en el sistema y es comparable a lo observado en otros sistemas parecidos reportados en la literatura.⁴⁹ Los datos generales de la cristalografía se muestran en la tabla 10.

⁵³ Vijayakumar, T., Hubert Joe, I., Reghunadhan Nair, C.P., Jayakumar, V.S., *Chem. Phys.* **2008**, 343, 83.

⁵⁴ Coe, B.J., Fielden, J., Foxon, S.P., Asselberghs, I., Clays, K., Van Cleuvenbergen, S., Brunshwig, B.S. *Organometallics* **2011**, 30, 5731.

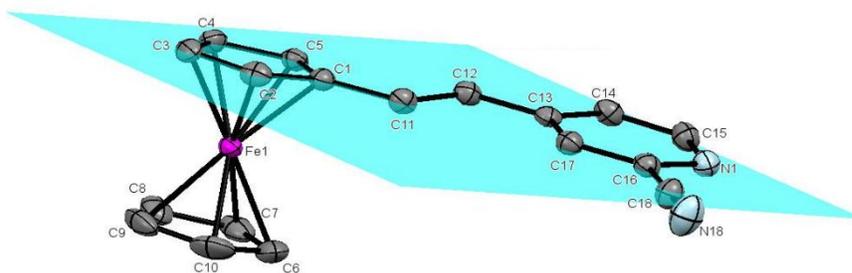


Figura 51. Proyección tipo ORTEP (50%) de la estructura molecular del compuesto **6c** con elipsoides térmicos al 30% de nivel de probabilidad. Distancias de enlace (Å) selectas: C1-C11, 1.458(3); C11-C12, 1.337(3); C12-C13, 1.459(3); C18-N18, 1.143(3); C16-N1, 1.348(3); C15-N1, 1.327(3). Angulo de torsión (°): C1-C11-C12-C13, 1.44.

Tabla 10. Datos cristalográficos de **6c**.

Compuesto	6c
Formula empírica	C ₁₈ H ₁₄ FeN ₂
Masa molecular/g*mol ⁻¹	314.16
Color	Rojo
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 2 ₁ /c
Temperatura de adquisición (K)	173
Tamaño del cristal (mm)	0.37 X 0.15 X 0.10
a/Å	11.1907(3)
b/Å	11.5571(3)
c/Å	11.5415(3)
α/°	90
β/°	110.867(3)
γ/°	90
V/Å ³	1394.78(7)
Z	4
D _{calc} /g*cm ⁻³	1.496
μ/mm ⁻¹	1.07
θ rango de colección de datos	3.8990-30.6200
F(000)	648
No. de reflexiones colectadas	15410
Tipo de radiación	Mo Kα
R factor (%)	2.93

Para el compuesto **6d**, se corrobora la estructura del compuesto que previamente había sido propuesta por otras técnicas de caracterización, mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 52 se muestra la proyección tipo ORTEP de este compuesto y a

partir de los datos cristalográficos se observa un alto grado de desorden posiblemente debido a que los datos de colección fueron adquiridos a temperatura ambiente. No obstante, de manera cualitativa se puede ver que existe un menor grado de planaridad entre el ferroceno y el fragmento heterociclo debido al ángulo de torsión observado (Figura 51). Asimismo, se observa la formación de interacciones por puente de hidrógeno intermolecular entre el nitrógeno de la piridina con un hidrógeno de la amida de otra molécula, así como la interacción del oxígeno carbonílico con otro hidrógeno de la amida de otra molécula (Figura 53). Los datos cristalográficos recolectados del compuesto **6d** se muestran en la tabla 11.

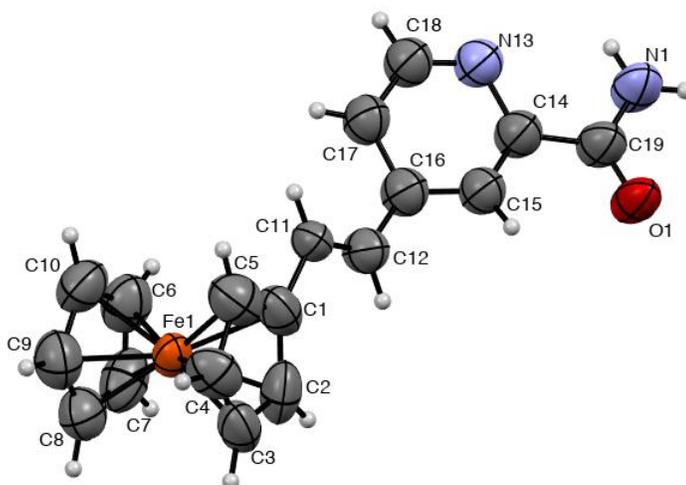


Figura 52. Proyección tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto **6d**, con elipsoides térmicos al 30% de nivel de probabilidad. Distancias de enlace (Å) selectas: C1-C11, 1.49(2); C11-C12, 1.29(2); C12-C16, 1.49(2); C19-N1, 1.33(2); C14-N13, 1.47(2); C19-O1, 1.20(2). Ángulo de torsión (°): C1-C11-C12-C16, 3.67.

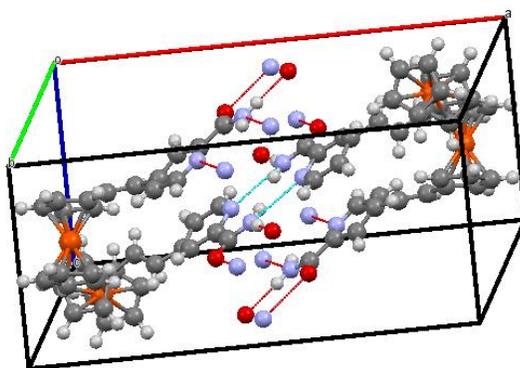


Figura 53. Unidad de celda de **6d** y las interacciones por puente de hidrógeno. Distancias de puentes de hidrógeno (Å): N13-N1(H_A), 3.046; O1-N1(H_B), 2.841.

Tabla 11. Datos cristalográficos de **6d**

Compuesto	6d
Formula empírica	C ₁₈ H ₁₆ FeN ₂ O
Masa molecular/g* mol^{-1}	332.18
Color	Café
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 2 ₁ /c
Temperatura de adquisición (K)	298
Tamaño del cristal (mm)	0.40 X 0.09 X 0.09
a/Å	21.3678(10)
b/ Å	7.7446(3)
c/ Å	10.9363(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	102.8389(10)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	1764.55(13)
Z	4
D _{calc} /g* cm^{-3}	1.250
μ/mm^{-1}	0.86
θ rango de colección de datos	2.806-26.728
F(000)	688
No. de reflexiones colectadas	3719
Tipo de radiación	Mo K α
R factor (%)	12.64

Estudio de las propiedades ópticas de los análogos ferrocénicos donador-aceptor

Se llevó a cabo un estudio solvatocrómico similar para los nuevos compuestos obtenidos **6c** y **6d**, observándose de manera general que los espectros de absorción electrónica no presentan cambios significativos cuando se modifica la naturaleza del disolvente. Ambos compuestos presentan dos bandas de absorción características, los desplazamientos de ambas transiciones electrónicas, así como el coeficiente de absorptividad molar, muestran un ligero comportamiento solvatocrómico negativo, el cual es más evidente en la transición π - π^* (Figura 54). En el caso del compuesto **6c**, que posee un grupo funcional nitrilo, este no presenta grandes variaciones en su espectro de absorción electrónica en cloroformo y acetonitrilo, pero en metanol se observa una disminución significativa del coeficiente de absorptividad molar en sus bandas de absorción, lo cual indicaría la posible formación de un complejo de transferencia de carga con el disolvente (Figura 55).

Figura 54. Espectros de UV-visible de **6d** en CHCl_3 , CH_3CN y MeOH.

Figura 55. Espectros de UV-visible de **6c** en CHCl_3 , CH_3CN y MeOH.

Realizando una comparación con los compuestos neutros previamente sintetizados **6b** y **7**, se observa que, en cloroformo el compuesto **6d** presenta un ligero corrimiento batocrómico de ambas transiciones y los coeficientes de absorptividad molar también aumentan (Figura 56).

Figura 56. Espectros de UV-visible de **6b**, **6c**, **6d** y **7** en CHCl_3 .

Al realizar este análisis en un disolvente polar aprótico como acetonitrilo, se observa un comportamiento similar y el compuesto **6d** presenta un mayor corrimiento hacia el rojo, cuando se compara la transición de menor energía asociada al carácter MLTC de estos compuestos.

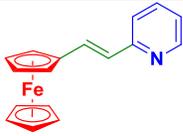
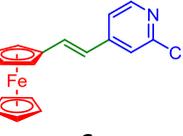
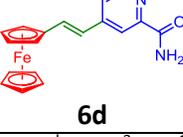
Figura 57. Espectros de UV-visible de **6b**, **6c**, **6d** y **7** en CH_3CN .

No obstante, cuando se analiza el comportamiento de estos compuestos en un disolvente polar prótico como metanol, es el compuesto **7** el que presenta los mayores corrimientos batocrómicos en ambas transiciones, en la transición $d-\pi^*$ presenta el mayor coeficiente de absorptividad molar y pero en la transición $\pi-\pi^*$ no es tan alta, siendo superada por el compuesto **6c** que posee grupo funcional amida.

Figura 58. Espectros de UV-visible de **6b**, **6c**, **6d** y **7** en MeOH.

En la Tabla 12 se incluyen los datos obtenidos de máximo de absorción y coeficientes de absorptividad molar en cloroformo, acetonitrilo y metanol, para esta serie de compuestos.

Tabla 12. Longitudes de onda máximos y coeficientes de absorptividad molar de compuestos neutros.

Estructura	CHCl ₃ , E _t (30)=39.1			CH ₃ CN, E _t (30)=45.6			MeOH, E _t (30)=55.4	
	λ^a, ϵ^b			λ^a, ϵ^b			λ^a, ϵ^b	
 6a	464, 1.4	317, 18.5	258, 11.5	461, 1.4	314, 17.9	261, 11.4-	471, 1.3	314, 16.2
 6b	467, 1.6	313, 18.8	271, 11.6-	465, 1.2	311, 16.5	264, 9.9;	472, 1.4	314, 15.3
 6c	490, 2.83	322, 21.60	243, 16.47	484, 2.56	319, 21.13	269, 8.75; 241, 15.98	477, 1.44	316, 12.91
 6d	477, 1.75	317, 15.91	244, 12.65	473, 1.91	316, 18.77		477, 1.86	316, 17.22

^a (nm) ^b ϵ ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), E_t(30)=Kcal/mol (factor empírico de energía de transición electrónica molar)⁵⁵

⁵⁵ Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994.** 94, 2319.

Asimismo, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica a los compuestos neutros, para observar su comportamiento bajo estas condiciones, lográndose identificar las señales i_{pa}/i_{pc} correspondientes a la oxidación de la entidad de ferroceno, que se observa como un sistema no reversible para **6c** y **6d** (Figura 59), debido a reacciones acopladas que podrían estar sucediendo en un proceso de adsorción sobre el electrodo de trabajo como en el caso de la señal I_{lap} .

Figura 59. Voltamperogramas en sentido anódico de **7**, **6c** y **6d**, obtenido en 0.1 M Bu_4NPF_6 , disolución de acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo carbono vítreo, 100 mVs^{-1} utilizando una disolución de 1 mmol L^{-1} de **7**.

En la tabla 13, se muestran los datos de potencial de media onda para el par ferroceno-ferricinio, en los que se determinan pequeñas diferencias en los valores obtenidos para cada compuesto. De este modo, si comparamos el comportamiento electroquímico de los compuestos **6c** y **6d**, se puede observar que el compuesto **6c** exhibe un potencial de media onda ligeramente mayor (Figura 59). Esto sugiere que la presencia del grupo nitrilo como grupo electroattractor dificulta el proceso de oxidación de ferroceno a ferricinio, la especie ferricinio es menos estable y posiblemente por esto, también se afecta la reversibilidad del proceso redox.

Tabla 13. Valores de potencial del fragmento ferroceno en los compuestos ferrocénicos D- π -A neutros.^a

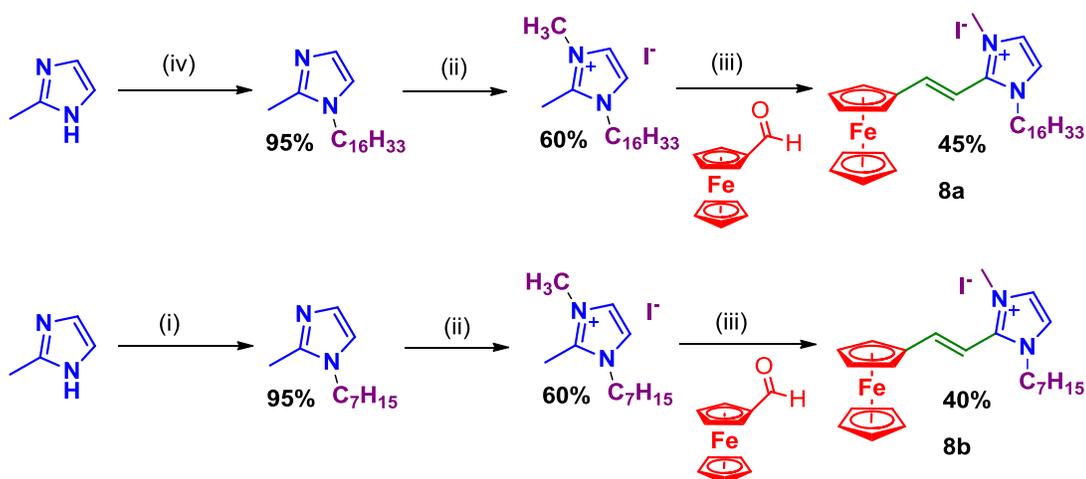
Entrada	Compuesto	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}^{[b]}$	$E_{pa} - E_{pc}$ (V/Fc ⁺ -Fc)
1	6c	0.057	-0.026	0.016	0.083
2	6d	0.051	-0.031	0.008	0.082
3	7	0.066	-0.003	0.032	0.069

^aDisolvente: acetonitrilo, electrolito: hexafluorofosfato de tetrabutilamonio. Todos los potenciales se reportan en V vs Fc⁺/Fc; ^b $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$.

De igual manera, se realizaron estudios de potencial de inversión, buscando identificar la correlación entre los picos I_{lap} y I_{lcp} y asociarlo con el proceso de formación de un radical catión sobre el fragmento heterociclo. A modo de ejemplo, se presenta el voltamperograma de los potenciales de inversión anódica del compuesto **6c**. Se puede apreciar que al cerrar la ventana de potencial en dirección hacia valores negativos, la señal de reducción I_{lap} tiene una correlación con la señal I_{lcp}, no obstante, no hay una clara definición de las señales (Figura 60).

Figura 60. Potencial de inversión anódico, obtenido en 0.1 M Bu_4NPF_6 , disolución de acetonitrilo, sobre electrodo de trabajo carbono vítreo, 100 mVs^{-1} utilizando una disolución de 1 mmol L^{-1} de **6c**.

Siguiendo con el propósito de entender mejor el comportamiento en las transferencias de cargas asociadas a este tipo de sistemas, se modificó la naturaleza del grupo electro-aceptor, por lo cual se sintetizaron los compuestos **8a** y **8b** que contienen un fragmento heterociclo π -excesivo en forma de un catión imidazolio, estos compuestos se obtuvieron en rendimientos moderados y en este caso se decidió modificar el tamaño de la cadena alifática sobre el átomo de nitrógeno (Esquema 7), incluyéndose radicales alquilo de 7 y 16 carbonos pensando en posibles aplicaciones por medio de películas delgadas, respectivamente.



Esquema 7. Síntesis de sistemas ferrocénicos con imidazolio como grupo electro atractor (**8a** y **8b**), (i) NaH/THF , $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ (ii) CH_3I /dietil éter (iii) KOH/EtOH (iv) NaH/THF , $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$.

Estos compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas convencionales. Por ejemplo, en el espectro de RMN ^1H (Figura 61) para el compuesto **8b**, se observa una señal H2 en 7.76 ppm que pertenece al protón del heterociclo que está cercano al nitrógeno con carga positiva, H3 se encuentra en 7.54 ppm que pertenece al otro átomo de hidrógeno del heterociclo. El fragmento olefina contiene a los átomos H6 y H7, que forman un sistema AB en 7.35 y 6.60 ppm, con una constante de acoplamiento de 12Hz, característica de un doble enlace con geometría *trans*. Asimismo, podemos encontrar los hidrógenos H9, H10 en 4.74 ppm y H11, H12 en 4.53 ppm, que corresponden a los hidrógenos del anillo ciclopentadieno monosustituido del ferroceno. Finalmente, se observa una señal intensa que integra para cinco hidrógenos asignados a H13 pertenecientes al anillo ciclopentadienilo sin sustituir. A frecuencias más bajas se observan las señales de los hidrógenos correspondientes a la cadena alifática.

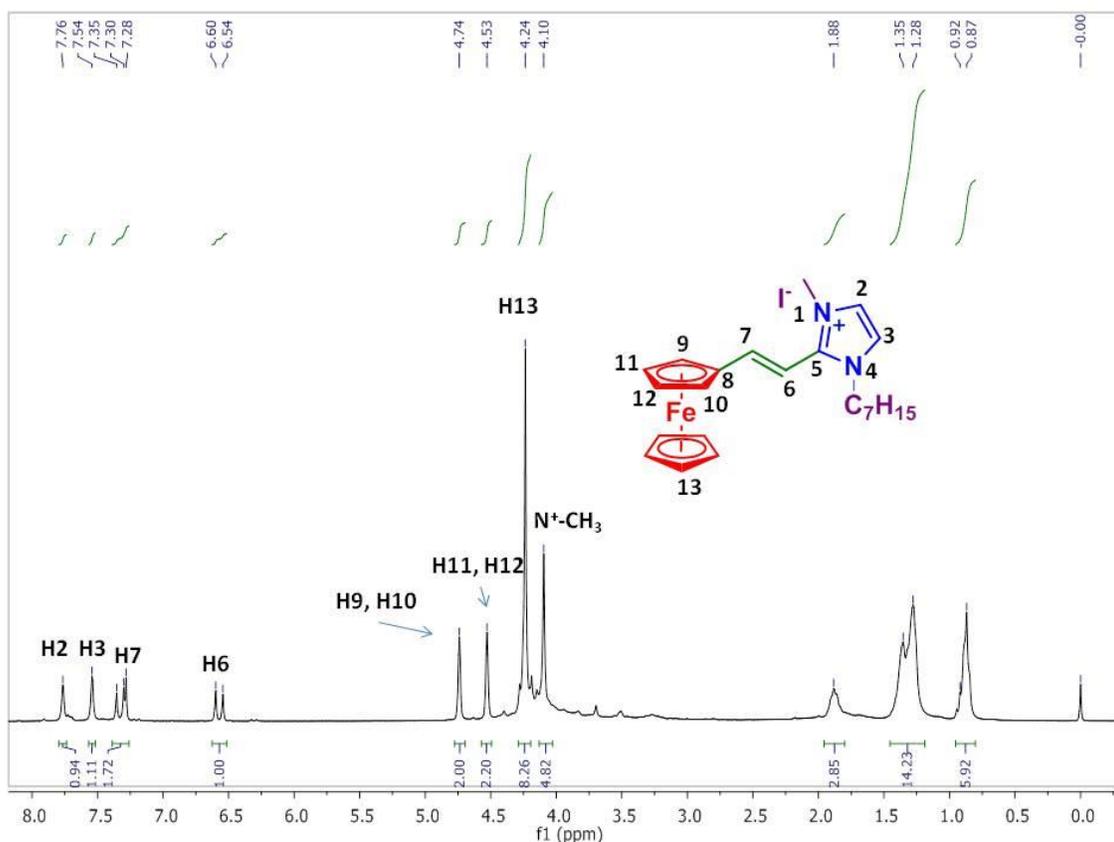


Figura 61. Espectro de RMN ^1H de **8b** en CDCl_3 (300 MHz).

La Figura 62 muestra el espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **8b**; la señal al C7 ubicada en 146.4 ppm de la olefina, el C5 en 142.8 ppm corresponde al carbono cuaternario del heterociclo, el C6 en 123.9 ppm, pertenece al otro carbono de la olefina. Asimismo, podemos

observar una señal en 121.5 ppm, que se asigna al carbono C2 del heterociclo, cercano al nitrógeno con carga, mientras que el átomo C3 se encuentra en 102.5 ppm. Las señales del ferroceno se encuentran en 79 ppm para el carbono cuaternario del ferroceno (C8), los átomos C9 y C10 se traslapan en una señal ubicada en 71.7 ppm, lo mismo sucede para C11 y C12 que se encuentran en 68.8 ppm. Los carbonos del anillo ciclopentadienilo sin sustituir, C13 aparecen en 70.0 ppm. Igualmente, podemos ver el carbono del metileno unido a nitrógeno en 49.4 ppm y en 37.7 ppm el carbono de metilo unido a nitrógeno. Hacia menores frecuencias se observan el resto de los átomos de carbono pertenecientes a la cadena alifática.

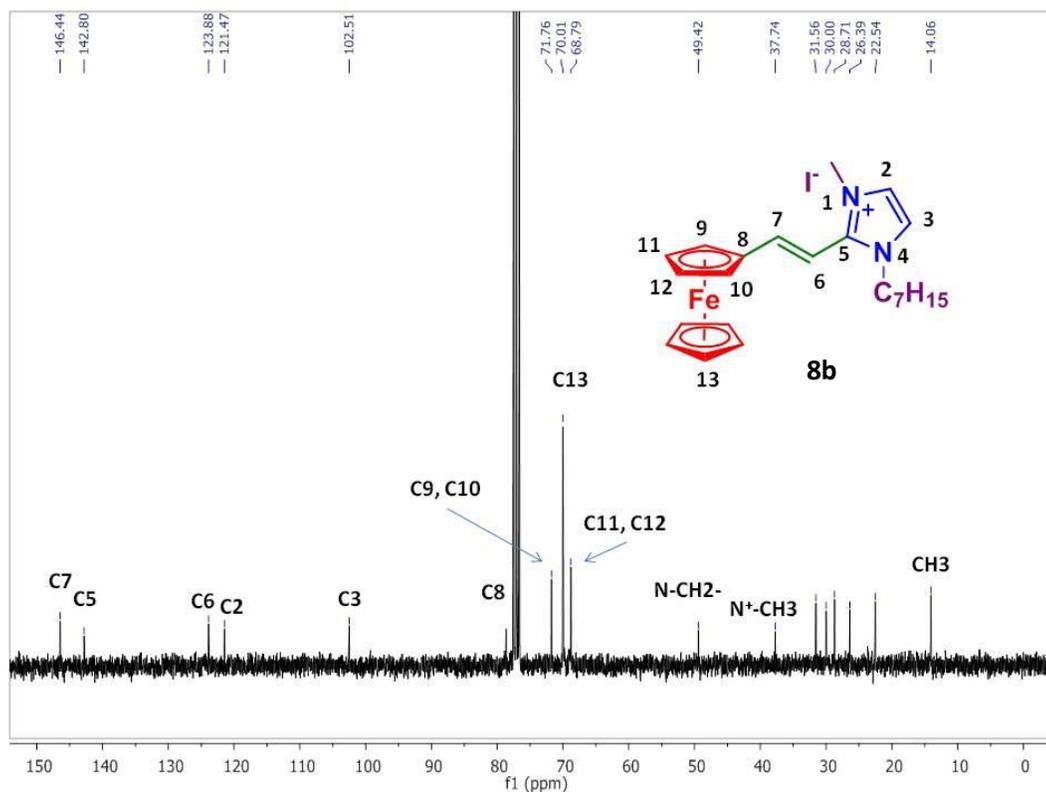


Figura 62. Espectro de RMN ^{13}C de **8b** en CDCl_3 (75 MHz).

En los espectros de absorción electrónica, se observa que esta modificación estructural en los compuestos del tipo donador-aceptor, no genera el resultado esperado, ya que la banda de absorción de menor energía se desplaza hacia valores de menor longitud de onda en comparación con las sales de piridinio y quinolinio (Figura 61), lo que sugiere que el fragmento imidazolio no es tan eficiente grupo electroattractor en comparación con las sales de piridinio y quinolinio (Figura 61). No obstante, se completaron los estudios de UV-visible para los compuestos **8a** y **8b**, así como los estudios de solvatocromismo. Se puede observar que tanto el compuesto **8a** como **8b** presentan dos bandas importantes que corresponden a

la transferencia MLCT ($d-\pi^*$) de baja energía y la transferencia ILCT ($\pi-\pi^*$) de mayor energía, así observando que no hay desplazamientos significativos entre compuestos y disolventes utilizados (Figuras 63 y 64), en comparación con el fragmento quinolinio que se tiene en el compuesto **4a**, el imidazolio posee bandas de energía más altas y menores coeficientes de absorptividad molar (Figura 65).

Por otro lado, la diferencia estructural entre ambos compuestos con fragmento imidazolio son el largo de cadena, que hace que el punto de fusión disminuya en cuanto más grande sea el grupo alquílico.

Figura 63. Espectro de UV-visible de **8a** en cloroformo y acetonitrilo.

Figura 64. Espectro de UV-visible de **8b** en cloroformo y acetonitrilo.

Figura 65. Espectro de UV-visible de **4a** y **8b** en CHCl_3 .

Observando los datos de la Tabla 14, la brecha energética óptica para los compuestos **8a** y **8b**, presentan resultados de 2.19 eV, que está en el rango de los valores observados en semiconductores orgánicos, pero el coeficiente de absorción de cada uno de ellos no es tan intenso cuando se comparan con los sistemas catiónicos vistos antes, como es el caso del compuesto **4[Br]** (Figura 64).

Tabla 14. Datos de brecha energética óptica para los compuestos **8a** y **8b**.

Entrada	Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	Band gap óptico (eV)
1	8a [I]	485	577	2.19
2	8b [I]	488	577	2.19
3	4 [Br]	595	761	1.63

Figura 66. Onset óptico para brecha energética de **8a**[I] en AcCN.

Estudio Computacional de los compuestos **8a** y **8b**:

Para respaldar y explicar de mejor manera los resultados obtenidos, se optimizaron las estructuras de los compuestos **8a** y **8b** utilizando funcionales de la densidad (τ -HCTC_{hyb}, 6-311⁺⁺), y los cálculos de los estados excitados utilizando también τ -HCTC_{hyb}, 6-311G⁺⁺/land2dz (Fe). Los resultados obtenidos indican que al igual que en compuesto **4**, existe un fenómeno de transferencia de carga en **8a** y **8b**. Al analizar los estados excitados del compuesto modelo **8'**, el cual incluye grupos metilo unidos a los átomos de nitrógeno de grupo imidazol, se observa una diferencia promedio de 0.2 eV entre los valores de máximos de absorción obtenidos experimentalmente y los teóricos, lo que representa un 6% de error para la transición menos energética. Asimismo, se observa para **8'** que la transición del estado singulete 2 posee tres contribuciones importantes de HOMO a LUMO+3, HOMO a LUMO y HOMO-1 a LUMO+1 siendo predominantes en ese orden y para el singulete 8, se observa predominantemente una transición entre HOMO-2 a LUMO+2. Los gráficos obtenidos para los orbitales moleculares calculados muestran un carácter de orbitales asociados al hierro (Figura 67).

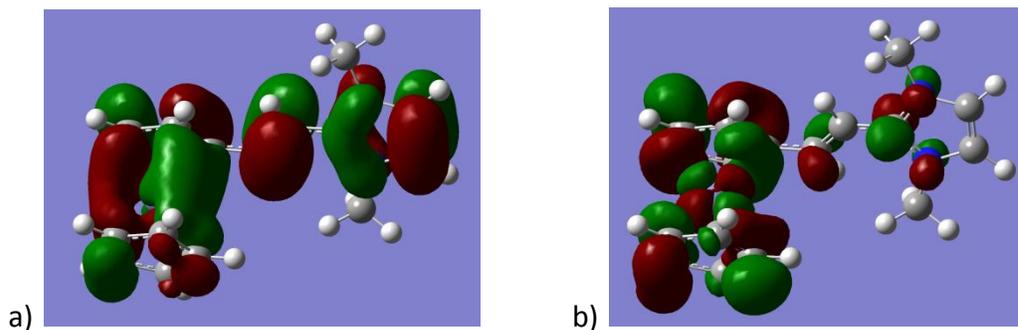


Figura 67. a) HOMO-2 de **8'**. b) LUMO+2 de **8'**. Transición de orbitales frontera que contribuye con 79.6% con la banda π - π^* .

En la tabla 15, se pueden observar los datos de las contribuciones de los orbitales frontera en las absorciones importantes que se muestran en los compuestos **8'** y **4'** para validar los resultados obtenidos experimentalmente de sus análogos.

Tabla 15. Estados excitados de los compuestos **4'**, **8'**, obtenidos mediante DFT-TD.

Compuesto	$\lambda_{\text{max, exp}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{max, calc}}^b$ (nm)	Estado excitado	E_{calc} (eV)	f_{os}	Contribución de orbitales
8'	489 8a [I]	624	singulete 2	1.9857	0.0179	74 -> 77 -0.3692 (23.8%, HOMO-1→LUMO+1) 75 -> 76 0.41720 (30.5%, HOMO→LUMO) 75 -> 78 0.51127 (45.7%, HOMO→LUMO+3)
	305 8a [I]	334.8	singulete 8	3.7033	0.7168	72 -> 76 -0.23095 (10.6%, HOMO-3→LUMO) 73 -> 76 0.63185 (79.6%, HOMO-2→LUMO+2) 74 -> 77 0.14901 (4.4%, HOMO-1→LUMO+2) 75->76 0.12048 (3.1%, HOMO→LUMO) 75->78 -0.10830 (2.3%, HOMO→LUMO+2)
4'	595 9 [I]	660	singulete 2	1.8776	0.1696	86 -> 91 -0.18215 (7.0%, HOMO-1→LUMO+3) 87 -> 88 0.60531 (77.4%, HOMO→LUMO) 87 -> 90 0.17331 (6.3%, HOMO→LUMO+2) 87 -> 92 0.20896 (9.2%, HOMO→LUMO+4)
	403 9 [I]	448	singulete 6	2.7685	0.7363	84 -> 88 -0.20464 (8.8%, HOMO-3→LUMO) 84 -> 92 -0.11356 (2.7%, HOMO-3→LUMO+4) 85 -> 88 0.62683 (82.8%, HOMO-2 - LUMO) 86 -> 91 -0.16457 (5.7%, HOMO-1→LUMO+3)

En resumen, la utilización de compuestos D- π -A formados por entidades de ferroceno y derivados de piridina sustituidos, en la posición α al nitrógeno, con un grupo nitrilo ó amida poseen propiedades similares al compuesto **7**, que en lugar del fragmento de piridina posee un anillo de quinolina. Se obtuvieron monocristales de los compuestos **6c** y **6d**, donde para el primero se puede observar una buena planaridad entre los fragmentos donador y aceptor (Figura 50), con respecto al compuesto **6d**. Sin embargo, este último presenta interacciones de puente de hidrógeno, los cuales modifican su comportamiento y empaquetamiento en el estado sólido (Figura 52).

En cuanto al fragmento imidazolio unido a ferroceno, este no presenta una transferencia de densidad electrónica tan eficiente como ocurre con el compuesto **4** (ferroceno-olefina-quinolinio), probablemente debido a que proviene de un fragmento π excesivo.

6.3 Modificación de la naturaleza del grupo donador en sistemas donador-aceptor.

Como se pudo constatar, el comportamiento óptico de los sistemas donador-aceptor iónicos no se modifica de manera importante cuando se cambia la naturaleza del contraión o cuando se modifica el tamaño de la cadena alifática; no obstante, cuando los sistemas donador-aceptor poseen una cadena de menor tamaño, mejora la manipulación y purificación de estos, lo cual permite una mejor caracterización. Asimismo, los resultados obtenidos permiten seleccionar al fragmento quinolinio como el mejor grupo aceptor. Por esta razón, se decidió continuar con los estudios de modificación estructural en el fragmento electro-donador contenido en los sistemas donador-aceptor, incluyendo como sustituyente en el átomo de nitrógeno del anillo quinolinio funcionalizado una cadena de siete átomos de carbono.

Siguiendo con el objetivo de modificar y comparar la naturaleza del grupo electro-donador en los compuestos *donador-aceptor* propuestos en este proyecto, se llevó a cabo la síntesis de tres nuevos derivados, incluyendo heterociclos aromáticos π -excesivos como pirrol, tiofeno y selenofeno, dejando fijo el fragmento quinolinio como grupo electroaceptor con cadenas de siete carbonos.

En la última década, se han utilizado heterociclos aromáticos de cinco miembros como fragmentos electro-donadores, o bien como conectores π que facilitan el fenómeno de transferencia de carga intramolecular. En el área de polímeros, este tipo de anillos heterocíclicos se utilizan con frecuencia para la generación de polímeros orgánicos con propiedades semiconductoras y/o fluorescentes (Figura 68).⁵⁶

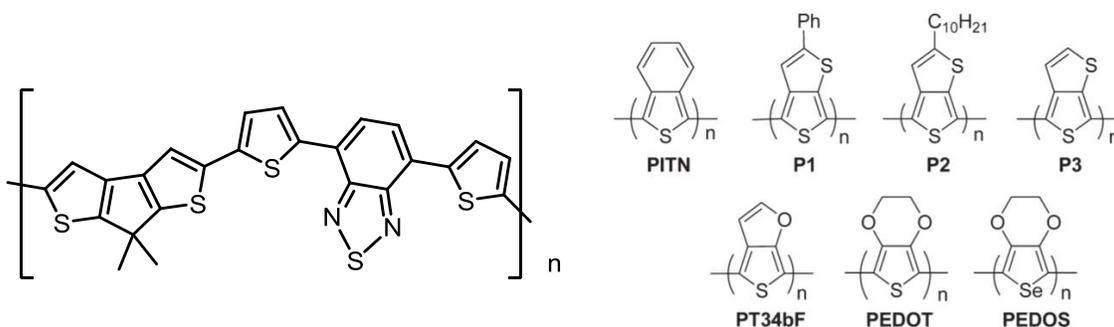


Figura 68. Ejemplo de polímeros con tiofeno y selenofeno para semiconductores.^{57,58}

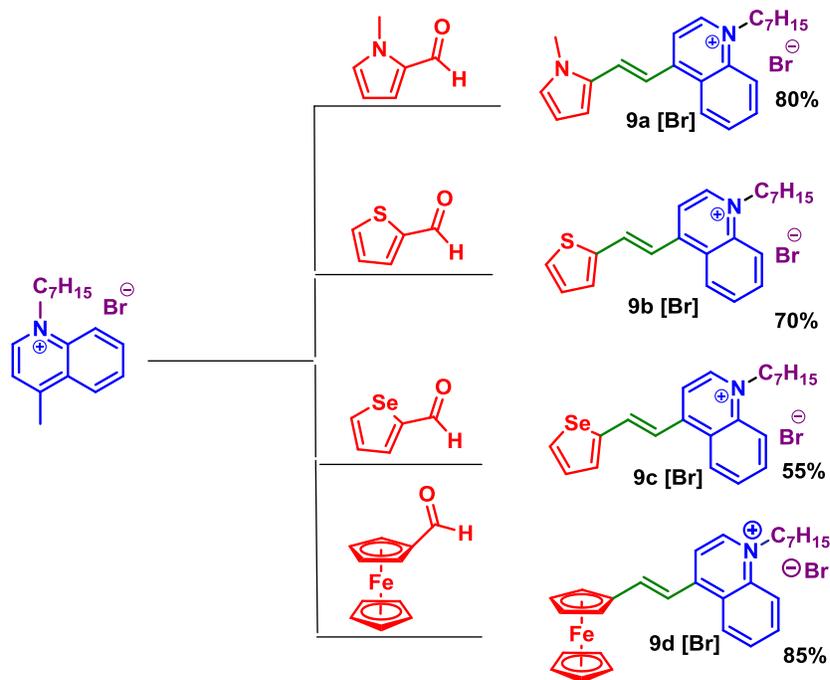
⁵⁶ Labrunie, A.; Jiang, Y.; Baert, F.; Leliege, A.; Roncali, J.; Cabanetos, C.; Blanchard, P. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 102550.

⁵⁷ Moulé, J.; Tsami, A.; Bunnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4045.

⁵⁸ Patra, A.; Wijsboom, Y.H.; Leitus, G.; Bendikov, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 896.

Como bien ya se mencionó, el fragmento tiofeno y sus polímeros derivados, han sido estudiados en la aplicación de dispositivos, junto con el selenofeno.⁵⁹ Sin embargo, el mecanismo involucrado en las transiciones electrónicas de estos precursores en los dispositivos optoelectrónicos, aún es objeto de estudio para calcógenos más pesados que el azufre. En los calcógenos de mayor tamaño como selenio y telurio aumenta su capacidad de polarización. Se puede modular el potencial de óxido-reducción y las propiedades ópticas cuando se compara derivados isoestructurales generan un ensanchamiento de las bandas de absorción en la región UV-visible.

En este contexto, se prepararon los compuestos **9a-c** mediante una metodología similar a la descrita anteriormente, empleando los aldehídos del heterociclo correspondiente en combinación con el bromuro de 1-heptil-4-metilquinolinio, en condiciones básicas. Los rendimientos obtenidos fueron de moderados a buenos. Para fines de comparación, se realizó la síntesis del compuesto **9c**, que incluye como fragmento electrodonador al ferroceno (Esquema 8).



Esquema 8. Reacción para obtener los productos donador-aceptor con heterociclos, utilizando piperidina a reflujo de metanol, **9a-d[Br]**.

⁵⁹ Haid, S.; Mishra, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bauerle, P. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4435.

A modo de ejemplo, se presenta la caracterización para el compuesto **9b [Br]**, el cual muestra en su espectro de RMN ^1H (Figura 69), dos señales dobles en 7.56 y 7.52 ppm, los cuales se adjudican a los dos protones del tiofeno H15, H13. Asimismo, se puede observar una señal triple en 7.16 ppm que pertenece a un hidrógeno del tiofeno H14. El fragmento quinolinio se identifica por la señal doble en 10.30 ppm que pertenece al hidrógeno H1 vecino al nitrógeno con carga positiva, H8 se ubica en 8.56 ppm y también se observa como una señal doble. Asimismo, se observa otra señal doble en 8.47 ppm perteneciente al fragmento electroceptor, etiquetado como H5; los átomos de hidrógeno H7, H2 y H6 muestran señales múltiples que se encuentran en 8.21, 8.13 y 7.63 ppm, respectivamente. Por otra parte, el fragmento olefina H11 y H10 se puede identificar por un par de señales dobles en 8.19 y 7.58 ppm, con una $J = 15$ Hz. Finalmente, hacia campo alto se observan el grupo de señales que corresponden a la cadena alifática, destacando aquella asociada al metileno unido al átomo de nitrógeno de la quinolina en 5.19 ppm.

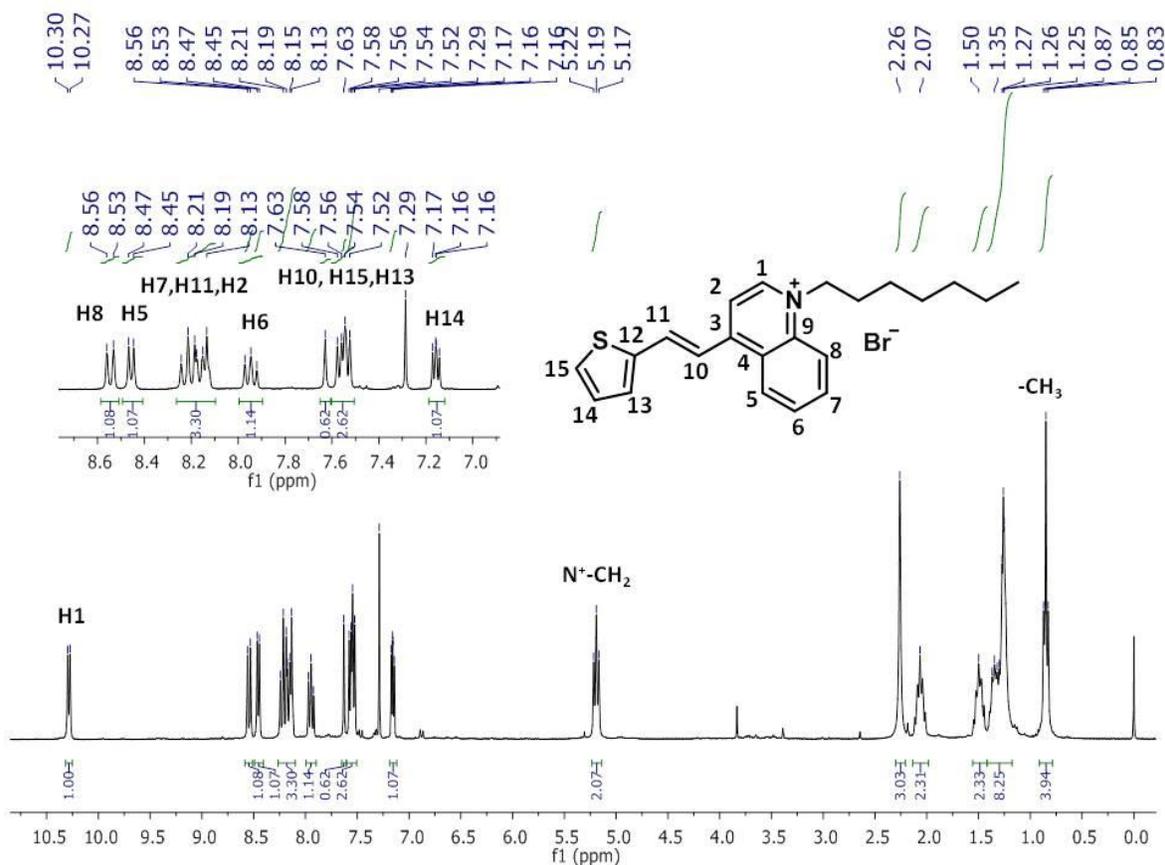


Figura 69. Espectro de RMN ^1H de **9b [Br]** en CDCl_3 (300 MHz).

En el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 70) para el compuesto **9b [Br]**, se observa las señales del fragmento tiofeno C13 en 140.7 ppm, el átomo de carbono C16 en 130.2 ppm, C14 en 129.2 ppm y C15 en 128.9 ppm. El fragmento aceptor quinolinio muestra un patrón de desplazamiento consistente con las señales observadas anteriormente para este fragmento. Asimismo, el fragmento de tipo olefina se pudo identificar por las señales etiquetadas como C12 en 136.7 ppm y C11 en 133.3 ppm. De igual manera, se observan con claridad las señales asociadas al fragmento alifático destacando la del metileno unido al átomo de nitrógeno del fragmento quinolinio en 57.4 ppm.

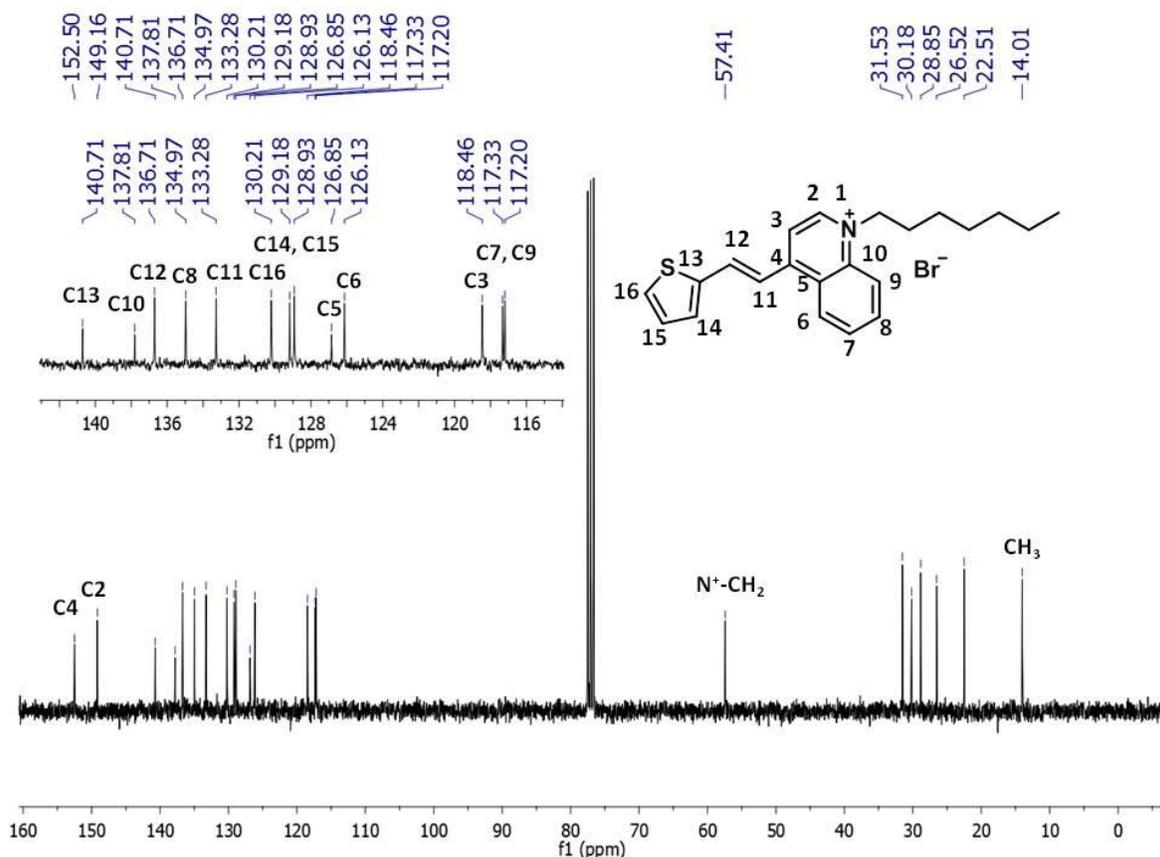


Figura 70. ^{13}C RMN de **9b[Br]** en CDCl_3 (75 MHz).

En el espectro de IR-ATR (Figura 71) para el compuesto **9b[Br]**, se observa las señales características para la vibración C-H a 2924 y 2854 cm^{-1} , la vibración para el alargamiento de doble enlace en 1585 cm^{-1} y una vibración característica que se observa para sistemas de tipo olefina en conformación *trans* en 963 cm^{-1} .

Tabla 16. Datos de desplazamientos en RMN ^{13}C para la olefina en diferentes compuestos.

Compuesto	RMN ^{13}C olefina		
	δC11 ppm	δC12 ppm	$\Delta\delta(\text{C12-C11})$ ppm
9a	147.0	117.9	29.1
9b	148.9	118.5	30.4
9c	149.5	118.5	31.0
9d	146.8	114.9	31.9

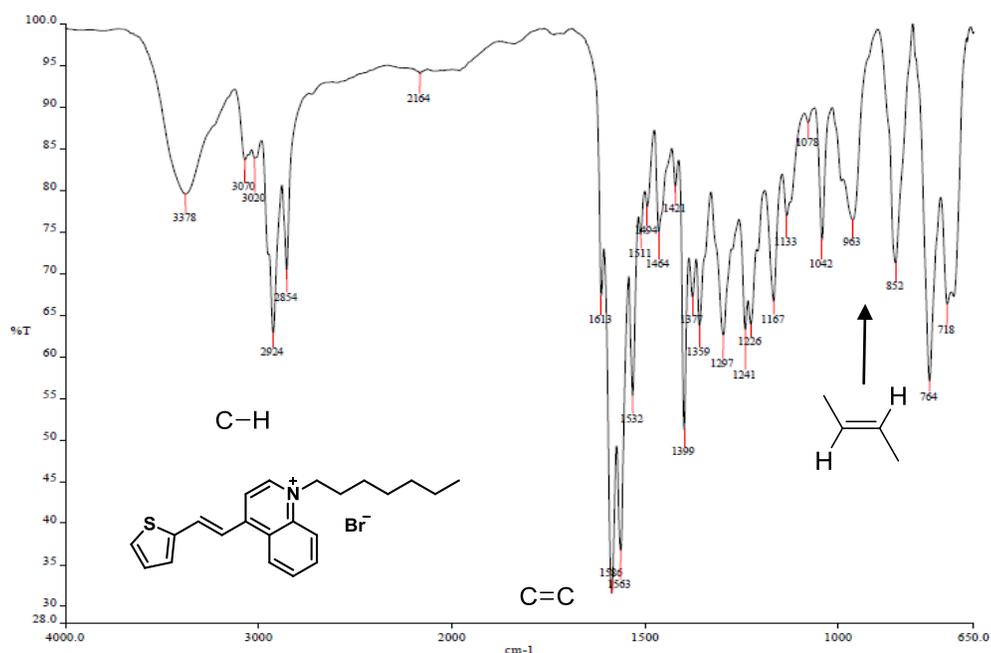


Figura 71. Espectro de IR-ATR para el compuesto **9b[Br]**.

Las propiedades ópticas de los compuestos **9a-d[Br]** fueron determinadas mediante espectroscopia de UV-visible. En las figuras 72, 73 y 74, se muestran los espectros de absorción electrónica de los compuestos mencionados en acetonitrilo como disolvente.

El compuesto **9a[Br]** que contiene como fragmento donador al *N*-metilpirrol presenta una transición π - π^* en 496 nm de longitud de onda máxima, con un coeficiente de absorptividad molar pequeño con respecto a los otros compuestos (Figura 70). Esto se podría atribuir a que en este compuesto el par de electrones de no enlace se encuentra comprometido con la resonancia del anillo heterociclo.

Por otra parte, el compuesto **9b[Br]** presenta una transición π - π^* en 420 nm de longitud de onda máxima, con coeficiente de absorptividad molar similar al del compuesto **4a[Br]** que contiene ferroceno. Si bien la naturaleza de esta transición electrónica no es comparable en

ambos sistemas, la presencia del fragmento tiofeno indica que la transición de la banda de absorción de menor energía alrededor de 320 nm, involucra uno de los pares de electrones libres por parte del azufre en el tiofeno, por lo que la naturaleza de esta transición sería $n-\pi^*$.

Figura 72. Espectros de absorción electrónica UV-visible de **9a[Br]** y **9b[Br]** en CH_3CN .

El compuesto **9c [Br]** (verde) presenta una banda de absorción de baja energía poco definida que abarca un intervalo de banda amplio, con un máximo alrededor de 608 nm de longitud de onda máxima. Esta transición puede atribuirse al fragmento selenofeno y en particular al átomo de selenio, el cual, debido a su posición en la tabla periódica, posee electrones de no enlace disponibles que podrían estar localizados en orbitales híbridos, por lo que la naturaleza de esta transición tendría un carácter de $n-\pi^*$ que suelen ser de menor intensidad en comparación con las de $\pi-\pi^*$. Asimismo, se observa a simple vista que la banda de absorción asociada a una transición de tipo $\pi-\pi^*$ y ubicada alrededor 415 nm disminuye su intensidad (Figura 73).

Figura 73. Espectros de absorción electrónica UV-visible de **9b[Br]** y **9c[Br]** en CH₃CN.

Observando el comportamiento de absorción del compuesto que posee selenofeno **9c[Br]**, y comparándolo con el compuesto con ferroceno **9d[Br]** (Figura 74), se observa un comportamiento óptico similar. Ambos compuestos muestran una banda de absorción alrededor de 600 nm, con una diferencia notable en el coeficiente de absortividad molar, siendo mucho menor en el compuesto **9c[Br]**. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la naturaleza de la transición π - π^* observada en esta longitud de onda se podría atribuir a la formación de un polaron⁶⁰ favorecido por la presencia del calcógeno en el selenofeno del compuesto **9c[Br]**. Esta especie se forma por la excitación de un electrón que formaría una especie de radical deslocalizado en un sistema iónico altamente conjugado, en donde se favorece una polarización máxima.⁶¹

⁶⁰ Scott, J. C.; Pfluger, P.; Krounbi, M. T.; Street, G. B., *Phys. Rev. B*, **1983**, 28, 2140.

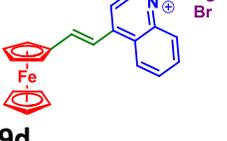
⁶¹ Alakhras, F.; *Helv. Chim. Acta*, **2015**, 98, 851.

Figura 74. Espectros de absorción electrónica UV-visible de **9c[Br]** y **9d[Br]** en CH₃CN.

Al analizar el comportamiento solvatocrómico del compuesto **9a**, se observa que la transición de menor energía en cloroformo ocurre a 508 nm, mientras que, en acetonitrilo y metanol, ocurre a menores longitudes de onda, lo que denota un claro efecto solvatocrómico negativo. Para el compuesto **9b**, se observa un comportamiento similar a **9a**, cuando se comparan el desplazamiento de la banda de mayor energía.

Por el contrario, cuando se analiza el comportamiento del compuesto **9c**, se puede ver que este compuesto sigue un efecto solvatocrómico positivo; es decir, la posición de cada una de las bandas de absorción de este compuesto se desplaza hacia el rojo cuando aumenta la polaridad del disolvente. Asimismo, se observa que los valores de los coeficientes de extinción molar también aumentan ligeramente. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia del fragmento selenofeno, que favorece una mayor polarización en este compuesto.

Tabla 16. Máximos de absorción y coeficientes de absorptividad molar de compuestos iónicos **9a-d** en distintos disolventes.

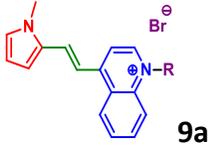
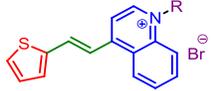
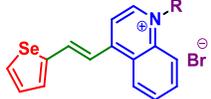
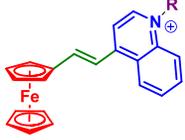
Estructura	Cloroformo $E_t(30)=39.1$ λ (nm), ϵ ($L mol^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^3$			Acetonitrilo $E_t(30)=45.6$ λ (nm), ϵ ($L mol^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^3$			Metanol $E_t(30)=55.4$ λ (nm), ϵ ($L mol^{-1}cm^{-1}$) $\times 10^3$		
	 9a	508, 3.14			496, 3.52			501, 2.12	
 9b	428, 2.35			421, 2.35			429, 2.90		
 9c	608, 1.47	434, 18.47	242, 19.62	603, 1.27	422, 8.53	240, 19.83	612, 1.65	430, 21.11	242, 20.32
 9d	623, 6.75	411, 17.17	320, 6.68	602, 6.18	406, 17.47	320, 6.62	605, 5.62	411, 15.01	319, 6.62

$R=C_7H_{15}$ $E_T(30)=Kcal/mol$ (factor empírico de energía de transición electrónica molar)⁶²

Una vez obtenidos y analizados los espectros de absorción electrónica de esta familia de compuestos, se procedió a calcular sus valores de brecha energética óptica, mediante el cálculo del *Onset* óptico. En la Tabla 17, se puede observar que los compuestos que contienen como grupo heterocíclico al tiofeno y pirrol, tienen una brecha energética más grande que el compuesto **9d**. El comportamiento de **9c** resulta interesante, pues su valor de brecha energética es muy cercano al del compuesto **9d**. La incorporación del selenofeno como grupo donador podría considerarse una alternativa a los fragmentos organometálicos como el ferroceno.

⁶² Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.

Tabla 17. Máximos de absorción, inicios de absorción y brechas energéticas de los compuestos **4a**, **9a**, **9b** y **9c**.

Estructura	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	Band gap óptico (eV)
 9a	496	550	2.25
 9b	421	472	2.63
 9c	603	697	1.78
 9d	602	711	1.74

Estudio Computacional de los compuestos **9a**, **9b**, **9c** y **9d**:

Para poder validar y explicar de mejor manera la transferencia de carga que existe en las moléculas **9a**, **9b**, **9c** y **9d** con referencia en resultados experimentales, se analizaron los estados excitados para cada sistema, observando una diferencia promedio entre valores de máximos de absorción experimentales y teóricos de 0.16 eV, lo que representa un 6% de error promedio, utilizando funcionales de la densidad (τ /HCTHhyb) con una base 6-311G++ y Lanl2dz para el caso del hierro y selenio, en un modelo de continuo de disolvente CPCM (acetronitrilo).

En los resultados se puede observar **9a'**, **9b'** y **9c'** presentan sus transiciones π - π^* , con una alta predominancia a los orbitales HOMO-LUMO, tal como se puede observar en la Tabla 16, las brechas energéticas mayores que presentan estos compuestos comparando con **9d**, se pueden explicar por la poca transferencia electrónica que puede darse entre los orbitales frontera dominantes (Figura 75).

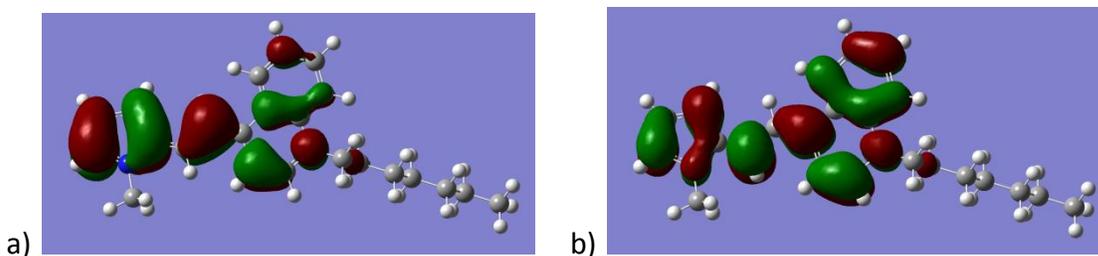


Figura 75. a) HOMO de **9'**. b) LUMO de **9'**. Transición de orbitales frontera que contribuye con 100% con la banda π - π^* .

Tabla 18. Estados excitados de los compuestos **4'**, **9a'**, **9b'** y **9c'** obtenidos mediante DFT-TD.

Estructura	$\lambda_{\max, \text{exp}}^a$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{calc}}^b$ (nm)	Estado excitado	E_{calc} (eV)	f_{os}	Contribución de orbitales
9a'	496	481.98	singlete 1	2.5724	1.0994	90 -> 91 0.70824 (100%, HOMO→LUMO)
9b'	421	478.21	singlete 1	2.5927	0.9531	90 -> 91 0.69472 (97.7%, HOMO-LUMO) 90 <- 91 -0.10680 (3.3%, LUMO-HOMO)
9c'	603	--	--	--	--	--
	422	464.22	Singlete 1	2.6705	0.9853	85 -> 86 0.70024 (100%, HOMO-LUMO)
4'	602 9d[Br]	660	singlete 2	1.8776	0.1696	86 -> 91 -0.18215 (7.0%, HOMO-1→LUMO+3) 87 -> 88 0.60531 (77.4%, HOMO→LUMO) 87 -> 90 0.17331 (6.3%, HOMO→LUMO+2) 87 -> 92 0.20896 (9.2%, HOMO→LUMO+4)
	402 9d[Br]	448	singlete 6	2.7685	0.7363	90 -> 91 -0.20464 (8.8%, HOMO-3→LUMO) 84 -> 92 -0.11356 (2.7%, HOMO-3→LUMO+4) 85 -> 88 0.62683 (82.8%, HOMO-2 - LUMO) 86 -> 91 -0.16457 (5.7%, HOMO-1→LUMO+3)

Si bien los cálculos computacionales permiten identificar la naturaleza de las transiciones involucradas en cada una de las bandas de absorción de los compuestos **9a**, **9b** y **9d**, con el nivel de teoría y conjunto de base utilizadas en este estudio, no fue posible predecir de manera eficiente el comportamiento óptico del compuesto **9c**, por lo que una de las perspectivas de este trabajo se enfocará a profundizar en el estudio computacional y

experimental de compuestos que incluyen al selenofeno como grupo donador, con el propósito de racionalizar de una manera más detallada su comportamiento fisicoquímico.

Finalmente, se puede decir que los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo muestran que el fragmento donador que reúne las mejores cualidades en estos compuestos tipo *push-pull* es el ferroceno y/o el selenofeno, No obstante, debido a la inestabilidad del derivado que contiene selenofeno, aun se requieren realizar otras modificaciones a las estructuras de los compuestos preparados que permitan llevar a cabo estudios complementarios que aporten más evidencias sobre su comportamiento óptico, con el propósito de utilizar esta clase de derivados como precursores potenciales para aplicaciones optoelectrónicas.

Conclusiones

- Se llevó a cabo la preparación de una nueva familia de compuestos tipo D- π -A, empleando como estrategia general de síntesis una reacción tipo Knoevenagel, lo que dio acceso a la formación en todos los casos de un fragmento conector π de tipo olefina 1,2-disustituida con una geometría *E*. Esta metodología es versátil, robusta y eficiente, ya que permite la incorporación de una variedad de grupos con características donadoras, como ferroceno, heterociclos π -excesivos como *N*-metilpirrol, tiofeno y selenofeno, en combinación con diversas sales de alquil piridinio y alquil quinolinio, las cuales poseen características aceptoras.
- Se confirmó la estructura de los compuestos ferrocénicos *push-pull* **6c** y **6d**, que incluyen piridinas 2-sustituidas como grupos electroattractores, mediante estudios de difracción de rayos-X de monocristal. Estos compuestos tienen una estructura plana, que explica el comportamiento de transferencia de carga intramolecular observado en estos compuestos, a través de las técnicas de UV-visible.
- Todos los compuestos sintetizados en este trabajo son nuevos y fueron caracterizados mediante técnicas espectrofotométricas de UV-visible. La información obtenida por esta técnica permitió analizar su comportamiento óptico en solución, determinándose además su comportamiento solvatocrómico en diferentes disolventes. De manera general, se puede decir que estos compuestos presentan una banda de absorción de mediana intensidad en la región del visible, asociada a una transición MLTC, la cual se recorre hacia el rojo en la medida que se favorece la transferencia de carga en el compuesto *push-pull*, siendo el compuesto **4[Br]** el que muestra esta banda mayormente desplazada (alrededor de 600 nm).
- El análisis de los espectros de absorción electrónica fue utilizado además para llevar cabo la estimación de la brecha energética de todos los compuestos *push-pull* estudiados, encontrándose de manera general que los derivados catiónicos tienen los valores de brechas energéticas (band gap) menores. Particularmente, el compuesto **4[Br]** presenta el band gap de menor valor (1.63 eV).
- La incorporación de sustituyentes electroattractores sobre el anillo de piridina en los compuestos neutros **6c** y **6d**, mejora los valores de band gap con respecto a los análogos sin sustituyente (**6a** y **6b**), pero no mejora las propiedades de Band gap_{opt} encontradas para el derivado que contiene como grupo aceptor a la quinolina (**7**).

- La incorporación un fragmento imidazolio como parte del sistema ferrocénico *push-pull* en los compuestos **8a** y **8b** generó valores de $Band\ gap_{opt}$ cercanos a 2.19 eV. Este resultado muestra que el grupo imidazolio no es eficiente como grupo aceptor, con respecto al compuesto **4[Br]**.
- Cuando se modifica la naturaleza del fragmento donador y se mantiene el grupo *N*-alquilquinolinio como aceptor, se observa que los anillos heterociclos π -excesivos como pirrol y tiofeno no mejoran las propiedades ópticas de los compuestos que incluyen ferroceno como donador (compuestos **4[Br]** y **9d[Br]**). No obstante, el comportamiento óptico del compuesto **9c**, que incluye un fragmento selenofeno como grupo donador, presenta un comportamiento óptico interesante, ya que exhibe transiciones de baja energía en la región del visible alrededor de 600 nm, similares a las exhibidas por el compuesto **9d**. Este comportamiento abre las puertas a nuevas modificaciones estructurales en compuestos *push-pull* que incorporen al selenofeno como fragmento donador y/o transportador de electrones.
- De igual manera, con el propósito de determinar el *Band gap* por otras técnicas, se llevó a cabo el estudio de las propiedades electroquímicas de algunos de estos compuestos mediante voltamperometría cíclica. Particularmente, se realizó un estudio detallado con los compuestos **2a[Br]**, **2b[Br]** y **4[Br]**, que permitió identificar las diferentes especies redox generadas durante la voltamperometría cíclica. Se determinaron los potenciales de media onda para el par Fc/Fc^+ , así como los potenciales *Onset* de oxidación y reducción correspondientes.
- Con la información obtenida de los estudios electroquímicos, fue posible determinar el $Band\ gap_{elec}$ para los compuestos antes mencionados, encontrándose la siguiente tendencia en los valores de brecha energética estimada por esta técnica: **4[Br] < 2a[Br] \approx 2b[Br]**.
- A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de voltamperometría cíclica, se observa que el potencial de *Onset* de oxidación del ferroceno y que se asocia con el HOMO del sistema, se encuentra en valores similares de potencial, lo que sugiere que no hay un efecto directo que modifique de manera significativa la densidad electrónica del fragmento ferrocénico; no obstante, el valor del LUMO que se encuentra relacionado con el potencial de *Onset* de reducción depende de la naturaleza del fragmento aceptor.

- Con el propósito de comprender la naturaleza de las transiciones involucradas en las bandas de absorción exhibidas por los compuestos *push-pull* sintetizados en este trabajo, se llevaron a cabo estudios computacionales DFT-TD. Se concluye que el funcional de la densidad híbrido τ HCTHhyb es el que mejor modela el comportamiento de cada sistema *push-pull*, con una base 6-311G⁺⁺ y Lan12dz (Fe y Se) y un modelo de continuo de disolvente CPCM (acetonitrilo).
- Los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales indican que los compuestos *push-pull*, se comportan como sistemas conjugados en donde se favorece los fenómenos de transferencia de carga, encontrándose que las bandas de absorción exhibidas por estos compuestos tienen una naturaleza ICT. Ambas bandas de absorción muestran una fuerte componente MLCT.
- Asimismo, se corrobora que la densidad electrónica del HOMO se encuentra situada preferentemente en el fragmento ferrocénico, mientras que la densidad electrónica del LUMO se ubica preferentemente en el fragmento heterocíclico. Estos hallazgos concuerdan de manera satisfactoria con los estudios electroquímicos realizados.
- De manera general, se observa que las brechas energéticas (Band gap) determinadas por distintas técnicas (ópticas, electroquímicas y teóricas) son menores en los compuestos ferrocénicos de tipo *push-pull* iónicos, en comparación con sus análogos neutros, lo cual confirma la elección de fragmentos aceptores iónicos para obtener valores de Band gap menores a 2 eV.
- De acuerdo con los estudios de UV-visible, voltamperometría cíclica y cálculos computacionales, se concluye que los compuestos **4[Br]** y **9d** reúnen las mejores características estructurales en los compuestos *donador-aceptor*, donde se favorece la mejor transferencia electrónica entre el grupo donador y el grupo aceptor.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina, utilizando cromatoplasmas (Alugram Sil G/UV₂₅₄), como fases móviles distintas mezclas de cloruro de metileno/hexano y cloruro de metileno/metanol, utilizando como reveladores; lámpara de luz UV de 254nm, vapor de I₂ y reactivo de vainillina.

La purificación de los compuestos se hizo por cromatografía en columna de gel-sílice (malla 70-230), alumina, utilizando como fases móviles mezclas cloruro de metileno/hexano y cloruro de metileno/metanol, en algunos casos se utilizó cromatografía en placa preparativa con gel-sílice MN-Silica Gel-UV₂₅₄.

Reactivos y equipo:

Reactivos y disolventes:

Los reactivos (Sigma-Aldrich®) y disolventes empleados se adquirieron de proveedores comerciales autorizados y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. Los disolventes utilizados en espectrofotometría UV-visible fueron grado HPLC y el acetonitrilo utilizado en los experimentos de electroquímica fue de grado HPLC y electroquímico.

Equipos:

La determinación de puntos de fusión se llevó a cabo con un aparato Stuart Melting Point SMP10, sin corregir valores.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con accesorio de polarización ATR. Los espectros se registran en el rango de 4000-600 cm⁻¹ y las bandas se reportan en número de onda.

La espectrometría de masas se realizó, con un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA a 70 eV, presión de 10⁻⁵ mmHg a 10⁻⁴ mmHg, utilizando las técnicas de impacto electrónico (IE⁺), bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺), análisis directo en tiempo real (DART). Los valores de los picos se muestran en unidades de relación *m/z* (masa/carga), con respecto al pico base (100%).

El cristal para el compuesto **6c** para medición por difracción de rayos X, fue obtenido por evaporación lenta de una mezcla de disolventes diclorometano/hexano a -5° Celsius. El cristal para el compuesto **6d** para medición por difracción de rayos X, se obtuvo utilizando técnica en gel, con polietilenglicol en dicloroetano, induciendo una cristalización por difusión de hexano.⁶³ La determinación del compuesto **6c** se obtuvo por medio de un difractoro

⁶³ Moreno, A.; Rosales-Hoz, M, J. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2017.** 63, 63.

Xcalibur, Eos, Gemini ultra, que utilizó una corrección de absorción multibarrido utilizando armónicos esféricos implementados en el algoritmo SCALE3 ABSPACK. La determinación del compuesto **6d**, se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Venture κ geometry diffractometer 208039-1, con una corrección de absorción multibarrido SHELXS2012.

La voltamperometría cíclica, se midió en una celda de tres electrodos; electrodo de referencia de AgCl/Ag, electrodo de trabajo de carbono vítreo y electrodo auxiliar de platino, a una velocidad de 100 mV/S, utilizando un equipo CH Instruments model 660C potencióstato/galvanostato. Todos los estudios se llevaron a cabo utilizando como referencia interna al ferroceno.

En la espectrofotometría UV-visible, se utilizó un equipo espectrofotómetro CARY 100 Scan, el cálculo de los coeficientes de extinción molar se determinó aplicando la ley de Beer-Lambert, la cual establece que la absorbancia (A) de una disolución es directamente proporcional a su concentración molar (c) y a la longitud de paso óptico (b) en centímetros. Partiendo de este principio, si se conoce la longitud de onda de máxima de absorción para un compuesto determinado, la longitud de paso óptico de la celda empleada en la medición, y se mide la absorbancia de diferentes disoluciones de concentración conocida, es posible conocer el coeficiente de absorción molar (ϵ)⁶⁴. Otra forma de interpretar la ley de Beer-Lambert es por el logaritmo natural del cociente entre la intensidad del haz transmitido (I) y el haz incidente (I_0).

$$A = \epsilon bc = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Metodología General:

Síntesis de las sales **1a[Br]**, **1b[Br]**:

En un matraz de reacción con condensador, se agregan 1 equivalente de la correspondiente picolina (5.5 mmol, 0.5mL) 1.4 equivalentes de 1-bromohexadecano (7.7 mmol, 2.4 mL), la mezcla fue calentada a reflujo por 4 horas, luego se deja enfriar a temperatura ambiente, formándose un sólido resinoso, el cual se filtra y se lava con dietil éter.

Síntesis de la sal **3[Br]**:

En un matraz de reacción con condensador, se agregan 1 equivalente de quinolina (5.5 mmol, 0.57mL) 1.4 equivalentes de 1-bromohexadecano (7.7 mmol, 2.4 mL). La mezcla fue calentada a reflujo por 4 horas, luego se deja enfriar a temperatura ambiente, formándose un sólido resinoso, el cual se filtra y se lava con dietil éter.

⁶⁴ Skoog, D. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed. Thomson Brooks/Cole. **2007**, 169.

Síntesis de los compuestos ferrocénicos 2a[Br], 2b[Br], 4 [Br] y 9d[Br]:

En un matraz de reacción con condensador, se agrega 1 equivalente de ferrocencarboxaldehído (1.40 mmol) y 1 equivalente de la correspondiente sal del heterociclo (5.32 mmol), en metanol (15 mL), con 0.1 mL de piperidina. La mezcla se calienta a reflujo por 12 horas, posteriormente se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo se redissuelve en diclorometano (30 mL), se hacen lavados con salmuera (3x15mL). Se recupera la fase orgánica y se seca con sulfato de sodio anhidro. La mezcla de reacción se purifica en columna de gel de sílice, empleando mezclas diclorometano/hexano 70:30 y posteriormente con una mezcla diclorometano/metanol 95:5 como fase móvil.

Síntesis de los compuestos 2a[BF₄], 2b[BF₄] y 4[BF₄]:

En un matraz de reacción se agrega el compuesto iónico (**2a[Br], 2b[Br] ó 4[Br]**) (0.84 mmol), se disuelve en acetonitrilo y se agregan 1.2 equivalentes de AgBF₄ (1.01 mmol), se deja agitar por 4 horas, se filtra y se evapora el disolvente al vacío.

Otra alternativa utilizada para el intercambio de anión en estos compuestos fue agregar al bromuro correspondiente, 3 equivalentes de NH₄BF₄ (2.52 mmol) en una disolución de acetonitrilo (50 mL). La mezcla se deja en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente se filtra a vacío y se lava con agua destilada. El sólido obtenido se redissuelve en diclorometano y se pasa por una columna de filtración que contiene celita y sulfato de sodio anhidro. Se evapora el disolvente a presión reducida.

Síntesis de 6a, 6b y 7:

En matraz de reacción se agrega 1 equivalente de la picolina o quinolina correspondiente (5.24 mmol), se disuelve en THF anhidro bajo atmosfera inerte, se enfría la disolución a -70°C y se adiciona lentamente 1.2 equivalentes de *n*-butillitio. La mezcla se deja en agitación a -70°C por 5 minutos, posteriormente se cambia el matraz a un baño de hielo (0°C) y se deja en agitación por espacio de 1 hora. Luego por medio de una cánula se pasa una disolución de ferrocencarboxaldehído (5.24 mmol) disuelto en la mínima cantidad de THF anhidro, y se deja agitando hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, se evapora el THF a vacío, el crudo de reacción se redissuelve en diclorometano, se hacen lavados con disolución acuosa ácida y luego con agua destilada. Se recupera la fase orgánica y se seca con sulfato de sodio anhidro. Se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica en una columna de alumina utilizando mezclas hexano/diclorometano en gradiente de polaridad.

Para la deshidratación de los compuestos obtenidos mediante esta metodología, se prosiguió de la siguiente manera: en un matraz de reacción se agrega 1 equivalente del alcohol formado previamente, se disuelve en 10 mL de diclorometano anhidro a 0 °C, luego se agregan 1.2 equivalentes de cloruro de mesilo, se deja agitando por 15 minutos a 0 °C, posteriormente se agregan 4 equivalentes de trietilamina (se observa cambio de color). Después de este procedimiento, se agrega a la mezcla una solución saturada de bicarbonato de sodio, se recupera la fase orgánica y se lava con agua destilada. Se separa la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro y se evapora el disolvente a vacío.

Síntesis de 6c:

En un matraz balón de 50 mL, se agregan 3.45 mmol de NaH (60% aceite mineral) bajo argón y se hacen lavados con hexanos, el sólido resultante se seca con flujo de argón, luego se disuelve en THF anhidro y se agrega una disolución de 3.0 mmol de 4-metil-2-ciano-piridina en THF anhidro, a esta mezcla se agrega ferrocencarboxaldehído (2.30 mmol) disuelto en THF anhidro por cánula. La reacción se deja en agitación a temperatura ambiente por 1 hora, pasado este tiempo se evapora el THF al vacío, el crudo de reacción se redisuelve en acetato de etilo y se lava con agua destilada. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica por cristalización con dietiléter y hexanos.

Síntesis de 6d:

En un matraz de reacción se agrega 1 equivalente de ferrocencarboxaldehído (2.3 mmol) y 1.3 equivalentes de 4-metil-2-ciano-piridina (3.0 mmol), los cuales se disolvieron en THF anhidro, luego se agregan 2 equivalentes de *tert*-butóxido de potasio (4.6 mmol) en THF anhidro, la reacción se deja en agitación a temperatura ambiente por 1 hora, posteriormente se evapora el THF al vacío y el crudo de reacción se redissuelve en acetato de etilo, se lava con agua destilada. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica por cristalización con dietiléter y hexanos.

Síntesis de 8a y 8b:

En un matraz de reacción, se agregan 1.5 equivalentes o 8.3 mmol de hidruro de sodio (60% aceite mineral), se lava con hexanos bajo atmosfera inerte, luego se seca con flujo de argón. En otro matraz seco, se agrega 1 equivalente de 2-metilimidazol (5.54 mmol) y se disuelve en THF anhidro, luego se pasa por cánula hacia el matraz con NaH para formar el anión del heterociclo, luego se agrega el halogenuro de alquilo (5.54 mmol de bromuro de hexadecanoilo para **8a** y 5.54 mmol de bromuro de heptilo para **8b**). La mezcla de reacción se

deja agitando en atmosfera inerte, por 24 horas a temperatura ambiente. Luego se agrega a la mezcla una solución saturada de bicarbonato de sodio, se extrae con dietiléter, y las fases orgánicas combinadas se secan con sulfato de sodio anhidro. Se evapora el disolvente al vacío, obteniéndose un sólido resinoso.

Posteriormente, el compuesto previamente alquilado y sin purificar se coloca en un matraz de reacción disuelto en la mínima cantidad de dietil éter, se va adicionando lentamente 10 equivalentes de yoduro de metilo, se deja agitando a temperatura ambiente por 24 horas, obteniéndose un precipitado que se filtra y se lava con dietil éter.

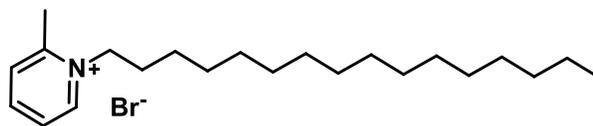
La sal de imidazolio se disuelve en la mínima cantidad de etanol, se agrega una suspensión hidróxido de potasio en etanol, luego se agrega ferrocencarboxaldehído disuelto en la mínima de etanol. La mezcla de reacción se lleva a reflujo por 16 horas. Posteriormente se evapora el disolvente, se redissuelve en diclorometano y se lava con agua destilada. Se recupera la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro y se evapora a presión reducida. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando una mezcla de diclorometano/hexano (desde 1:9 a 5:5) y posteriormente diclorometano/metanol (5:95).

Síntesis de 9a, 9b, 9c y 9d:

En un matraz de reacción se agrega 1 equivalente de 4-metilquinolina y 1.5 equivalentes de bromoheptano, se agita y se lleva a reflujo por 4 horas, luego se deja enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se redissuelve en metanol y se agregan 1.2 equivalentes del aldehído correspondiente con respecto a la sal de quinolinio. La mezcla se lleva a reflujo por 16 horas, posteriormente se evapora el disolvente al vacío, y el crudo de reacción obtenido se disuelve en diclorometano y se lava con agua destilada, se separa la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro y se evapora al vacío. Se purifica en columna de gel-sílice con mezclas de diclorometano/hexano y diclorometano/metanol.

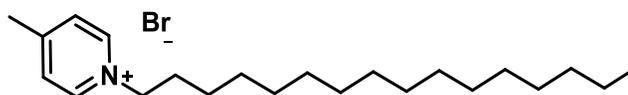
RESUMEN ESPECTROSCOPICO

Bromuro de 1-hexadecil-2-metilpiridinio (**1a[Br]**)



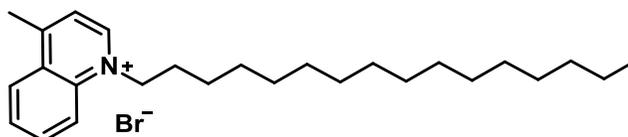
Sólido blanco, con punto de fusión de 117 °C. M.M.: 398.46g/mol. Rend. 80%. **IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} :** 2,917 y 2,859 (C-H), 718 (C-(CH₂)-C; **EM-DART, m/z (%):** 318 (100%) (M⁺), 319 (24%) (M⁺+1); **RMN ¹H, 300 MHz (CDCl₃) δ (ppm):** 9.53 (d, 1H, CH-Py, $J = 6$ Hz), 8.39 (t, 1H, CH-Py), 8.0 (d, 1H, CH-Py), 7.93 (t, 1H, CH-Py), 4.80 (t, 2H, -CH₂-N⁺), 2.93 (s, 3H, CH₃-Py), 1.86 (m, 2H, CH₂-alquil), 1.38 (m, 2H), 1.17 (br s, 25 H, CH₂-alquil), 0.80 (s, 3H CH₃). **RMN ¹³C, 75 MHz (CDCl₃) δ (ppm):** δ 154.2 (C-Py), 146.5 (C-Py), 145.2 (C-Py), 130.4 (C-Py), 126.4 (C-Py), 58.5 (-CH₂-N⁺), 31.9, 30.8, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 26.3, 22.6, 20.8 (CH₃-Py), 14.1 (CH₃).

Bromuro de 1-hexadecil-4-metilpiridinio (**1b[Br]**)



Sólido blanco, con punto de fusión de 53°C M.M.: 398.46g/mol. Rend. 80%. **IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} :** 2,915 y 2,848 (C-H), 717 (C-(CH₂)-C ; **EM-DART, m/z (%):** 318 (50%) (M⁺), 283 (30%) (C₁₉H₄₀N⁺+1); **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 9.23 (d, 2H, Py, $J = 6$ Hz), 7.87 (d, 2H, Py, $J = 6$ Hz), 4.81 (t, 2H, -CH₂-N⁺), 2.61 (s, 3H, CH₃-Py), 1.96 (m, 2H, CH₂-alquil) 1.19 (br s, 27 H), 0.81 (t, 3H, CH₃). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃):** δ 158.8 (C-Py), 144.2 (C-Py), 128.9 (C-Py), 61.3 (-CH₂-N⁺), 31.9, 31.8 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.1, 22.7 (CH₂-alquil), 22.2 (CH₃-Py), 14.1(CH₃).

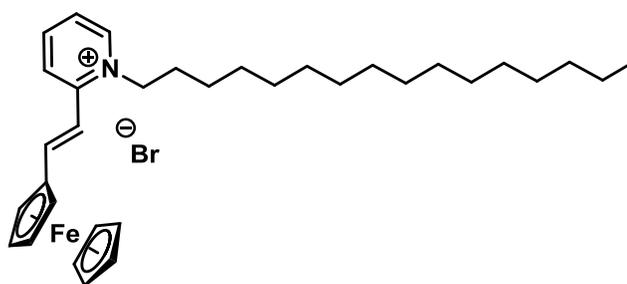
Bromuro de 1-hexadecil-4-metilquinolinio (**3[Br]**)



Sólido gris, con punto de fusión de 76 °C M.M.: 448.52g/mol. Rend. 80%. **IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} :** 3,010 (C-H aromático), 2,913 y 2,849 (C-H), 717 (C-(CH₂)-C; **EM-DART, m/z (%):** 368 (80%) (M⁺), 369 (20%) (M⁺+1); 242 (20%) (C₁₆H₃₆N⁺); 144 (100%) (C₁₀H₁₀N⁺). **RMN ¹H (300 MHz,**

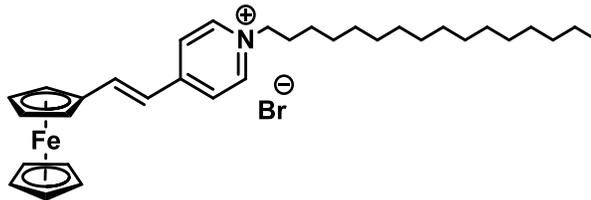
CDCl₃: δ 10.22 (d, 1H, C-H quinolina, J = 6 Hz), 8.33 (d, 2H, C-H, quinolina), 8.16 (t, 1H, C-H, quinolina), 8.01 (d, 1H, C-H, quinolina), 5.27 (t, 2H, , -CH₂-N⁺), 2.97, (s, 3H, CH₃-quinolina), 2.02 (m, 2H, CH₂-alquil), 1.43 (m, 2H, CH₂-alquil), 1.17 (br, 27H, CH₂-alquil), 0.81 (t, 3H, CH₃-alquil). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: δ 157.8 (C-H, quinolina), 149.5 (C-H, quinolina), 137.0 (C, quinolina), 135.3 (C-H, quinolina), 129.9 (C-H, quinolina), 129.4 (C, quinolina), 126.9 (C-H, quinolina), 123.5 (C-H, quinolina), 118.9 (C-H, quinolina), 57.8 (-CH₂-N⁺), 30.3, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 25.5, (CH₂-alquil) 22.6 (CH₃-quinolina), 14.1 (CH₃-alquil).

Bromuro de (*E*)-1-hexadecil-2-(2-ferroceniletenil)piridinio (**2a[Br]**)



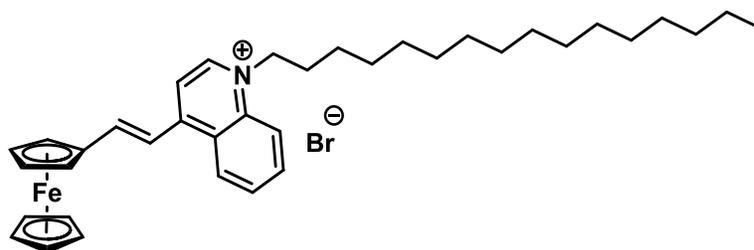
Sólido rojo oscuro, con punto de fusión de 97 C. M.M.: 624.56g/mol. Rend. 75% **IR (ATR) v_{max} cm⁻¹**: 2918 y 2849 (C-H), 1603 (C=C); **MS (FAB⁺) m/z**: 514 [M⁺-Br]; 395 [M⁺-FeCpBr]; 224 [C₁₄H₃₃]. **HR-MS (FAB⁺) m/z** para C₃₃H₄₈NFe: calculado 514.3136, encontrado 514.3135. **Análisis elemental (%)**: calculado para C₃₃H₄₈BrFeN: C, 66.67; H, 8.14; N, 2.36; encontrado: C, 66.50; H, 7.94; N, 2.41. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 9.16 (s, 1H, Py), 8.44 (s, 2H, Py), 7.88(d, J = 15Hz, 1H, CH=CH), 7.78 (s, 1H, Py), 6.91 (d, 1H, J = 15 Hz, CH=CH), 4.86 (s, 4H, 2 CH, Cp_{subst} CH₂-N-alquil), 4.60 (s, 2H, C-H Cp_{subst}), 4.25 (5H, Cp), 1.93 (s, 2H, CH₂-alquil) 1.24 (s, 26H, CH₂-alquil), 0.88 (s, 3H, CH₃-alquil). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: 152.2 (C_{ipso} Py), 147.5 (C-H Py), 145.1 (C-H Py), 144.1 (CH=CH), 125.2 (C-H Py), 124.1 (C-H Py), 111.8(CH=CH), 79.1 (C_{ipso} Cp), 72.5 (C-H Cp_{subst}), 70.1 (C_{ipso} Cp), 69.5 (C-H, Cp_{subst}), 69.5 (Cp), 58.7 (-CH₂-N⁺), 31.9 (CH₂-alquil), 29.4 (-CH₂)₁₃, 22.7 (-CH₂-), 14.1 (CH₃).

Bromuro de (*E*)-1-hexadecil-4-(2-ferroceniletenil)piridinio (**2b[Br]**)



Sólido púrpura oscuro, con punto de fusión de 93°C. M.M.: 624.56g/mol. Rend. 85%. **IR (ATR)** $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$: 2949 y 2915 (C-H), 3095 (C-H aromático), 1643 (C=C); **MS (FAB⁺)** m/z : 514 [$M^+ - \text{Br}$], 394 [$M^+ - \text{FeCp}$], 289 [$M^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$]. **HR-MS (FAB⁺)** m/z para $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{NFe}$, calculado 514.3136 observado 514.3147. **Análisis elemental (%)** calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{BrFeN}$: C, 66.67; H, 8.14; N, 2.36; encontrado: C, 66.59; H, 8.03; N, 2.40. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 8.89 (s, 2H, Py), 7.96 (s, 2H, Py), 7.78(d, 1H, CH=CH, $J = 15.3$ Hz), 6.72 (d, 1H, CH=CH, $J = 15.3$), 4.67 (s, 4H, 2H $-\text{CH}_2-\text{N}^+$, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.58 (br s, 2H, C-H Cp_{subst}), 4.22 (s, 5H, C-H, Cp), 1.97 (s, CH₂-alkyl), 1.24 (s, 25 H, CH₂-alquil), 0.88 (s, 3H, CH₃). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: 153.4 (C_{ipso} Py), 145.1.5 (CH=CH), 143.7.1 (C-H-Py), 122.9 (C-H Py), 118.8(CH=CH), 79.4 (C_{ipso} Cp), 72.3 (C-H, Cp_{subst}), 70.1 (Cp), 69.1 (C-H, Cp_{subst}), 69.5 (Cp), 58.7 ($-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 31.9 (CH₂-alquil), 29.4 ($-\text{CH}_2$)₁₃, 22.3 ($-\text{CH}_2-$), 14.1 (CH₃).

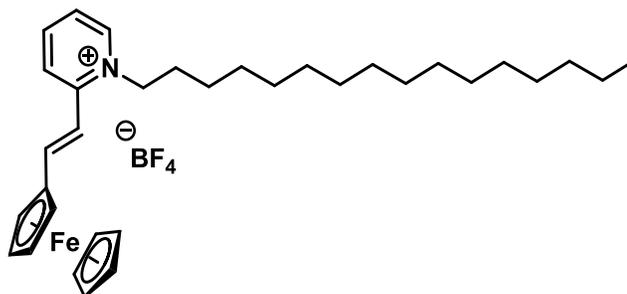
Bromuro de 1-hexadecil-4-(2-ferroceniletenil)quinolinio (**4[Br]**)



Sólido verde oscuro, con punto de fusión de 160°C. M.M.: 674.62g/mol. Rend. 85%. **IR (ATR)** $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$: 2954 y 2915 (C-H), 1698 (C=C); **MS (FAB⁺)** m/z : 564[M⁺-Br], 444[M⁺-FeCp], 339 [$M^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$]. **HR-MS (FAB⁺)** m/z : para $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{NFe}$, calculado 564.3293 observado: 564.3306. **Análisis elemental (%)**: calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{BrFeN} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 67.07; H, 7.91; N, 2.11; encontrado: C, 67.36; H, 8.04; N, 2.16. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 10.06 (d, 1H, quinolina, $J = 6$ Hz), 8.54 (d, 1H, $J = 6$ Hz), 8.26 (d, 1H, quinolina, $J = 6$ Hz), 8.10 (m, 2H, quinolina), 7.86 (m, 2H, CH=CH and C-H quinolina), 7.38 (d, 1H, CH=CH, $J = 15$ Hz), 5.03 (t, 2H, CH₂-N⁺), 4.75 (s, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.62 (s, 2H, C-H Cp), 4.21 (s, 5H, Cp), 2.0 (s, 2H, CH₂-alquil), 1.18(m, 25H, CH₂-alquil), 0.88 (s, 3H, CH₃). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: 152.3 (C_{ipso} quinolina), 148.9 (C-H quinolina), 147.3 (CH=CH), 138.1(C_{ipso} quinolina), 134.6 (C-H quinolina), 128.6 (C-H quinolina), 126.4 (C_{ipso} quinolina), 126.2 (C-H quinolina), 118.1 (C-H quinolina), 116.0 (C-H quinolina),

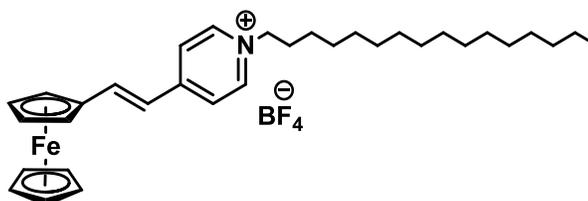
114.7 (CH=CH) 80.1 (C_{ipso} Cp), 72.8 (C-H, Cp_{subst}), 70.4 (Cp), 69.4 (C-H, Cp_{subst}), 57.3 ($-CH_2-N^+$), 31.9, 30.1, 29.6, 29.3, 29.2, 26.7, 22.6 ($-CH_2-$), 14.3 (CH₃).

Tetrafluoroborato de (*E*)-1-hexadecil-2-(2-ferroceniletetil)piridinio (**2a**[BF₄])



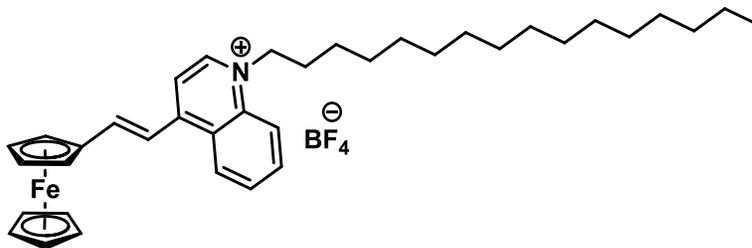
Sólido rojo oscuro, con punto de fusión de 90 °C. M.M.: 631.46g/mol. IR (ATR) ν_{max} cm^{-1} : 2918 y 2849 (C-H), 1603 (C=C); **Análisis elemental (%)**: calculado para C₃₃H₄₈BF₄FeN: C, 65.91; H, 8.04; N, 2.33; encontrado: C, 65.83; H, 7.98; N, 2.29. **RMN ¹H (300 MHz, CD₃COCD₃)**, δ 8.89 (d, 2H, $J = 6$ Hz, Py), 8.51 (m, 2H, Py), 8.00 (d, 1H, $J = 15$ Hz, CH=CH), 7.91 (t, 1H, Py), 7.29 (d, 1H, 15 Hz, CH=CH), 4.90 (t, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.86 (d, 2H, $-CH_2-N^+$), 4.64 (t, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.29 (s, 5H, C-H Cp), 1.45 (m, 5H, CH₂-alquil), 1.28 (s, 22 H, CH₂-alquil), 0.89 (t, 3H, CH₃). **RMN ¹⁹F (282 MHz, CD₃COCD₃)**: -151.6 ppm (B-F).

Tetrafluoroborato de (*E*)-1-hexadecil-4-(2-ferroceniletetil)piridinio (**2b**[BF₄])



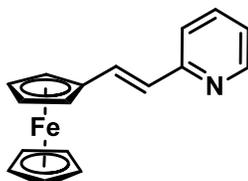
Sólido rojo oscuro, con punto de fusión de 90 °C. M.M.: 631.46g/mol. IR (ATR) ν_{max} cm^{-1} : 2918 y 2849 (C-H), 1603 (C=C); **Análisis elemental (%)**: calculado para C₃₃H₄₈BF₄FeN: C, 65.91; H, 8.04; N, 2.33; encontrado: C, 65.83; H, 7.98; N, 2.29. **RMN ¹H (300 MHz, CD₃COCD₃)**, δ 8.89 (d, 2H, $J = 6$ Hz, Py), 8.51 (m, 2H, Py), 8.00 (d, 1H, $J = 15$ Hz, CH=CH), 7.91 (t, 1H, Py), 7.29 (d, 1H, 15 Hz, CH=CH), 4.90 (t, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.86 (d, 2H, $-CH_2-N^+$), 4.64 (t, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.29 (s, 5H, C-H Cp), 1.45 (m, 5H, CH₂-alquil), 1.28 (s, 22 H, CH₂-alquil), 0.89 (t, 3H, CH₃). **RMN ¹⁹F (282 MHz, CD₃COCD₃)**: -151.6 ppm (B-F).

Tetrafluoroborato de (*E*) 1-hexadecil-4-(2-ferroceniletetil)quinolinio (**4**)



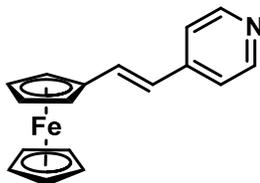
Sólido verde oscuro. Punto de fusión de 138 °C. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):** 9.13 (d, 1H, quinolina, *J* = 9Hz), 8.51 (d, 1H, quinolina, *J* = 9Hz), 8.21 (m, 1H, quinolina), 8.08 (s_a, 2H, quinolina), 7.93-8.88(m, 1H, quinolina), 7.92 (d, 1H, *J* = 15 Hz), 7.37 (d, 1H, *J* = 15 Hz), 4.79 (2H, -CH₂-N⁺, s, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.71(s_a, 2H, CH Cp_{subst}), 4.29 (s, 5H, Cp), 2.02 (s, 2H, CH₂-alkyl), 1.25(s, 25H, CH₂-alkyl), 0.87 (s, 3H CH₃). **¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃):** -152.1 (B-F). **Análisis elemental (%):** calculado para C₃₇H₅₀BF₄FeN: C, 68.22; H, 7.74; N, 2.15; encontrado: C, 68.17; H, 7.78; N, 2.20.

(*E*)-2-(2-ferroceniletetil)piridina (**6a**)



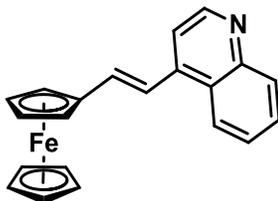
Sólido rojo, con punto de fusión de 115 °C. M.M.: 319.22g/mol. Rend. 77% **IR (ATR) v_{max} cm⁻¹:** 2956, 2927, 2858, 1594; **MS (DART⁺) *m/z*** 290 [M⁺+1]. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 8.55 (s, 1H, Py), 7.62 (s, 1H, Py), 7.40 (d, 1H, CH=CH, *J* = 15H), 7.29 (s, 1H, Py) 7.10 (s, 1H, Py) 6.76 (d, 1H, CH=CH, *J* = 15 Hz), 4.52 (s, 2H Cp_{subst}), 4.32 (s, 2H Cp_{subst}), 4.15 (s, 5H Cp). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃):** 156 (C_{ipso} Py), 149.4 (C-H Py), 136.7 (C-H Py), 132.2 (C-H Py), 125.2 (CH=CH), 121.3 (C-H Py) 121.2 (CH=CH), 82.0 (C_{ipso} Cp), 69.6 (CH, Cp_{subst}), 69.4 (Cp), 67.5 (CH, Cp_{subst}).

(E)4-(2-ferrocenileténil)piridina (**6b**)



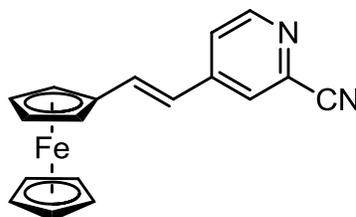
Sólido rojo, con punto de fusión de 142°C. M.M.: 319.22g/mol. Rend. 85%. IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} : 3095, 2956, 2927, 1628, 1594; MS (DART⁺) m/z 290 [$M^+ + 1$]. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} 8.53 (s, 2H, Py), 7.28, (s, 2H, Py), 7.12 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 6.60 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 4.50, (s, 2H, Cp_{subst}), 4.36, (s, 2H, Cp_{subst}), 4.14 (s, 5H, Cp). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 150.1 (C_{ipso} Py), 145.1 (C-H Py), 135.6 (CH=CH) 132.5 (C-H Py), 123.0 (C-H Py) 120.2 (CH=CH), 81.6 (C_{ipso} Cp), 69.9 (C-H, Cp_{subst}), 69.4 (Cp), 67.5. (CH, Cp_{subst}).

(E)4-(2-ferrocenileténil)quinolina (**7**)



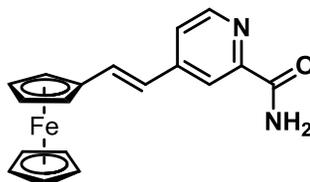
Sólido rojo, con punto de fusión de 109°C. M.M.: 339.25g/mol. Rend. 80% IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} : 2925 (C-H), 2237, 1575, 1559, 1504; MS (DART⁺) m/z 339 [M^+]. HR-MS [$M^+ + 1$] m/z para C₂₁H₁₈FeN, calculado 340.0788, observado 340.0789. Análisis elemental (%): calculado para C₂₁H₁₇FeN: C, 74.36; H, 5.05; N, 4.13; found: C, 74.13; H, 5.00; N, 4.07. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 8.85 (s, 1H), 8.16 (d, 1H $J = 9$ Hz), 8.10 (d, 1H, $J = 9$ Hz), 7.70 (t, 1H, $J = 6$ Hz), 7.60-7.54 (m, 2H), 7.39 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 7.17 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 4.58 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 4.18 (s, 5H) RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 150.2 (C_{ipso} quinolina), 148.8 (C_{ipso} quinolina), 143.3 (C-H quinolina), 134.4 (CH=CH), 130.0 (C-H quinolina), 129.3 (C-H quinolina), 126.3 (C-H quinolina), 126.1 (C-H quinolina), 123.4 (C-H quinolina), 119.5 (C-H quinolina), 116.2 (CH=CH), 82.1 (C_{ipso} Cp), 70.0 (C-H, Cp_{subst}), 69.4 (Cp), 67.6 (C-H, Cp_{subst}).

(E)2-ciano-4-(2-ferroceniletetil)piridina (**6c**)



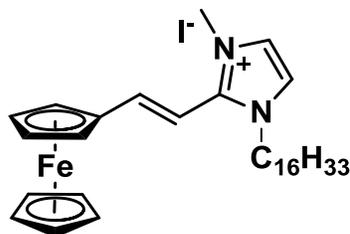
Sólido rojo, con punto de fusión de °C. M.M.: 314.05g/mol. Rend. 40%. **IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} :** 2922 y 2855 (C-H), 2236 (CN), 1677 (C=C); **MS/EI⁺ [M⁺+1] m/z** 314 [M⁺] (100%), 121 [FeCp]⁺ **HR-MS m/z :** para [M⁺+1] C₁₈H₁₄FeN₂, calculado 315.05846, observado 315.05845. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 8.58 (d, 1H J = 6 Hz), 7.69 (s, 1H), 7.44 (m, 1H J = 6 Hz), 7.26 (d, 1H, J = 18 Hz), 6.59 (d, 1H J = 6 Hz), 4.53 (s, 1H), 4.43 (s, 1H), 4.17 (s, 5H); **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃):** 151.39 (C-H piridina), 146.57 (C_{ipso} piridina), 135.78 (C_{ipso} piridina), 134.34 (CH=CH), 124.81 (C-H piridina), 122.94 (C-H piridina), 120.61 (C-H piridina), 117.54 (CH=CH), 80.57 (C_{ipso} Cp), 70.53 (C-H, Cp_{subst}), 69.55 (Cp), 67.84 (C-H, Cp_{subst}).

(E) 2-amido-4-(2-ferroceniletetil)piridina (**6d**)



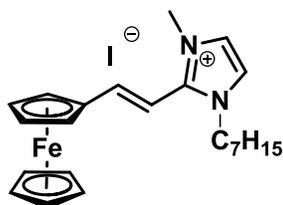
Sólido rojo, con punto de fusión de 186°C. M.M.: 332.g/mol. Rend. 40%. **IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} :** 3362 y 3313 (N-H), 1677 (C=O), 1599 (N-H); **MS/DART⁺ m/z** 333 [M⁺+1] (100%), 334 [M⁺+2] (20%) **HR-MS [M⁺+1] m/z** para C₁₈H₁₄FeN₂, calculado 333.06903, observado 333.06914. **(RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 8.47 (d, 1H J = 3 Hz), 8.28 (s, 1H), 7.91 (s, 1H (-NH)), 7.36 (m, 1H), 7.31 (d, 1H J = 15 Hz), 6.67 (d, 1H J = 15 Hz), 5.83 (s, 1H (-NH)), 4.51 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 4.16 (s, 5H). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃):** 167.15 (C amida), 149.73 (C_{ipso} piridina), 148.84 (C piridina), 146.74 (C_{ipso} piridina), 134.16 (C=C olefina), 123.20 (C-H piridina), 122.19 (C-H piridina), 118.26 (CH=CH), 81.25 (C_{ipso} Cp), 70.09 (C-H, Cp_{subst}), 69.46 (Cp), 67.62 (C-H, Cp_{subst}).

(E) Yoduro de 1-hexadecil-3-metil-2-(2-ferroceniletetil)imidazolio (**8a**)



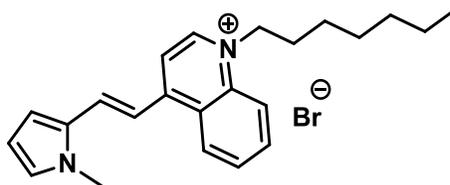
Sólido rojo, con punto de fusión de 120°C. M.M.: 644.49g/mol. Rend. 45%. IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} : 2916 y 2849 (C-H), 1634 (C=C); MS/FAB⁺ m/z 517 [M^+] (15%), 333 [M^+ -Fc] (15%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.35 (s, 1H $J=15\text{Hz}$), 6.61 (s, 1H $J=15\text{Hz}$), 4.74 (s, 2H), 4.52 (s, 2H), 4.26 (s, 3H), 4.23 (s, 5H), 4.10 (t, N-CH₂), 1.25 (-CH₂), 0.88 (m -CH₃).

(E) Yoduro de 1-heptil-3-metil-2-(2-ferroceniletetil)imidazolio (**8b**)



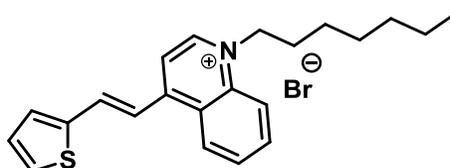
Sólido rojo, con punto de fusión de 154°C. M.M.: 518.26g/mol. Rend. 40%. IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1} : 2926 y 2856 (C-H), 1625 (C=N), 791 ((CH₂)_n); MS/FAB⁺ m/z 391 [M^+] (100%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.76 (s, 1H imidazolio), 7.54 (s, 1H imidazolio), 7.35 (s, 1H $J=15\text{Hz}$), 6.60 (s, 1H $J=15\text{Hz}$), 4.74 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 4.24 (s, 5H), 4.10 (t, N-CH₂), 1.88 (m N-CH₂CH₂), 1.35 (m (CH₂)₄) 0.87 (m -CH₃). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 150.9 (C_{ipso} imidazolio), 142.28 (C=C), 123.88 (C imidazolio), 121.47 (C=C), 102.51 (C=C), 78.64 (Cp_{ipso}), 71.76 (C-H, Cp_{subst}), 70.01 (Cp), 68.79 (C-H, Cp_{subst}), 49.42 (N-C), 37.74 (-CH₂-), 30.00 (-CH₂-), 28.71 (-CH₂-), 26.39 (-CH₂-), 22.54 (-CH₂-), 14.06 (-CH₃).

Bromuro de (*E*) 1-heptil-4-(2-(1-metil-1*H*-pirrol-2-il)etenil)quinolinio (**9a[Br]**)



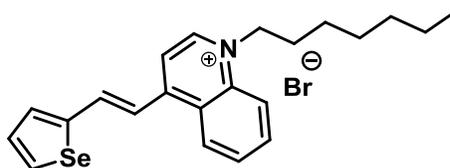
Sólido morado oscuro, con punto de fusión de 125°C. M.M.: 333.23g/mol. Rend. 80%. **IR (ATR)** ν_{\max} cm^{-1} : 2920 y 2852 (C-H), 1584 (C=C); **MS/FAB⁺ m/z** 333 [M^+] (10%), 235 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$] **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 9.67 (d, 1H $J = 6\text{Hz}$), 8.74 (d, 1H $J = 6\text{Hz}$), 8.55 (d, 1H $J = 6\text{Hz}$), 8.16 (d, 1H $J = 15\text{Hz}$), 8.05 y 8.04 (m, 2H quinolina), 7.85 (m, 1H $J = 6\text{Hz}$), 7.55 (d, 1H $J = 15\text{Hz}$), 7.05 (d, 1H pirrol), 6.90 (s, 1H pirrol), 6.29 (t, 1H pirrol), 4.97 (t, 2H, N-CH₂), 3.93 (s, 1H N-CH₃ pirrol), 3.17 (t, 3H, N-CH₂, alquílica), 1.98 (m, -CH₂-CH₂-), 0.85 (t, CH₃) **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: δ 153.22 (C_{ipso} , quinolina), 147.04 (C=C), 137.83 (C_{ipso} , quinolina), 134.36 (C, quinolina), 132.30 (C, quinolina), 131.66 (C, quinolina), 129.77 (C, quinolina), 128.35 (C, quinolina), 126.41 (C, quinolina), 126.11 (C, quinolina) 117.93 (C=C), 80.13 (C_{ipso}), 72.72 (C-H, Cp subst), 70.26 (Cp), 69.40 (C-H, Cp subst), 57.05 (N-C), 37.74 (-CH₂-), 30.94 (-CH₂-), 28.85 (-CH₂-), 26.52 (-CH₂-), 22.51 (-CH₂-), 14.02 (-CH₃).

Bromuro de (*E*) 1-heptil-4-(2-(tiofen-2-il)etenil)quinolinio (**9b[Br]**)



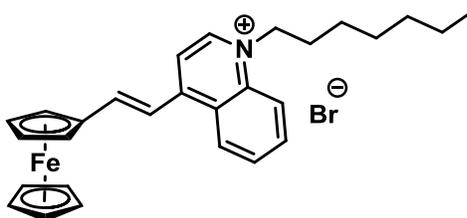
Sólido café. M.M.: 415.10 g/mol. Rend. 70%. **IR (ATR)** ν_{\max} cm^{-1} : 2927 y 2853 (C-H), 1583 (C=C); **MS/DART⁺ m/z** 336 [M^+] (30%), 337 [$\text{M}^+ + 1$] (60%), 338 [$\text{M}^+ + 2$] (100%), 339 [$\text{M}^+ + 3$] (25%), 238 [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$] (25%). **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 10.30 (d, 1H, quinolina), 8.56 (d, 1H, quinolina $J = 9\text{Hz}$) y 8.47 (d, 1H $J = 6\text{Hz}$), 8.24-8.13 (m, 3H), 7.95 (t, 1H), 7.59-7.50 (m, 3H $J = 6\text{Hz}$), 7.63 (d, 1H, HC=C $J = 16\text{Hz}$), 7.4 (m, 2H), 5.19 (t, 2H, N-CH₂), 2.26 (s, -CH₂-alquílico), 2.07 (t, 2H, -CH₂), 1.50 (s, 2H -CH₂, alquílico), 1.26 (m, -CH₂-, alquílico), 0.85 (t, 3H, CH₃) **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: δ 152.5 (C_{ipso} , quinolina), 149.2 (C=C), 140.7 (C_{ipso} , quinolina), 137.8 (C, quinolina), 136.7 (C, quinolina), 135.0 (C, quinolina), 133.3 (C, quinolina), 130.2 (C, quinolina), 129.2 (C, quinolina), 128.9 (C, quinolina), 126.8 (C, quinolina), 126.1 (C, quinolina) 118.5 (C=C), 117.3 (C, tiofeno), 117.2 (C, tiofeno), 57.4 (N-CH₂), 31.5 (-CH₂), 30.2 (-CH₂), 28.9 (-CH₂-), 26.5 (-CH₂-), 22.5 (-CH₂-), 14.0 (-CH₃).

Bromuro de (*E*) 1-heptil-4-(2-(selenofen-2-il)etenil)quinolinio (**9c**[Br⁻])



Sólido verde nacarado. M.M.: 463.04 g/mol. Rend. 55%. **IR (ATR) ν_{\max} cm^{-1}** : 2923 y 2854 (C-H), 1585 (C=C); **MS/EI⁺ m/z** 384 [$\text{M}^+\text{-Br}$] (100%), 382 [$\text{M}^+\text{-Br-1}$] (60%), 285 [$\text{M}^+\text{-Br-C}_7\text{H}_{15}$] (20%). **HR-MS (FAB⁺) m/z** para $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NSeBr}$, calculado 385.13087, observado 385.13011. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 10.39 (d, 1H, $J=6\text{Hz}$, quinolina), 8.52 (d, 2H, $J=9\text{Hz}$, quinolina), 8.44 (d, 1H $J=6\text{Hz}$, quinolina), 8.19 (m, 4H), 7.92 (t, 1H), 7.49 (d, 1H $J=15\text{Hz}$, alqueno), 7.36 (s, 1H), 7.05 (d, 1H), 5.17 (t, 2H, N-CH₂), 1.99 (m, -CH₂-alquilico), 1.48 (t, 2H, -CH₂), 1.47 (s, 2H -CH₂, alquilico), 1.24 (t, -CH₂, alquilico), 0.83 (t, 3H, CH₃). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: δ 152.4 (C_{ipso} , quinolina), 149.5 (C, quinolina), 146.5 (C_{ipso} , Se), 139.0 (C_{ipso} , quinolina), 137.8 (C, Se), 136.4 (C, quinolina), 135.6 (C, C=C), 134.8 (C, Se), 131.3 (C, quinolina), 129.1 (C, Se), 126.8 (C, quinolina), 126.1 (C, quinolina), 118.5 (C, C=C), 118.4 (C, quinolina), 117.3 (C, quinolina), 57.3 (N-CH₂-), 31.5 (-CH₂-), 30.0 (-CH₂-), 28.9 (-CH₂-), 26.5 (-CH₂-), 22.5 (-CH₂-), 14.0 (-CH₃).

Bromuro de (*E*) 1-heptil-4-(2-ferroceniletetil)quinolinio (**9d**[Br⁻])



Sólido verde oscuro, con punto de fusión de 169°C. M.M.: 518.31 g/mol. Rend. 85%. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)**: δ 10.26 (d, 1H $J=6\text{Hz}$), 8.58 (d, 1H $J=9\text{Hz}$), 8.31 (d, 1H $J=6\text{Hz}$), 8.14 (m, 2H), 7.95 (m, 1H), 7.90 (d, 2H $J=15\text{Hz}$), 7.46 (d, 2H $J=15\text{Hz}$), 5.08 (t, 2H), 4.78 (s, 2H Cp), 4.67 (s, 2H Cp), 4.25 (s, 5H), 2.18 (m, 5H CH₂), 0.86 (t, 3H). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)**: δ 152.3 (C_{ipso} , quinolina), 148.6 (C, quinolina), 146.8 (C=C), 138.0 (C_{ipso} , quinolina), 134.7 (C, quinolina), 128.8 (C, quinolina), 126.3 (C, quinolina), 126.3 (C, quinolina), 118.1 (C, quinolina), 115.8 (C, quinolina), 114.9 (C=C), 80.1 (Cp_{ipso}), 72.7 (C-H, Cp_{subst}), 70.3 (Cp), 69.4 (C-H, Cp_{subst}), 57.0 (N-C), 37.7 (-CH₂-), 30.9 (-CH₂-), 28.8 (-CH₂-), 26.2 (-CH₂-), 22.5 (-CH₂-), 14.0 (-CH₃).



Cite this: *New J. Chem.*, 2018, 42, 6101

Ferrocene amphiphilic D- π -A dyes: synthesis, redox behavior and determination of band gaps†

B. López-Mayorga,^a C. I. Sandoval-Chávez,^a P. Carreón-Castro,^a V. M. Ugalde-Saldivar,^b F. Cortés-Guzmán,^c J. G. López-Cortés^c and M. C. Ortega-Alfaro^{ib*}

We report the synthesis of a series of ferrocene amphiphilic donor- π -acceptor dyes, with the general formula (Fc-CH=CH-HetNC₁₆H₃₃)⁺ X⁻ [where: Fc behaves as the donor group, a double bond as the π bridge, and 2-,4-pyridinium and 4-quinolinium as the potent acceptor groups (**2a–b** and **4**, X = Br⁻ or BF₄⁻)], in good overall yields. Together with their neutral counterparts (**6a–b** and **7**), the photophysical and electrochemical properties of these compounds were investigated by means of UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry. The optical and electrochemical band gaps of these dyes were calculated, which indicated that **4** has the lowest bandgap value. Time-dependent DFT calculations indicate that the lowest energy absorption band displayed for these compounds has mainly metal-to-ligand charge transfer character, with the HOMO-LUMO electronic transition being the main contribution.

Received 15th February 2018,
Accepted 23rd February 2018

DOI: 10.1039/c8nj00787j

rsc.li/njc

Introduction

Nowadays, dye-like and π -conjugated organic compounds represent attractive targets for diverse applications in advanced functional materials.¹ Organic π -systems end-capped with an electron donor (D) and an electron acceptor (A) represent a subclass of these kinds of molecules widely known as push-pull systems. They have predominant applications as chromophores with nonlinear optical (NLO) properties,² electro-optic³ and piezochromic⁴ materials, NLO switches,⁵ photochromic materials,⁶ charge-based information storage molecules⁷ and solvatochromic probes⁸ as well as active layers in DSSCs.⁹ When organometallic fragments are included as the electron donor, they can enhance the optical behavior of donor- π -acceptor (D- π -A) systems along with other intrinsic properties.¹⁰

Among the variety of organometallic compounds that have been generated to achieve this goal, ferrocene-based architectures bearing an unsaturated backbone have been used for a wide range of applications, such as information storage devices,¹¹ molecular switches,¹² chemical detection¹³ and so on.¹⁴ Likewise, ferrocenyl fragments have been included as a component

of D- π -A systems with NLO properties,¹⁵ as sensors¹⁶ and for other related applications.¹⁷

The properties of D- π -A systems can be easily changed by varying the donor, spacer and acceptor moieties. We have chosen ferrocenyl π -conjugated pyridinium salts as the key building block for the following reasons: (i) the literature data reveal that ferrocene is an excellent electron-donating group and exhibits a reversible redox behavior,¹⁸ (ii) the ethylene group is a good spacer that allows electronic communication between the donor and acceptor in the D- π -A system¹⁹ and (iii) *N*-alkyl heterocyclic cations exhibit a higher electron-withdrawing character.²⁰ These facts should positively contribute to favor a good donor-acceptor interaction in these dyes (Fig. 1). Likewise, we have incorporated a long alkyl chain to favor the solubility of these compounds for future optoelectronic applications.

Thus, we describe the synthesis of six ferrocenyl π -conjugated pyridinium salts, incorporating two different heterocycles (pyridine and quinoline) in their cationic and neutral versions.

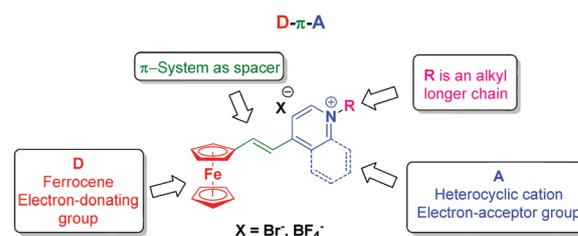


Fig. 1 Structural design of ferrocene amphiphilic D- π -A dyes.

^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Cd. Mx., 04510, Mexico. E-mail: carmen.ortega@nucleares.unam.mx

^b Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, Cd. Mx., 04510, Mexico

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Cd. Universitaria, Coyoacán, Cd. Mx., 04510, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8nj00787j

The properties of these dyes were investigated by absorption spectroscopy and electrochemical analysis. Using this information, we have also determined their optical and electrochemical band gaps. To analyze the obtained experimental data, time dependent density functional (TD-DFT) calculations were performed using the *t*-HCTHhyb functional and the 6-311++G(d)/LANL2DZ mixed basis set.

Results and discussion

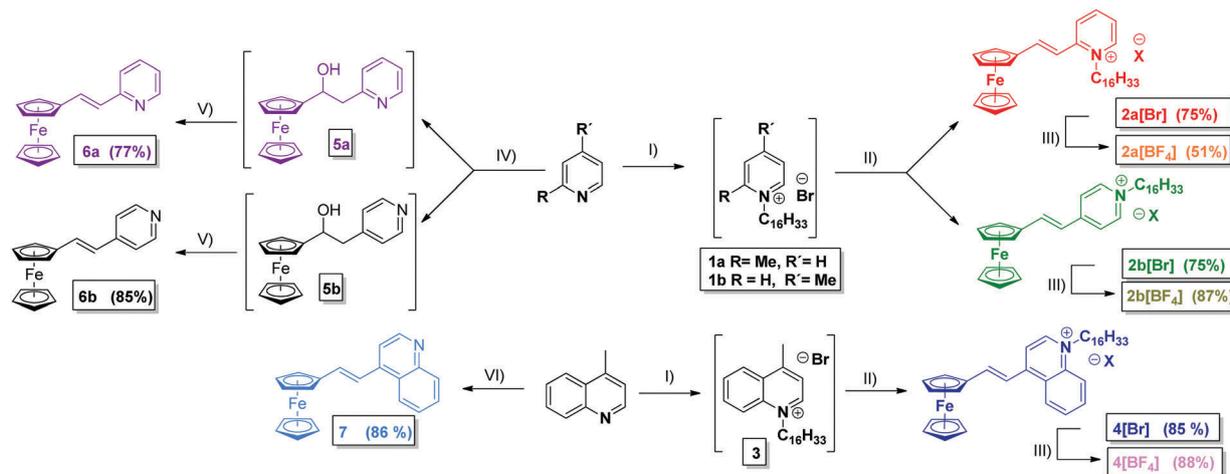
The synthesis of new amphiphilic ferrocene D- π -A dyes was carried out using different modifications of the reported methods.^{21,22} In the first step, picoline cations (**1**) were prepared by the reaction of 2- and 4-picoline with alkyl halide at 110 °C. Then, the corresponding *N*-hexadecylpicolinium bromide was reacted with ferrocenecarboxaldehyde, in the presence of piperidine as a base, affording **2a**[Br] and **2b**[Br], in excellent global yields (Scheme 1). For **4**[Br], a similar reaction between *N*-alkylquinolinium bromide and ferrocenecarboxaldehyde gave this compound, in 85% yield. (Scheme 1). The identities and purities of the compounds **2a**[Br], **2b**[Br] and **4**[Br] were confirmed by NMR, IR-ATR, mass spectrometry, HRMS and CHN elemental analyses. To evaluate the influence of the counterion included in these compounds, we also prepared their analogues **2a-b** and **4**, these containing BF₄⁻, in good yields.

The ¹H NMR spectra of **2a**[Br] and **2b**[Br] exhibit the representative signals of 2- and 4-pyridinium derivatives, respectively. In both cases, we observe a large vicinal coupling constant for the two vinylic protons, supporting the (*E*)-configuration of the double bond. The typical signals for a mono substituted ferrocenyl compound appear at around 4–5 ppm. Shifted at low fields (~4 ppm), we observed the methylene group bonded to the nitrogen atom. In the ¹³C NMR spectra, we observed two signals between 120 and 125 ppm assigned to the double bond included in these compounds. Likewise, the typical signals at 70–80 ppm

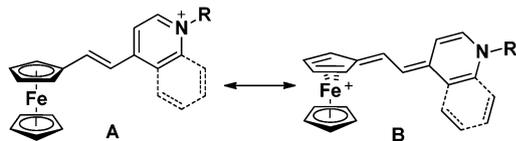
are consistent with a mono-substituted ferrocene, and shifted to higher fields, we observe the corresponding signals of the aliphatic chain. Similar spectroscopic data are observed for the compounds **2a**[BF₄] and **2b**[BF₄]. To compare the spectroscopic properties of the ionic ferrocenyl compounds **2a-b** and **4** and evaluate the effect of the electron-acceptor group, we have synthesized the neutral analogues **6a-b** and **7** (Scheme 1). Compounds **6a-b** were obtained by a tandem reaction between 2- or 4-methyl pyridine and ferrocenecarboxaldehyde under basic conditions, affording the corresponding alcohol intermediates **5a-b**, which were subsequently dehydrated using MsCl and NEt₃. **6a-b** were obtained in excellent global yields, and the spectroscopic data are consistent with the literature.²³ The new compound **7** was prepared in one step by a condensation reaction between 4-methylquinoline and ferrocenecarboxaldehyde under basic conditions, in good yields. As expected, the ¹H NMR spectrum of **7** indicates that only the less-hindered *E* isomer was formed (*J* = 15.9 Hz).

Analyzing the spectroscopic behavior of these compounds, we observed slight differences in the chemical shift of the vinyl and heterocyclic protons across this series. As expected, the presence of a positive charge on the nitrogen atom of compounds **2a**[Br], **2b**[Br] and **4**[Br] resulted in an upfield shift of the vinyl protons H_A and H_B (Fig. S25, ESI[†]). In the case of **4**[Br], the chemical shift of H_B is very different in comparison with those of **2a**[Br] and **2b**[Br]. This reveals the potent electron-withdrawing character of the quinolinium unit that strongly affects H_B, with downfield-shifts in this signal in comparison with **2a**[Br] and **2b**[Br].

Likewise, relatively large upfield shifts of the protons of the heterocyclic moiety of the cationic compounds **2a**[Br], **2b**[Br] and **4**[Br] in comparison with their neutral analogues are observed, revealing that in **2a**[Br], **2b**[Br] and **4**[Br], the electronic delocalization provoked by the polarization across the D- π -A system is more effective than in **6a**, **6b** and **7**, respectively. Furthermore, the resonances of the protons assigned to the



Scheme 1 Synthesis of ferrocene amphiphilic D- π -A dyes [**2a-b** and **4**][X], where X = Br or BF₄, and their neutral counterparts **6a-b** and **7**. Conditions: (I) C₁₆H₃₃Br / 110 °C; (II) piperidine, FcC(O)H/MeOH, reflux; (III) AgBF₄, MeCN, RT. (IV) *n*-BuLi / -70 °C/THF, FcC(O)H; (V) MsCl, NEt₃/CH₂Cl₂; (VI) *t*-BuOK/THF, FcC(O)H.



Scheme 2 Fulvene-type resonance structure B.

ferrocene moiety of **2a**[Br], **2b**[Br] and **4**[Br] are offset upfield compared with those of **6a**, **6b** and **7** (see the Experimental section). This suggests a slight contribution of a fulvene-type resonance of structure **B** as shown in Scheme 2.^{18g,24} A similar behavior was observed for the series of BF_4^- salts.

Optical properties

The optical properties of the ferrocenyl salts [**2a–b** and **4**][Br] and [**2a–b** and **4**][BF_4] were studied to determine the suitability of these materials for possible optoelectronic applications and to further understand the effects of the acceptor included in this series of ferrocenyl compounds. Fig. 2 shows the electronic absorption spectra of **2a**, **2b** and **4** in CHCl_3 and CH_3CN .

Compounds **2a–b** display two characteristic absorption bands. For **2a**, the more intense band at higher energy appears at 347 nm ($8700 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) in CH_3CN and at 355 ($14100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) in CHCl_3 (Table 1 and Table S1, ESI†). According to the literature for other ferrocenyl mono-substituted compounds,²⁵ this band corresponds to a $\pi-\pi^*$ transition, associated with an intra-ligand charge transfer (ILCT). However, recent studies involving density functional theory suggest that this band has a large MLCT character.²⁶ We also observed a less intense lower energy band at 533 ($2000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) in CH_3CN and 551 nm ($3800 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) in CHCl_3 . This band is due to metal to-ligand charge transfer (MLCT).

By comparing the absorption spectra of **2a–b** salts acquired in CHCl_3 and CH_3CN , we observed that these compounds show a clear red-shift in both ICT bands, showing a higher molar coefficient (ϵ), when CHCl_3 is used as the solvent (Table S1, ESI†). This behavior indicates a negative solvatochromic effect favored by a polar solvent such as acetonitrile, which stabilizes the charged ground state.²⁷

Table 1 Low energy band displayed for the ferrocenyl amphiphilic D- π -A dyes and analogues in acetonitrile

Entry	Compound	λ_{max}^a (nm)	ϵ_{max}^b
1	2a [Br]	533	2.0
2	2a [BF_4]	530	1.9
3	2b [Br]	552	3.6
4	2b [BF_4]	551	4.5
5	4 [Br]	598	3.3
6	4 [BF_4]	601	3.3
7	6a	461	1.4
8	6b	465	1.2
9	7	476	1.8
10	8 [PF_6] ^{25b}	539	8.1
11	9 [I] ²⁹	478 ^c	40
12	10 [I] ²⁹	543 ^c	46

^a λ_{max} (nm). ^b ϵ ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). ^c Data reported from methanol.

We also observed that **2b** salts exhibit a more evident red-shift than **2a** salts; this behavior can be correlated with the relative position of the *N*-pyridinium moiety in compound **2b**, and thus, when the ylidene-ferrocenyl fragment is present at the 4-position of the pyridinium cation, the best π -orbital overlap is favored, which enhances the electronic communication between the ferrocenyl group and the *N*-pyridinium acceptor favoring the mesomeric structure **B** (Scheme 2).

On the other hand, **4** exhibits two well-defined absorption bands at around 320 and 409 nm, with similar ϵ values, assigned to $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ transitions, respectively,²⁸ and a MLCT absorption at 600 nm in CH_3CN (Table S1, ESI† and Fig. 2). We also see that the MLCT absorption band at 600 nm is red-shifted relative to compounds **2a–b**. This behavior is attributed to the best distribution of the positive charge on the additional ring included in the quinolinium unit of **4**, which decreases the energy of the MLCT band transition band, thus shifting this absorption at low energy values, which also favors the best contribution of the fulvene-type resonance.^{18,24} In general, the presence of BF_4^- as a counterion does not modify the optical properties of these compounds. Moreover, if we compare the behavior for **6a**, **6b** and **7** (Table 1 and Table S1, ESI†), these compounds display similar absorption spectra in CH_3CN and CHCl_3 , with similar ϵ values for both absorption

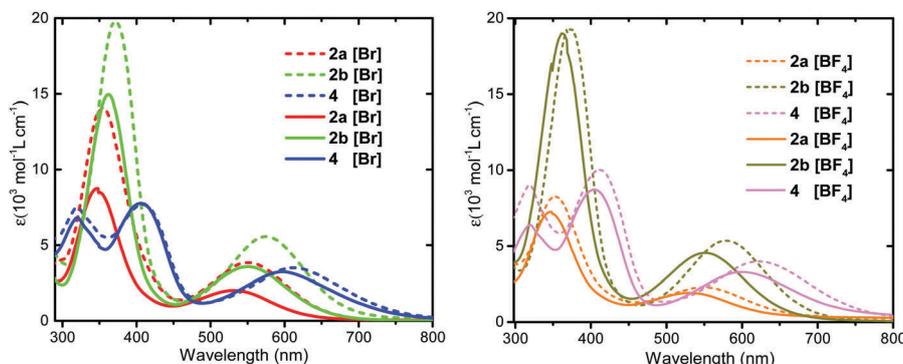


Fig. 2 Right: Solid lines represent the UV/Vis spectra of **2a**[Br] (red), **2b**[Br] (bright green) and **4**[Br] (dark blue) in CH_3CN . Dash lines represent the UV/Vis spectra of **2a**[Br] (red), **2b**[Br] (bright green) and **4**[Br] (dark blue) in CHCl_3 . Left: Solid lines represent the UV/Vis spectra of **2a**[BF_4] (orange), **2b**[BF_4] (lime) and **4**[BF_4] (pink) in CH_3CN . Dash lines represent the UV/Vis spectra of **2a**[BF_4] (orange), **2b**[BF_4] (lime) and **4**[BF_4] (pink) in CHCl_3 .

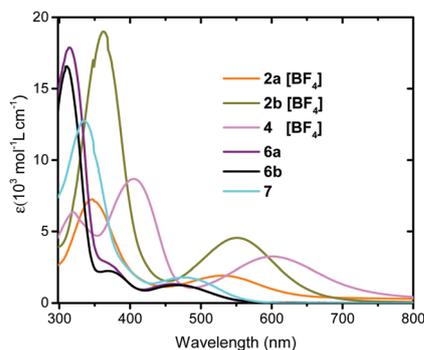


Fig. 3 Electronic absorption spectra of the ferrocenyl compounds (cations vs. neutral): **2a**[BF₄] (orange), **2b**[BF₄] (lime), **4**[BF₄] (pink), **6a** (purple), **6b** (black) and **7** (cyan) in CH₃CN.

bands, revealing no significant solvatochromic effect, as a result of the less polarization effect in these neutral push-pull compounds.

A comparison of the electronic absorption spectra of **2a**[BF₄], **2b**[BF₄] and **4**[BF₄] vs. **6a**, **6b** and **7** in CH₃CN (Fig. 3) indicates that the ferrocenyl cations exhibit a red-shift in both the higher and lower energy bands, displaying a less intense high energy band compared to compounds **6a–b** and **7**; likewise, the increase of acceptor strength in **2a–b** and **4** provokes that the lower energy bands (MLCT) increase in relative intensity. These results confirm that the parentage of the higher energy bands is largely π to acceptor and/or π - π^* . With regards to the position and relative intensity of the MLCT bands observed in **6a**, **6b** and **7**, this also indicates a weak polar character of these compounds.

Analyzing the electronic absorption spectra of **2b** and **4** with the literature data, we observed that the ferrocenyl dye **8** (Table 1, entry 10), displays a blue shifted LE band in comparison to **4**, which implies that the incorporation of a π -extended system as the spacer, possibly diminishes the π -orbital overlap arising from twisting about the ethylene-quinolinium fragment,^{25b} which in consequence weakens the electronic communication between the donor-acceptor couple.

Finally, comparing the optical properties of **2b** and **4** with the well-known DAS analogues **9**[I] and **10**[I] (Table 1, entries 11–12),²⁹ we can see that the presence of a ferrocenyl fragment instead of the dimethylaminophenyl moiety provokes a red shift of the LE band, losing intensity. This is attributable to the MLCT character of the LE band associated with the ferrocenyl group (Fig. 4).

Optical band gap

UV-Vis electronic absorption spectroscopy is a well-known technique to evaluate the optical absorption band gap of compounds.³⁰ The band gap in molecular compounds can be estimated as the energy difference between the HOMO and LUMO orbitals, and can be determined by performing an extrapolation of the absorption spectrum, finding the wavelength at which the material begins to absorb.³¹ The optical band gaps of the **2a**, **2b** and **4** salts were estimated from the first optical absorption edge. E_g is the band gap corresponding to a particular

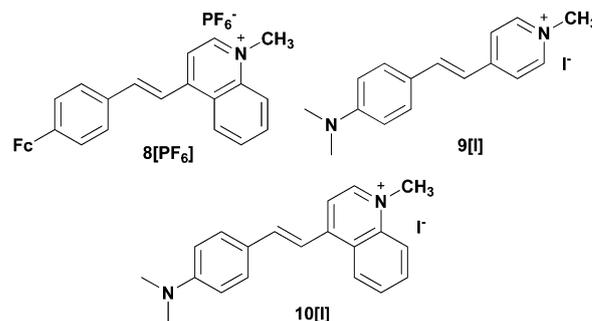


Fig. 4 Examples of other D- π -A dyads with similar structural features.

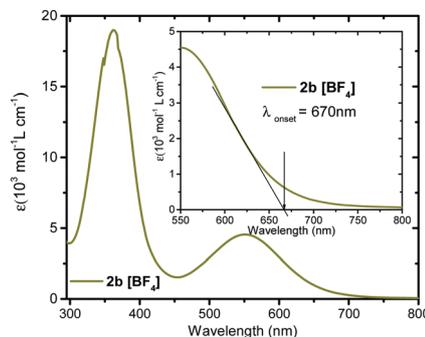


Fig. 5 Absorption spectrum in CH₃CN and the optical onset band gap of **2b**[BF₄].

absorption of low photon energy ($h\nu$) and the radiation energy in eV can be expressed using the following eqn (1).

$$E_g \text{ (eV)} = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

where h is the Planck constant and c is the speed of light in a vacuum. The optical absorption spectra of all the samples were acquired from CH₃CN solutions, so that they can be directly compared to the results obtained from the CV measurements. Fig. 5 shows the absorption spectrum of **2b**[BF₄], where the wavelength corresponding to the band gap energy can be calculated from the cross point of the absorption onset and corrected base line.

The corresponding λ_{onset} of **2b**[BF₄] is 670 nm, which is equivalent to 1.85 eV. The optical band gap estimated from the onset wavelengths of the salts of **2a–b** and **4** are listed in Table 2. As we can see, both salts of **4** display the smaller value of the band gap, confirming that the quinolinium group behaves as a potent acceptor, efficiently distributes the electron density in the push-pull system, and shifts the λ_{onset} to lower energy values in comparison to compounds **2a** and **2b**. Compared with literature data (Table 2, entry 7), the salts of compound **4** exhibit lower optical band gaps, which denotes their potential as organic semiconductors.

Electrochemistry

The electrochemical properties of **2a–b** and **4** salts and compounds **6a–b**, and **7** were studied by cyclic voltammetry (CV). The CV data give significant information about the oxidation and reduction potentials of the materials. The values of the half-wave of all the compounds are summarized in Table 3.

Table 2 Optical λ_{onset} band gaps for ferrocenyl salts

Entry	Compound	λ_{max} ^a (nm)	λ_{onset} (nm)	Optical band gap (eV)
1	2a [Br]	533	662	1.87
2	2a [BF ₄]	530	657	1.88
3	2b [Br]	552	669	1.85
4	2b [BF ₄]	551	670	1.85
5	4 [Br]	598	761	1.63
6	4 [BF ₄]	601	758	1.63
7	DAST ^{29b}	478 ^b	534	2.32

^a CH₃CN was used as the solvent in these determinations. ^b Data reported in MeOH.

Table 3 Potential values of the ferrocene moiety into ferrocenyl D- π -A dyes

Entry	Compound	E_{ap} (V/Fc ⁺ -Fc)	E_{cp} (V/Fc ⁺ -Fc)	$E_{1/2}$ ^a (V/Fc ⁺ -Fc)
1	2a [Br]	0.19	0.13	0.16
2	2a [BF ₄]	0.18	0.12	0.15
3	6a	0.07	0.00	0.03
4	2b [Br]	0.19	0.12	0.15
5	2b [BF ₄]	0.18	0.12	0.15
6	6b	0.07	0.00	0.03
7	4 [Br]	0.19	0.12	0.16
8	4 [BF ₄]	0.19	0.13	0.16
9	7	0.07	0.00	0.04

^a $E_{1/2} = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2$.

Fig. 6 shows typical voltammograms for the 1 mmol L⁻¹ CH₃CN solutions of [**2a-b** and **4**][Br] at 100 mV s⁻¹. When the scan potential is initiated in a positive direction in these voltammograms, two oxidation signals (I_{ap} and II_{ap}) are observed for all compounds, for **2a**[Br] ($E_{\text{ap}} = 0.19$ and 0.31, respectively), for **2b**[Br] ($E_{\text{ap}} = 0.19$ and 0.35, respectively), and for **4**[Br] ($E_{\text{ap}} = 0.19$ and 0.33, respectively), all in V/Fc⁺-Fc.

When the potential scan was reversed, three or four reduction signals are observed for the three bromide compounds, but only two of them were considered for electrochemical analyses

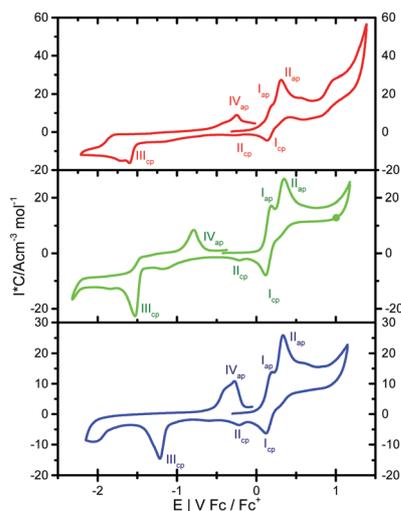


Fig. 6 Cyclic voltammograms obtained in 0.1 mmol L⁻¹ Bu₄NPF₆ acetonitrile solution on a glassy carbon electrode at 100 mV s⁻¹ using 1 mmol L⁻¹ solutions of **2a**[Br] (red), **2b**[Br] (bright green) and **4**[Br] (dark blue).

(I_{cp} and III_{cp}) at 0.13 and -1.60 for **2a**[Br], 0.12 and -1.53 for **2b**[Br] and 0.12 and -1.22 for **4**[Br], all in V/Fc⁺-Fc. Likewise, when switching the scan in $E_{-\lambda}$ and the potential direction is positive, we observe at least three oxidation signals (I_{ap}, II_{ap} and IV_{ap}). The IV_{ap} oxidation signal is observed at -0.25 for **2a**[Br], -0.79 for **2b**[Br] and -0.28 V/Fc⁺-Fc for **4**[Br].

The half-wave potential of the ferrocene/ferrocenium redox couple was identified at around 0.1 V and estimated from the following equation:

$$E_{1/2} = (E_{\text{ap}} + E_{\text{cp}})/2 \quad (2)$$

where E_{ap} and E_{cp} are the anodic and cathodic peak potentials, respectively. For internal reference, the half-wave potential of Fc⁺/Fc was found at 0.62 V relative to the AgCl/Ag reference electrode. In all cases, the reduction signal (I_{cp}) was associated with an oxidation signal (I_{ap}) and corresponds to the Fc⁺-Fc redox couple in this series of bromide salts, with a difference between the anodic and cathodic peak potentials of $E_{\text{ap}} - E_{\text{cp}} = 0.07$ V (a 1.0 mmol L⁻¹ ferrocene solution under the same conditions shows a similar value, 0.07 V). These results are consistent with a monoelectronic and reversible process assigned to the ferrocene moiety. The signal II_{ap} was assigned to the irreversible oxidation process of bromide anion to bromine. To confirm this assignment, we decided to study the electrochemical behavior of **2a-b** and **4** salts, all these containing BF₄⁻ as the counter anion (Fig. 7 and Fig. S32-S34 of ESI[†]). The CVs of [**2a-b** and **4**][BF₄] reveal the absence of the oxidation peaks at high potential values associated with the bromide anion. Comparing the CV acquired from a tetrabutylammonium bromide solution (TBAB), we confirmed that peak II_{ap} is correctly assigned to the oxidation of the bromide anion (Fig. S35, ESI[†]).³²

We also observed a reduction signal (III_{cp}) at around -1.5 V/Fc⁺-Fc; in accordance with the literature,^{26b,33} at this potential value reduction of pyridinium ions occurs. To confirm this, we have also acquired the CVs of precursors **1a**, **1b** and **3**, in the cathodic direction. We observed a well-defined reduction signal

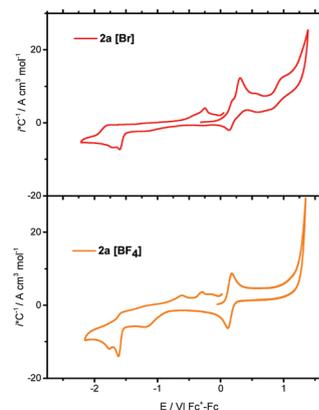


Fig. 7 Comparative cyclic voltammograms obtained in 0.1 M Bu₄NPF₆ solution on a glassy carbon electrode at 100 mV s⁻¹ using 1 mmol L⁻¹ solutions of **2a**[Br] (red), and **2a**[BF₄] (orange).

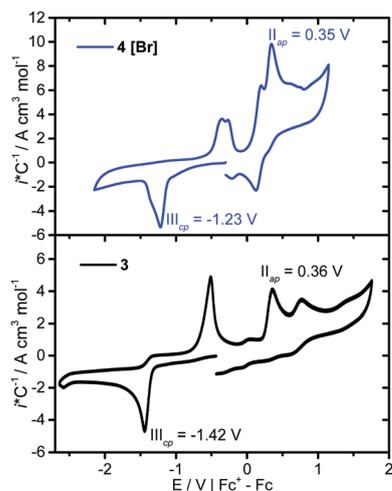


Fig. 8 Comparative cyclic voltammograms obtained in 0.1 mmol L⁻¹ Bu₄NPF₆ solution on a glassy carbon electrode at 100 mV s⁻¹ (negative direction), using 1 mmol L⁻¹ solutions of **3** (black) and **4**[Br] (blue).

at around -1.92, -1.97 and -1.42, respectively (Fig. 8 and Fig. S36, ESI[†]). In the three cases, this signal has its counterpart with the signal III_{ap}. These results evidence the reduction of the heterocyclic cation in each case.

Electrochemical band gap

Cyclic voltammetry has been recognized as an important technique for measuring electrochemical band gaps, electron affinities and ionization potentials. The oxidations process corresponds to the removal of an electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level, whereas the reduction corresponds to the addition of an electron into the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).³⁴ We proceeded to determine the values of the band gaps from cyclic voltammograms of these compounds and correlate them with the previously obtained optical onset band gaps. It is important to note that the signal attributed to the bromide anion does not affect the determination of the band gap of the first series of bromide salts, since the voltammograms acquired for the series [2a–b and 4][BF₄] exhibit the same value of E_{ap} for the system (Fc⁺/Fc) (Fig. 7).

Table 4 summarizes the onset oxidation and reduction potentials of **2a**, **2b** and **4**. From the values of $E_{ox/onset}$ and $E_{red/onset}$, we can calculate the HOMO and LUMO energy levels. This conventional method was previously used to estimate the HOMO and LUMO energy levels of ferrocenyl compounds³⁵

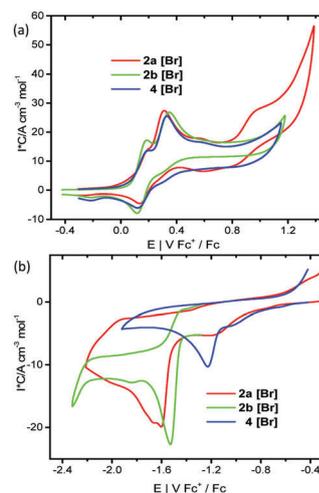


Fig. 9 (a) Comparison of the onset potential of oxidation and (b) the onset potential of reduction of ferrocenyl compounds **2a**[Br] (red), **2b**[Br] (bright green) and **4**[Br] (dark blue).

including the reference energy level of ferrocene (4.8 eV below the vacuum level)³⁶ as follows:

$$E_{\text{HOMO}} = -[4.8 \text{ eV} + E_{\text{ox/onset}}] \quad (3)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -[4.8 \text{ eV} + E_{\text{red/onset}}] \quad (4)$$

The onset potentials for the oxidation ($E_{ox/onset}$) and reduction ($E_{red/onset}$) were determined from the intersection of the two tangents drawn at the current rise and background charging current of the CVs as illustrated in Fig. S37–S42 (ESI[†]). For onset oxidation, CV was acquired when the scan potential is initiated in a positive direction. The onset reduction was calculated from CV initiated in a negative direction. The electrochemical band gaps of all the ferrocenyl compounds were deduced using eqn (5):³⁷

$$E_{\text{Bandgap}} = \text{LUMO} - \text{HOMO}. \quad (5)$$

As shown in Table 4 and Fig. 9a, the onset potential of oxidation for **4**[Br] is shifted to lower values than those for **2a**[Br] and **2b**[Br]. In all cases, the onset potential of oxidation corresponds to the oxidation process of the ferrocene group. Likewise, the onset reduction is assigned to the addition of an electron to the LUMO, which will be based on the pyridinium unit. Analyzing the values of reduction onset potential of [2a and 2b][Br] (Fig. 9b), they display values of -1.49 and -1.43 V,

Table 4 Electrochemical potential and estimated HOMO–LUMO and band gap of the ferrocenyl D-π-A dyes [2a–b and 4][Br] and [2a–b and 4][BF₄]

Compound	$E_{\text{onset ox}}^a$	$E_{\text{onset red}}^a$	HOMO (eV) _{CV}	LUMO (eV) _{CV}	Electrochemical band gap ^b (eV)	Optical band gap (eV)	LUMO ^c (eV) _{opt}
2a[Br]	0.04	-1.49	-4.84	-3.31	1.52	1.87	-2.97
2a[BF ₄]	0.04	-1.59	-4.84	-3.21	1.63	1.88	-2.96
2b[Br]	0.04	-1.43	-4.84	-3.37	1.47	1.85	-2.99
2b[BF ₄]	0.04	-1.48	-4.84	-3.32	1.52	1.85	-2.99
4[Br]	-0.03	-1.11	-4.77	-3.69	1.08	1.63	-3.14
4[BF ₄]	0.03	-1.07	-4.83	-3.73	1.10	1.63	-3.2

^a Potential values are reported versus Fc⁺/Fc. ^b Electrochemical band gap was calculated from LUMO–HOMO. ^c Energy of the LUMO level calculated from $E_{[\text{LUMO}]_{\text{opt}}} = E_{[\text{HOMO}]_{\text{CV}}} + E_{\text{g}(\text{opt})}$.

respectively. We can also see a significant difference for compound **4**, which has a value of -1.13 V. Accordingly, the quinolinium cation is a better electron-withdrawing group than the pyridinium cation modifying the value of the LUMO energy level. The lower energy gap values of **4** salts compared with **2a** and **2b** may be the result of the higher electron delocalization favored in these ferrocenyl compounds.

If we compare the band gap values obtained from the optical and electrochemical measurements (Table 4), we observe that the electrochemical band gaps are smaller than those obtained from optical approximation, but they exhibit essentially the same trend. This discrepancy has also been observed by other groups, in measuring these properties for diverse compounds, finding that the solvent-solute interaction can modify the band gap values, as well as the possible interactions between the analyte and the electrode surface.^{31,38}

Moreover, this discrepancy can be attributed to the uncertainty in knowing the real value of the LUMO.³⁹ A common alternative to estimate the LUMO energy level is to use the information obtained from the optical band gap (E_g) obtained by UV-vis measurements and the experimental HOMO energy calculated from the CV technique, which is associated to the ferrocene oxidation process, following eqn (6):

$$E_{[\text{LUMO}]} = E_{[\text{HOMO}]_{\text{CV}}} + E_g \quad (6)$$

Computational studies

To gain more insight into the charge transfer properties of the molecules studied in this work, we analyzed the excited states

of the molecules **2a'**, **2b'** and **4'**, which are model structures. The molecular structure predicted for **2b'** agrees relatively well with that determined by X-ray diffraction analysis.⁴⁰ The experimental UV spectra were taken as a reference to validate the theoretical calculations. The average difference between the experimental and theoretical values is 0.2 eV, which is on average an error of less than 10%.

In the three molecules, the HOMO, HOMO-1, HOMO-2 and HOMO-3 are delocalized mostly in the ferrocene group, whereas the LUMO and LUMO+1 are observed around the heterocyclic cation moiety. Images of the frontier molecular orbitals, and their energies and energy gaps are shown in Table 5. The calculated energy values of these orbitals agree with those estimated by electrochemical and optical experiments (see Table 4). The difference in the HOMO values is around 0.8 eV and 0.5 eV for LUMO electrochemical estimation. The LUMO values obtained by optical approximation are closer to the theoretical values (difference of 0.2 eV). However, the theoretical HOMO-LUMO gaps are larger than the experimental ones, mostly due to the lower HOMO energies.

Most of the electronic transitions observed within the excited states involve these five molecular orbitals, which allow electron transfer from the metal complex to the heteroaromatic ring and are related with the UV signals at around 600 and 400 nm. The features of each excited state are presented in Table 6.

The calculated LE signal at around 600 nm of the **2a'** spectrum is associated with the S_2 excited state, which is mainly due to the HOMO-LUMO transition but also HOMO-LUMO+3

Table 5 Frontier molecular orbitals of structures **2a'**, **2b'** and **4'**. Energies are in Hartrees and energy differences in eV

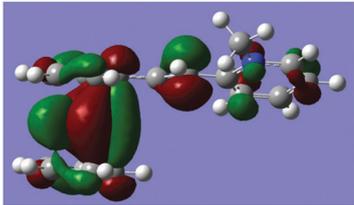
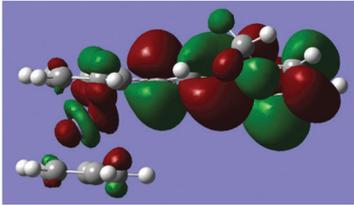
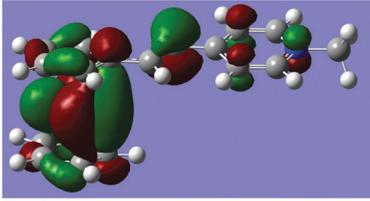
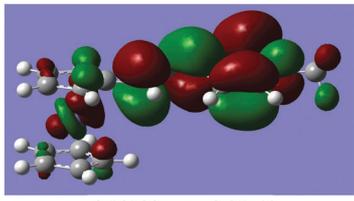
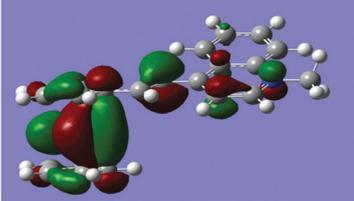
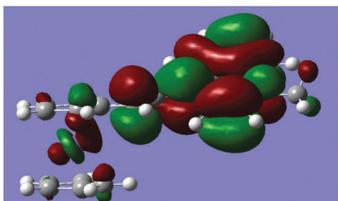
Structure/ E_g	HOMO	LUMO
2a' 2.88 eV	 -0.20769 a.u., -5.65 eV	 -0.11172 a.u., -2.77 eV
2b' 2.76 eV	 -0.20688 a.u., -5.63 eV	 -0.10539 a.u., -2.87 eV
4' 2.48 eV	 -0.20726 a.u., -5.64 eV	 -0.11622 a.u., -3.16 eV

Table 6 Features of the selected excited states of **2a'**, **2b'** and **4'**

Structure	$\lambda_{\max, \text{exp}}^a$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{calc}}^b$ (nm)	Excited state	E_{calc} (eV)	f_{os}	Orbital contributions
2a'	533 2a [Br]	603	2 singlet	2.0545	0.0871	73 → 77 −0.25597 (13.9%, HOMO−1 → LUMO+2) 73 → 78 −0.10274 (2.2%, HOMO−1 → LUMO+3) 74 → 75 0.51127 (55.4%, HOMO → LUMO) 74 → 76 0.12288 (3.2%, HOMO → LUMO+1) 74 → 77 0.10658 (2.4%, HOMO → LUMO+2) 74 → 78 −0.32788 (22.8%, HOMO → LUMO+3)
	347 2a [Br]	395	7 singlet	3.1418	0.7735	72 → 75 0.65690 (90.4%, HOMO−2 → LUMO) 73 → 77 0.15351 (4.9%, HOMO−1 → LUMO+2) 74 → 76 0.14901 (4.7%, HOMO → LUMO+1)
2b'	552 2b [Br]	618	2 singlet	2.0005	0.1089	73 → 78 −0.24415 (12.8%, HOMO−1 → LUMO+3) 74 → 75 0.54490 (63.9%, HOMO → LUMO) 74 → 77 0.10816 (23.3%, HOMO → LUMO+2)
	362 2b [Br]	404	7 singlet	3.0696	0.9265	72 → 75 0.67027 (96.4%, HOMO−2 → LUMO) 73 → 78 0.12908 (3.6%, HOMO−1 → LUMO+3)
4'	598 4 [Br]	660	2 singlet	1.8776	0.1696	86 → 91 −0.18215 (7.0%, HOMO−1 → LUMO+3) 87 → 88 0.60531 (77.4%, HOMO → LUMO) 87 → 90 0.17331 (6.3%, HOMO → LUMO+2) 87 → 92 0.20896 (9.2%, HOMO → LUMO+4)
	406 4 [Br]	448	6 singlet	2.7685	0.7363	84 → 88 −0.20464 (8.8%, HOMO−3 → LUMO) 84 → 92 −0.11356 (2.7%, HOMO−3 → LUMO+4) 85 → 88 0.62683 (82.8%, HOMO−2 → LUMO) 86 → 91 −0.16457 (5.7%, HOMO−1 → LUMO+3)

^a Data obtained from CH₃CN. ^b Data obtained from the simulated absorption spectra.

importantly contributes to that signal. The S_2 excited state of **2b'** and **4'** is also dominated by the HOMO–LUMO transition with important contributions from HOMO–LUMO+2 and HOMO–LUMO+4, respectively. Compounds **2a'** and **2b'** exhibit a calculated HE band at around 400 nm, associated with an S_7 state with a dominant contribution of HOMO–2–LUMO, whereas for compound **4'**, the HE band has an S_6 state dominated by a HOMO–2–LUMO transition.

Fig. 10 depicts the density difference for the S_2 and S_6 electronic excited states of **4'**, displaying the electron density reduction around the metal complex and the increase in the π system of the ligand, supporting the fulvene contribution in these compounds. From the theoretical calculations, it is possible to say that the molecules studied in this work behave as a push pull system where there is a direct charge transfer from the metal complex to the acceptor group and both signals of the UV spectrum can be characterized as MLCT bands as previously found by Coe *et al.*^{26b} where there is a direct charge transfer from the metal complex to the acceptor group. Details of the excited states are presented in the ESI.†

Conclusions

We have synthesized a series of ferrocene amphiphilic donor– π –acceptor dyes, including N-heterocyclic cations as potent acceptor groups. These compounds display a red-shift for both ICT absorption bands that increases with the π -electron-accepting ability of the heterocyclic cation. The band gaps of the [**2a–b** and **4**][Br] and [**2a–b** and **4**][BF₄] salts were determined by cyclic voltammetry and the absorption onset showed a similar tendency. In comparison to the **2a–b** salts, compound **4** exhibits both smaller optical and electrochemical band gaps. These results evidence the clear contribution of the quinolinium acceptor included in **4** for decreasing the HOMO–LUMO gap value, as a result of the high delocalization in this ferrocenyl D– π –A dye. Likewise, salts of **4** exhibit less solvent dependence as revealed by the UV-vis spectra, which allows the best control over the inter-molecular arrangement.

From the theoretical calculations, we corroborated that compounds **2a–b** and **4** behave as a push–pull system, revealing a direct charge transfer from the metal complex to

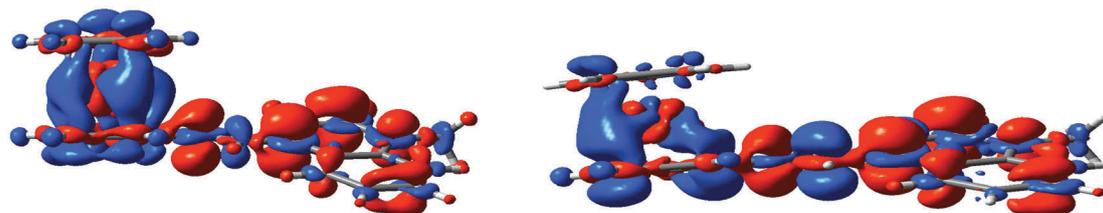


Fig. 10 Density difference for the S_2 and S_6 electronic excited states of **4'** (red = 0.001 a.u., blue = −0.001 a.u.).

the acceptor group. In the three cases, the LE band is dominated by a HOMO–LUMO transition, which allows us to validate the optical band gap determination.

Experimental

General

All chemicals were purchased as reagent grade and used without further purification. The solvents were dried and distilled using standard procedures. Column chromatography was performed on 70–230 mesh silica gels. Yields are based on the pure isolated products. All the synthesized compounds were protected from light and stored under nitrogen to avoid their decomposition.

All compounds were characterized by IR spectra recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR system equipped with an ATR accessory and all the data are expressed in wave numbers (cm^{-1}). NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III spectrometer, at 300 MHz using CDCl_3 and CD_3COCD_3 as the solvent. Chemical shifts are given in ppm (δ) relative to TMS, and J values are given in Hz. The following abbreviations are used: s = singlet, d = doublet, t = triplet and m = multiplet. MS-EI spectra were recorded on a JEOL JMSAX505-HA spectrometer using 70 eV as the ionization energy and for MS-FAB a JEOL JMS-SX102A spectrometer was used using nitrobenzyl alcohol and ethylene glycol as the matrix. Elemental analyses for carbon, hydrogen and nitrogen atoms were performed on a Thermo Scientific elemental analyzer, Flash 2000 using sulfanilamide as the standard.

UV-VIS spectra were recorded on a CaryWin 100 Fast-Scan-Varian spectrophotometer, using fresh solutions of the corresponding ferrocenyl compounds in spectrophotometric grade CHCl_3 and CH_3CN . The precise value of the molar absorption of each ferrocenyl compound was determined from the corresponding calibration curve. A $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ stock solution of each ferrocenyl compound was prepared and the solutions of lower concentrations (9.0×10^{-4} to $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) were prepared by accurate dilution.

Cyclic voltammetry (CV) experiments were carried out with a standard three-electrode configuration. NBu_4PF_6 (0.1 mol L^{-1}) in acetonitrile was used as a supporting electrolyte, a carbon glass disc was used as the working electrode and a platinum wire was used as the auxiliary electrode at a scan rate of 100 mV s^{-1} using a CH Instruments Model 660C Potentiostat–Galvanostat. The half-wave potential of the ferrocenium/ferrocene ion couple (Fc^+/Fc) under these conditions using an AgCl/Ag reference electrode was 0.62 V and this system was used as an internal reference. The electrochemical determinations were carried out without compensation of ohmic drop.

Computational methods

The computational study was performed with the t-HCTHhyb⁴¹ functional and the 6-311++G(d) basis set for C, N and H atoms and Lanl2dz for Fe. The t-HCTH-hyb functional has been demonstrated to properly reproduce the excited state properties such as absorption and emission energies.⁴² Excited states were

calculated within the time dependent DFT formalism as implemented in Gaussian 09.⁴³ 50 states were obtained using acetonitrile as an implicit solvent modeled with the SMD method.⁴⁴ This methodology is like that followed by Buckley *et al.* to describe ferrocenyl helquats.^{26b}

Synthesis of ferrocenyl compounds 2a[Br], 2b[Br] and 4[Br].

(*E*)-1-Hexadecyl-2-(ferrocenylvinyl)-pyridin-1-ium bromide, 2a[Br]: To a round-bottomed flask equipped with a condenser, 2-picoline (0.002 mol) and 1-bromohexadecane (0.0024 mol) were added and heated in an oil bath at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 hours. The resulting oil was cooled, 10 mL of methanol, 0.1 mL of piperidine and a solution of ferrocenyl carboxaldehyde (0.002 mol) in methanol were added and the mixture was refluxed under argon for 12 h. The solvent was evaporated under vacuum, and then the crude product was purified by chromatography on silica gel using a mixture of diethyl ether and methanol as an eluent, to give a dark solid (0.891 g 75%). M.p. $97 \text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.16 (s, 1H, Py), 8.44 (s, 2H, Py), 7.88 (d, $J = 15 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.78 (s, 1H, Py), 6.91 (d, 1H, $J = 15 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.86 (s, 4H, 2 CH, $\text{Cp}_{\text{subst}} \text{CH}_2\text{-N-alkyl}$), 4.60 (s, 2H, C-H Cp_{subst}), 4.25 (5H, Cp), 1.93 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$) 1.24 (s, 26H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 0.88 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-alkyl}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 152.2 (C_{ipso} Py), 147.5 (C-H Py), 145.1 (C-H Py), 144.1 ($\text{CH}=\text{CH}$), 125.2 (C-H Py), 124.1 (C-H Py), 111.8 ($\text{CH}=\text{CH}$), 79.1 (C_{ipso} Cp), 72.5 (C-H Cp_{subst}), 70.1 (C_{ipso} Cp), 69.5 (C-H, Cp_{subst}), 69.5 (Cp), 58.7 ($-\text{CH}_2\text{-N}^+$), 31.9 ($\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 29.4 ($(-\text{CH}_2)_{13}$), 22.7 ($-\text{CH}_2-$), 14.1 (CH_3). ATR-FTIR ν (cm^{-1}) 2918, 2849, 1603. MS (FAB^+) m/z : 514 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; 395 [$\text{M}^+ - \text{FeCpBr}$]; 224 [$\text{C}_{14}\text{H}_{33}$]. HR-MS (FAB^+) m/z for $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{NFe}$: calculated 514.3136, found 514.3135. Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{BrFeN}$: C, 66.67; H, 8.14; N, 2.36; found: C, 66.50; H, 7.94; N, 2.41.

(*E*)-1-Hexadecyl-4-(ferrocenylvinyl)-pyridin-1-ium bromide, 2b[Br]: The compound 2b[Br] was obtained by a similar procedure, as a dark solid (0.889 g, 75%). M.p. $93 \text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.89 (br s, 2H, Py), 7.96 (br s, 2H, Py), 7.78 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.3 \text{ Hz}$), 6.72 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.3$), 4.67 (br s, 4H, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}^+$, 2H, C-H, Cp_{subst}), 4.58 (br s, 2H, C-H Cp_{subst}), 4.22 (br s, 5H, C-H, Cp), 1.97 (br s, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 1.24 (br s, 25H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 0.88 (br s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 153.4 (C_{ipso} Py), 145.15 ($\text{CH}=\text{CH}$), 143.7.1 (C-H-Py), 122.9 (C-H Py), 118.8 ($\text{CH}=\text{CH}$), 79.4 (C_{ipso} Cp), 72.3 (C-H, Cp_{subst}), 70.1 (Cp), 69.1 (C-H, Cp_{subst}), 69.5 (Cp), 58.7 ($-\text{CH}_2\text{-N}^+$), 31.9 ($\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 29.4 ($(-\text{CH}_2)_{13}$), 22.3 ($-\text{CH}_2-$), 14.1 (CH_3). ATR-FTIR ν (cm^{-1}) 2949, 2915, 2849, 3095, 1643. MS (FAB^+) m/z , 514 [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 394 [$\text{M}^+ - \text{FeCp}$], 289 [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$]. HR-MS (FAB^+) m/z for $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{NFe}$, calculated 514.3136 observed 514.3147. Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{BrFeN}$: C, 66.67; H, 8.14; N, 2.36; found: C, 66.59; H, 8.03; N, 2.40.

(*E*)-1-Hexadecyl-4-(ferrocenylvinyl)-quinolin-1-ium bromide, 4[Br]: To a round-bottomed flask equipped with a condenser 4-methylquinoline (0.0019 mol) and 1-bromohexadecane (0.0022 mol) were added and heated in an oil bath at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. The resulting oil was cooled, 10 mL of methanol, 0.1 mL of piperidine and a solution of ferrocenyl carboxaldehyde (0.0019 mol) in methanol were added. The mixture was refluxed

under argon for 12 h. The solvent was evaporated under vacuum, and then the crude product was purified by chromatography on silica gel using a mixture of diethyl ether and methanol as an eluent, to give a green dark solid (1.045 g, 85%). M.p. 158–160 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.06 (d, 1H, quinoline, $J = 6$ Hz), 8.54 (d, 1H, $J = 6$ Hz), 8.26 (d, 1H, quinoline, $J = 6$ Hz), 8.10 (m, 2H, quinoline), 7.86 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$ and C–H quinoline), 7.38 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15$ Hz), 5.03 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}^+$), 4.75 (s, 2H, C–H, Cp_{subst}), 4.62 (s, 2H, C–H Cp_{subst}), 4.21 (s, 5H, Cp), 2.0 (br s, 2H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 1.18 (m, 25H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 0.88 (br s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 152.3 (C_{ipso} quinoline), 148.9 (C–H quinoline), 147.3 ($\text{CH}=\text{CH}$), 138.1 (C_{ipso} quinoline), 134.6 (C–H quinoline), 128.6 (C–H quinoline), 126.4 (C_{ipso} quinoline), 126.2 (C–H quinoline), 118.1 (C–H quinoline), 116.0 (C–H quinoline), 114.7 ($\text{CH}=\text{CH}$) 80.1 (C_{ipso} Cp), 72.8 (C–H, Cp_{subst}), 70.4 (Cp), 69.4 (C–H, Cp_{subst}), 57.3 ($-\text{CH}_2\text{-N}^+$), 31.9, 30.1, 29.6, 29.3, 29.2, 26.7, 22.6 ($-\text{CH}_2-$), 14.3 (CH_3). ATR-FTIR ν (cm^{-1}) 2954, 2915, 2848, 1698, MS (FAB^+) m/z , 564 [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 444 [$\text{M}^+ - \text{FeCp}$], 339 [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$]. HR-MS (FAB^+) m/z for $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{NFe}$, calculated 564.3293 observed 564.3306. Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{BrFeN}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 67.07; H, 7.91; N, 2.11; found: C, 67.36; H, 8.04; N, 2.16.

Synthesis of ferrocenyl compounds 2a[BF₄], 2b[BF₄] and 4[BF₄]. In a round-bottomed flask the corresponding bromide salt was dissolved in 10 mL of CH_3CN and then 1.1 equivalents of AgBF_4 were added. The mixture was stirred overnight at room temperature, protected from light. The AgBr was separated by filtration over celite and the crude product was purified by flash chromatography on neutral alumina using a mixture of AcOEt /methanol as an eluent, to give a dark solid.

(*E*)-1-Hexadecyl-2-(ferrocenylvinyl)-pyridin-1-ium tetrafluoroborate, 2a[BF₄]: NH_4BF_4 was used instead AgBF_4 . Purple solid, 51%, M.p. 90 °C. ^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3): δ (ppm) 8.89 (d, 2H, $J = 6$ Hz, Py), 8.51 (m, 2H, Py), 8.00 (d, 1H, $J = 15$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.91 (t, 1H, Py), 7.29 (d, 1H, 15 Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.90 (t, 2H, C–H, Cp_{subst}), 4.86 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}^+$), 4.64 (t, 2H, C–H, Cp_{subst}), 4.29 (s, 5H, C–H Cp), 1.45 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 1.28 (br s, 22H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 0.89 (t, 3H, CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, CD_3COCD_3): δ (ppm) -151.6 ppm (B–F). Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{BF}_4\text{FeN}$: C, 65.91; H, 8.04; N, 2.33; found: C, 65.83; H, 7.98; N, 2.29.

(*E*)-1-Hexadecyl-4-(ferrocenylvinyl)-pyridin-1-ium tetrafluoroborate, 2b[BF₄]: purple solid, 87%. M.p. 68 °C. ^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3): δ (ppm) 9.01 (d, 2H, $J = 6.3$ Hz, Py), 8.18 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz Py), 8.03 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.9$ Hz), 7.08 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15.9$ Hz), 4.80 (br s, 2H, C–H Cp_{subst}), 4.71 (br s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}^+$), 4.60 (br s, 2H, C–H Cp_{subst}), 4.25 (br s, 5H, C–H, Cp), 2.07 (br s, 2H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 1.41 (br s, 2H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 1.29 (br s, 25H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 0.86 (t, 3H, CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ (ppm) -151.4 (B–F). Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{BF}_4\text{FeN}$: C, 65.91; H, 8.04; N, 2.33; found: C, 65.76; H, 7.89; N, 2.27.

(*E*)-1-Hexadecyl-4-(ferrocenylvinyl)-quinolin-1-ium tetrafluoroborate, 4[BF₄]: purple solid, 88%. M.p. 138 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.13 (d, 1H, quinoline, $J = 9$ Hz), 8.51 (d, 1H, quinoline, $J = 9$ Hz), 8.21 (m, 1H, quinoline), 8.08

(br s, 2H, quinoline), 7.93–8.88 (m, 1H, quinoline), 7.92 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 7.37 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 4.79 (br s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-N}^+$, and 2H, C–H, Cp_{subst}), 4.71 (br s, 2H, CH Cp_{subst}), 4.29 (s, 5H, Cp), 2.02 (br s, 2H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 1.25 (br s, 25H, $\text{CH}_2\text{-alkyl}$), 0.87 (br s, 3H CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -152.1 (B–F). Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{BF}_4\text{FeN}$: C, 68.22; H, 7.74; N, 2.15; found: C, 68.17; H, 7.78; N, 2.20.

Synthesis of ferrocenyl compounds 6a, 6b and 7. The compounds 6a and 6b were prepared by a modification of the procedure reported in the literature.²³

To a cooled solution of 2-picoline in 5 mL of anhydrous THF under an argon atmosphere at -70 °C *n*-BuLi (1.2 mL of 2.5 mol L^{-1} in THF) was added, and the resulting solution was reacted for 5 minutes at -70 °C, then the temperature was left to reach 0 °C and the mixture was stirred for 1 h at 0 °C. A solution of ferrocene carboxaldehyde in THF (10 mL) was then added dropwise, and the mixture was stirred for 3 hours, before quenching with water and 10% HCl. The mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3×15 mL), and then washed with brine. The combined organic layer was separated, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated to dryness in vacuum. The resulting product was used without further purification. The alcohol I or II was dissolved in anhydrous CH_2Cl_2 (10 mL) and cooled to 0 °C, methanesulfonyl chloride was added dropwise and the mixture was stirred for 1 h at 0 °C. Then, the reaction was quenched by adding 30 mL of water. The organic layer was washed with water and then dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated to dryness *in vacuo*. Purification by flash column chromatography using alumina and hexane– CH_2Cl_2 (9 : 1) afforded 6a as a bright red solid in 75% yield. 6b was also obtained as a bright red solid in 85% yield.

(*E*)-2-Ferrocenylvinylpyridine (6a): red bright solid (75%). M.p. 114–115 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.55 (br s, 1H, Py), 7.62 (br s, 1H, Py), 7.40 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15$ Hz), 7.29 (s, 1H, Py) 7.10 (s, 1H, Py) 6.76 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15$ Hz), 4.52 (br s, 2H Cp_{subst}), 4.32 (br s, 2H Cp_{subst}), 4.15 (br s, 5H Cp). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 156 (C_{ipso} Py), 149.4 (C–H Py), 136.7 (C–H Py), 132.2 (C–H Py), 125.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 121.3 (C–H Py) 121.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 82.0 (C_{ipso} Cp), 69.6 (CH, Cp_{subst}), 69.4 (Cp), 67.5 (CH, Cp_{subst}) ATR-FTIR ν (cm^{-1}) 2956, 2927, 2858, 1594, 1547. MS (DART^+) m/z 290 [$\text{M}^+ + 1$]. Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeN}$: C, 70.61; H, 5.23; N, 4.84; found: C, 70.65; H, 5.26; N, 4.82.

(*E*)-4-Ferrocenylvinylpyridine (6b): red bright solid. 85%. M.p.: 142 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.52 (br s, 2H, Py), 7.28, (br s, 2H, Py), 7.12 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 6.60 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 4.49, (s, 2H, Cp_{subst}), 4.35, (s, 2H, Cp_{subst}), 4.15 (s, 5H, Cp). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 150.1 (C–H Py), 145.1 (C_{ipso} Py), 132.5 ($\text{CH}=\text{CH}$), 123.0 (C–H Py) 120.2 ($\text{CH}=\text{CH}$), 81.6 (C_{ipso} Cp), 69.9 (C–H, Cp_{subst}), 69.4 (Cp), 67.5. (CH, Cp_{subst}). MS (DART^+) m/z 290 [$\text{M}^+ + 1$]. ATR-FTIR ν (cm^{-1}) 3095, 2956, 2927, 1628, 1594. Elemental analysis (%): calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeN}$: C, 70.61; H, 5.23; N, 4.84; found: C, 70.54; H, 5.19; N, 4.80.

(*E*)-4-Ferrocenylvinylquinoline (7): in a 100 mL two-neck round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a

reflux condenser, 4.54 mL (0.0045 mol) of potassium *t*-butoxide (1 mol L⁻¹ in THF) was added to 15 mL of anhydrous THF under argon. After that, 0.0038 mol of 4-methylquinoline was added and the mixture was refluxed. Then, a solution of 0.0038 mol of ferrocenecarboxaldehyde in 10 mL of anhydrous THF was slowly added. The reaction mixture was refluxed overnight. Finally, 15 mL of brine was added, and the product was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 30 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na₂SO₄, and the solvent was removed *in vacuo*. Purification by column chromatography on silica-gel with hexane–ethyl acetate (70:30, v/v) afforded 7 as a bright red solid, 86% yield. M.p. 108–109 °C, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.85 (br s, 1H), 8.16 (d, 1H, *J* = 9 Hz), 8.10 (d, 1H, *J* = 9 Hz), 7.70 (t, 1H, *J* = 6 Hz), 7.60–7.54 (m, 2H), 7.39 (d, 1H, *J* = 15 Hz), 7.17 (d, 1H, *J* = 15 Hz), 4.58 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 4.18 (s, 5H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 150.2 (C_{ipso} quinoline), 148.8 (C_{ipso} quinoline), 143.3 (C–H quinoline), 134.4 (C–H quinoline), 130.0 (CH=CH), 129.3 (C–H quinoline), 126.3 (C–H quinoline), 126.1 (C–H quinoline), 123.4 (C–H quinoline), 119.5 (CH=CH), 116.2 (C–H quinoline), 82.1 (C_{ipso} Cp), 70.0 (C–H, Cp_{subst}), 69.4 (Cp), 67.6 (C–H, Cp_{subst}). ATR-FTIR ν (cm⁻¹) 2925, 2237, 1575, 1559, 1504. DART-MS⁺ *m/z*, 339 [M⁺]. HR-MS [M⁺ + 1] *m/z* for C₂₁H₁₈FeN, calculated 340.0788 observed 340.0789. Elemental analysis (%): calcd for C₂₁H₁₇FeN: C, 74.36; H, 5.05; N, 4.13; found: C, 74.13; H, 5.00; N, 4.07.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the technical assistance provided by Martin Cruz Villafaña, Luis Velasco, Javier Pérez, Héctor Rios and Ma. Paz Orta Pérez. We thank the DGAPA IN208117 and PAIP 5000-9053 projects and CONACYT for the PhD grant extended to B. J. López-Mayorga (273237). C. I. Sandoval-Chavez also thanks DGAPA-ICN for a granted post-doctoral fellowship. The authors acknowledge DGTIC-UNAM (SC17-1-IG-55-MZ0) for supercomputer time.

References

- (a) P. Bamfield and M. G. Hutchings, *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2nd edn, 2010; (b) F. Bureš, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 58826–58851; (c) H. Xu, R.-F. Chen, Q. Sun, W.-Y. Lai, Q.-Q. Su, W. Huang and X.-G. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3259–3302; (d) R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 5056–5115.
- (a) Special issue on Optical nonlinearities in chemistry, ed. D. Burland, *Chem. Rev.*, 1994, vol. 94, p. 1; (b) G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng and P. N. Prasad, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1245–1330; (c) Y. Kawabe, H. Ikeda, T. Sakai and K. Kawasaki, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 1025–1031; (d) S. R. Marder and J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 804–815.
- (a) P. A. Sullivan and L. R. Dalton, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 10–18; (b) M. Stähelin, B. Zysset, M. Ahlheim, S. R. Marder, P. V. Bedworth, C. Runser, M. Barzoukas and A. Fort, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, **13**, 2401–2407; (c) Z. Guo, W. Zhu and H. Tian, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6073–6084.
- (a) F. Chen, J. Zhang and X. Wan, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 4558–4567; (b) Z. Liu, G. Zhang and D. Zhang, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 462–471.
- (a) B. J. Coe, *Chem. – Eur. J.*, 1999, **5**, 2464–2471; (b) I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. D. Ward and J. McCleverty, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2831–2839.
- F. M. Raymo and M. Tomasulo, *Chem. – Eur. J.*, 2006, **12**, 3186–3193.
- J. S. Lindsey and D. F. Bocian, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 638–650.
- (a) C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004; (b) F. Bureš, O. Pytela, M. Kivala and F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.*, 2011, **24**, 274–281; (c) F. Bureš, O. Pytela and F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, **22**, 155–162.
- (a) Y. Wu and W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2039–2058; (b) J. N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi and E. Palomares, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1635–1646; (c) C. Duan, K. Zhang, C. Zhong, F. Huang and Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9071–9104; (d) M. Liang and J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3453–3488; (e) A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2474–2499; (f) D. D. Babu, S. R. Gachumale, S. Anandan and A. V. Adhikari, *Dyes Pigm.*, 2015, **112**, 183–191.
- Selected references: (a) S. Di Bella, C. Dragonetti, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore and R. Ugo, *Top. Organomet. Chem.*, 2010, **28**, 1–55; (b) O. Maury and H. Le Bozec, *Molecular Materials*, ed. D. W. Bruce, D. O'Hare and R. I. Walton, Wiley, Chichester, 2010, pp. 1–59; (c) B. J. Coe, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1438–1458; (d) P. G. Lacroix, I. Malfant, J.-A. Real and V. Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 615–627; (e) M. G. Humphrey, T. Schwich, P. J. West, M. P. Cifuentes and M. Samoc, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*, ed. J. Reedijk and K. R. Poeppelmeier, Elsevier, Oxford, 2013, vol. 8, pp. 781–835; (f) G. Grelaud, M. P. Cifuentes, F. Paul and M. G. Humphrey, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 181–200; (g) P. G. Lacroix, I. Malfant and C. Lepetit, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 381–394.
- (a) D. T. Gryko, F. Zhao, A. A. Yasseri, K. M. Roth and D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7356–7362; (b) K. Namiki, A. Sakamoto, M. Murata, S. Kume and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, 2007, 4650–4652; (c) Y. V. Zatsikha, C. D. Holstrom, K. Chanawanno, A. J. Osinski, C. J. Ziegler and V. N. Nemykin, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 991–1000.
- M. Li, Z. Guo, W. Zhu, F. Marken and T. D. James, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 1293–1296.
- J. Y. Lim, M. J. Cunningham, J. J. Davis and P. D. Beer, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 14640–14643.
- (a) X. Xia, H. Yu, L. Wang and Z. Ul-Abdin, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 105296–105316; (b) P. Debroy and S. Roy, *Coord. Chem. Rev.*,

- 2007, **251**, 203–221; (c) E. Hillard, A. Vessieres, L. Thouin, G. Jaouen and C. Amatore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 285–290; (d) G. L. Xu, R. J. Crutchley, M. C. DeRosa, Q. J. Pan, H. X. Zhang, X. Wang and T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13354–13363.
- 15 Recent examples: (a) S. Kaur, N. Van Steerteghem, P. Kaur, K. Clays and K. Singh, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9717–9726; (b) K. Senthilkumar, K. Thirumoorthy, C. Dragonetti, D. Marinotto, S. Righetto, A. Colombo, M. Haukka and N. Palanisami, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11939–11943; (c) S. Kaur, S. Dhoun, G. Depotter, P. Kaur, K. Clays and K. Singh, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 84643–84656; (d) B. J. Coe, S. P. Foxon, R. A. Pilkington, S. Sánchez, D. Whittaker, K. Clays, G. Depotter and B. S. Brunnschwig, *Organometallics*, 2015, **34**, 1701–1715; (e) M. Zaarour, A. Singh, C. Latouche, J. A. G. Williams, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, A. Boucekine, H. Le Bozec, V. Guerchais, C. Dragonetti, A. Colombo, D. Roberto and A. Valore, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 7987–7994; (f) B. J. Coe, S. P. Foxon, M. Helliwell, D. Rusanova, B. S. Brunnschwig, K. Clays, G. Depotter, M. Nyk, M. Samoc, D. Wawrzynczyk, J. Garín and J. Orduna, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 6613–6629; (g) S. Salman, J.-L. Brédas, S. R. Marder, V. Coropceanu and S. Barlow, *Organometallics*, 2013, **32**, 6061–6068; (h) P. Kaur, M. Kaur, G. Depotter, S. Van Cleuvenbergen, I. Asselberghs, K. Clays and K. Singh, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10597–10608; (i) B. J. Coe, J. Fielden, S. P. Foxon, I. Asselberghs, K. Clays, S. Van Cleuvenbergen and B. S. Brunnschwig, *Organometallics*, 2011, **30**, 5731–5743.
- 16 (a) P. Molina, A. Tárraga and A. Caballero, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3401–3417; (b) X.-T. Zhai, H.-J. Yu, L. Wang, Z. Deng and Z.-U. Abidin, *J. Zhejiang Univ., Sci., A*, 2015, **17**, 144–154; (c) A. R. Pike, L. C. Ryder, B. R. Horrocks, W. Clegg, B. A. Connolly and A. Houlton, *Chem. – Eur. J.*, 2005, **11**, 344–353.
- 17 (a) A. Vecchi, P. Galloni, B. Floris, S. V. Dudkin and V. N. Nemykin, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **291**, 95–171; (b) R. Misra, R. Maragani, T. Jadhav and S. M. Mobin, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1446–1475; (c) J. Kulhánek, F. Bureš, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek and A. Růžička, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 422.
- 18 (a) D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 6–29; (b) A. Iordache, M. Oltean, A. Milet, F. Thomas, B. Baptiste, E. Saint-Aman and C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2653–2671; (c) S. Ø. Scottwell and J. D. Crowley, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2451–2464; (d) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson and N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 313–328; (e) A. Hildebrandt and H. Lang, *Organometallics*, 2013, **32**, 5640–5653; (f) O. S. Wenger, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3772–3779; (g) T. Mochida and S. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3559–3564.
- 19 (a) H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn and B. Mühlhling, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 360–370; (b) M. U. Winters, E. Dahlstedt, H. E. Blades, C. J. Wilson, M. J. Frampton, H. L. Anderson and B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4291–4297; (c) T. L. Kinnibrugh, S. Salman, Y. A. Getmanenko, V. Cropceanu, W. W. Porter III, T. V. Timofeeva, A. Matzger, J. L. Brédas, S. R. Marder and S. Barlow, *Organometallics*, 2009, **28**, 1350–1357; (d) Q. Y. Cao, X. Lu, Z. H. Li, L. Zhou, Z. Y. Yang and J. H. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1323–1327; (e) M. I. Bruce, A. Burgun, C. R. Parker and B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 619–625.
- 20 D. R. Kanis, M. A. Ratner and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10338–10357.
- 21 (a) D. A. Davies, J. Silver, G. Cross and P. Thomas, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **631**, 59–66; (b) A. P. Philips, *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 333–341.
- 22 S. R. Marder, J. W. Perry and B. G. Tiemann, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 685–690.
- 23 (a) J. Mata, S. Uriel, E. Peris, R. Llusar, S. Houbrechts and A. Persoons, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **562**, 197–202; (b) M. M. Bhadbhabe, A. Das, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, J. A. Navas Badiola and M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 2769–2777; (c) Y. F. Yang, Y. Chen, T. Xie and Y. M. Liang, *Synth. Commun.*, 2002, **32**, 2627–2631.
- 24 (a) C. Engtrakul and L. R. Sita, *Organometallics*, 2008, **27**, 927–937; (b) T. Shoji, A. Maruyama, C. Yaku, N. Kamata, S. Ito, T. Okujima and K. Toyota, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 402–409.
- 25 (a) E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 279–297; (b) B. J. Coe, R. J. Docherty, S. P. Foxon, E. C. Harper, M. Helliwell, J. Raftery, K. Clays, E. Franz and B. S. Brunnschwig, *Organometallics*, 2009, **28**, 6880–6892, and references cited here.
- 26 (a) S. Salman, J. L. Brédas, S. R. Marder, V. Voropceanu and S. Barlow, *Organometallics*, 2013, **32**, 6061–6068; (b) L. E. R. Buckley, B. J. Coe, D. Rusanova, S. Sánchez, M. Jirásek, V. D. Joshi, J. Vávra, D. Khobragade, L. Pospíšil, Š. Ramešova, I. Císařová, D. Ššaman, R. Pohl, K. Clays, N. Van Steerteghem, B. S. Brunnschwig and F. Teplý, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1052–1064.
- 27 (a) U. M. Rabie, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2009, **74**, 746–752; (b) A. M. Asiri, *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, **15**, 907–915.
- 28 N. V. Pilipchuk, G. O. Kachkovsky, L. Slominskii Yu and O. D. Kachkovsky, *Dyes Pigment.*, 2006, **71**, 1–9.
- 29 (a) S. R. Marder, J. W. Perry and C. P. Yakymyshyn, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1137–1147; (b) C. Karthikeyan, A. S. H. Hameed, J. S. A. Nisha and G. Ravi, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2013, **115**, 667–674; (c) A. Teshome, M. D. H. Bhuiyan, G. J. Gainsford, M. Ashraf, I. Asselberghs, G. V. M. Williams, A. J. Kay and K. Clays, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 336–345.
- 30 (a) J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes and L. M. N. B. F. Santos, *Opt. Mater.*, 2016, **58**, 51–60; (b) T. Michinobu, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, P. Seiler, B. Frank, N. N. P. Moonen, M. Gross and F. Diederich, *Chem. – Eur. J.*, 2006, **12**, 1889–1905.
- 31 R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, C. D. Merrit, L. A. Crisafulli, H. Murata and Z. H. Kafafi, *Surf. Sci.*, 2000, **450**, 142–152.
- 32 (a) N. Ortega-Villar, V. M. Ugalde-Saldívar, M. C. Muñoz, L. A. Ortiz-Frade, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. A. Real and R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7285–7293; (b) L. Yu, X. Jin and G. Z. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **688**, 371–378.

- 33 Y. H. Gong, P. Audebert, F. Yang, F. Miomandre, X. C. Lian and J. Tang, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **606**, 8–16.
- 34 M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff and S. Sensfuss, *Org. Electron.*, 2005, **6**, 65–77.
- 35 (a) R. Teimuri-Mofrad, K. Rahimpour and R. Ghadari, *J. Organomet. Chem.*, 2016, **811**, 14–19; (b) A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, A. Altube, E. García-Lecina, A. de Cózar and Z. Freixa, *Organometallics*, 2015, **34**, 5513–5529; (c) T. Shoji, S. Ito, T. Okujima and N. Morita, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 5721–5730.
- 36 J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Prorsch and J. Daub, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 551–554.
- 37 Q. Zhao, C. Y. Jiang, M. Shi, F. Y. Li, T. Yi, Y. Cao and C. H. Huang, *Organometallics*, 2006, **25**, 3631–3638.
- 38 T. Johanson, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson and O. Inganäs, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1316–1323.
- 39 P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 515–520.
- 40 K. Roque, F. Barangé, G. G. A. Balavoine, J.-C. Daran, P. G. Lacroix and E. Manoury, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **637–639**, 531–537.
- 41 A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 9559–9569.
- 42 D. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciofini and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 1532–1537.
- 43 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 44 M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669–681.