



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE
COLORANTES *PUSH-PULL* BASADOS EN
BENZOTIAZOL**

TESIS

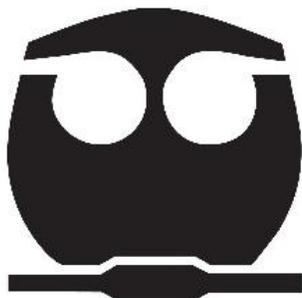
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
OMAR ALONSO RUIZ RAMOS**

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MA. DEL CARMEN V. ORTEGA ALFARO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

**SUPERVISOR TÉCNICO:
M. EN C. DAVID GALLARDO ROSAS**

CDMX, SEPTIEMBRE, 2021





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**.

A la **Facultad de Química** de la UNAM.

Al **Instituto de Ciencias Nucleares**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada.
(Clave del proyecto: A1-S-26747)

A los miembros del **H. Jurado** por sus valiosas aportaciones para la conclusión de este trabajo.

A la **Dra. María del Carmen Ortega Alfaro** por sus enseñanzas, su comprensión, su paciencia, su apoyo y por su amistad.

Al **Dr. José Guadalupe López Cortés** por sus valiosos consejos, su apoyo y su amistad.

Al **M. en C. David Gallardo Rosas** por su guía, sus enseñanzas, su paciencia y de igual forma por su amistad.

Al **Dr. Javier Pérez y la Dra. Ma. Carmen García González** del Instituto de Química de la UNAM por su ayuda en la realización de las técnicas de espectrometría de masas.

Al **M. en C. Héctor Ríos Olivares** del Instituto de Química de la UNAM por su ayuda en la realización de las técnicas de RMN.

A todos mis **compañeros y amigos** del **Laboratorio de Precursores Organometálicos** del Instituto de Ciencias Nucleares y del **Laboratorio de Inorgánica 4** del Instituto de Química.

A todas las personas tan especiales que me acompañaron y apoyaron a lo largo de este viaje, como lo fueron **Jennifer Ramos, Carmen Osnaya, Luis Valente, Jéssica Audifred, Alexis Villamil, Casandra Morado, Angélica Guerrero, Mayté Ortíz**, entre muchos otros.

Por último, quiero agradecer a mi **Saúl Ruiz y Metzli Ruiz**, mi padre y hermana, por su apoyo incondicional, así como a todos mis familiares. Todos ellos aportaron mucho a mi formación y me permitieron llegar hasta este punto de mi vida.

H. Jurado

Presidente: Dr. Héctor García Ortega

Vocal: Dr. José Norberto Farfán García

Secretario: Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro

1er. Suplente: Dr. Juan Manuel Germán Acacio

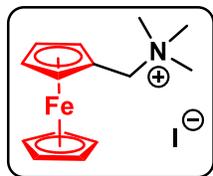
2do. Suplente: Quím. Ricardo Alfredo Gutiérrez Márquez

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Precursores Organometálicos del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

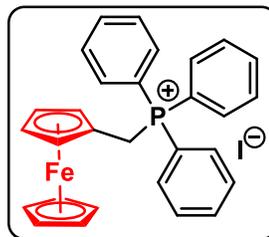
Contenido

Índice de compuestos sintetizados.....	i
Abreviaturas y símbolos	ii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)	3
2.2. Sensibilizadores	5
2.2.1. Complejos de Ru(II)	6
2.2.2. Complejos Porfirina-Zn(II).....	7
2.2.3. Cromóforos orgánicos libres de metales	9
2.3. Diseño de sensibilizadores de tipo <i>push-pull</i>	11
2.3.1 Espectro de radiación solar	11
2.3.2. Ferroceno	13
2.3.3. Benzotiazol.....	17
2.3.4. Tiofeno	20
2.4. Síntesis de enlaces dobles	22
2.4.1 Reacción de Wittig	22
2.4.2. Condensación de Knoevenagel.....	24
3. Hipótesis	26
4. Objetivos	27
4.1. Objetivo general.....	27
4.2. Objetivos particulares	27
5. Resultados y discusión.....	28
5.1 Retrosíntesis.....	28
5.2. Síntesis de intermediarios	30
5.3. Síntesis de colorantes iónicos de tipo <i>push-pull</i>	40
5.4. Espectroscopía de UV-Vis para los colorantes <i>push-pull</i>	45
5.5. Cálculo de <i>Band Gap</i> Óptico (BGO)	51
6. Conclusiones	56
7. Metodología experimental	58
7.1. Reactivos y equipo.....	58
7.2. Métodos de síntesis y Resumen espectroscópico.....	59

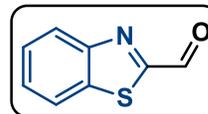
Índice de compuestos sintetizados



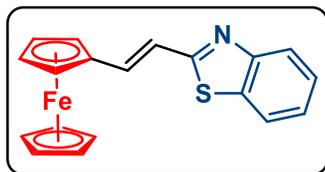
2



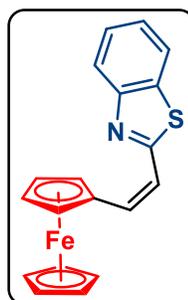
3



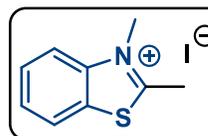
5



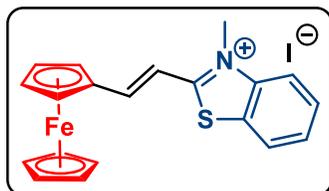
6a



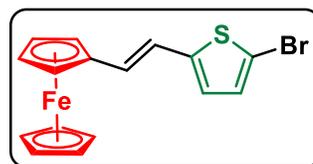
6b



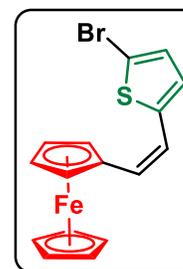
8



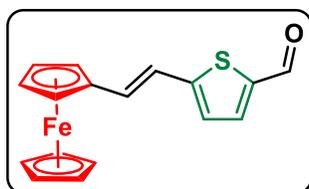
10



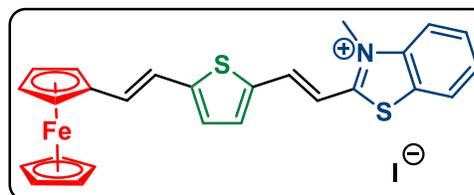
12a



12b



13



14

Abreviaturas y símbolos

Å	Ángstrom (10^{-10} m)
A	Absorbancia
BC	Banda de conducción
BGO	<i>Band Gap</i> Óptico
BTZ	Benzotiazol
c	Velocidad de la luz
cm	Centímetros
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DSSC	Celdas solares sensibilizadas con colorantes (<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>)
ϵ	Coefficiente de absortividad molar
EWG	Grupo electroatractor (<i>Electro-withdrawing group</i>)
g	Gramos
<i>h</i>	Constante de Planck
h	Horas
Hz	Hertz
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
λ	Longitud de onda
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
m	Señal múltiple
M	Concentración molar
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil litio
OFET	Transistor orgánico de efecto de campo (<i>Organic field effect transistor</i>)
OEDF	Óxido de estaño dopado con flúor
OCT	Óxido conductor transparente
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (<i>Organic light-emitting diode</i>)
OSC	Celda solar orgánica (<i>Organic solar cell</i>)
R	Sustituyente
RMN ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
s	Señal simple
t	Señal triple
<i>t</i> -BuLi	<i>terc</i> -Butil litio
<i>t</i> -BuOK	<i>terc</i> -Butóxido de potasio
TA	Temperatura ambiente
TCML	Transferencia de carga metal-ligante
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

1. Introducción

Actualmente la humanidad está enfrentando una grave crisis ambiental provocada en gran medida por la manera en que generamos energía eléctrica. En México, en el primer semestre del 2018, el porcentaje de energía eléctrica generada a partir de combustible fósil fue mayor al 75 % (SENER, 2018), método que genera una alta emisión de CO₂. Es por ello que la generación de energía limpia es uno de los desafíos científicos y tecnológicos más importantes.¹ Por ello, los científicos han puesto sus esfuerzos en el diseño de nuevas tecnologías o en la optimización de los dispositivos ya existentes.

Uno de estos campos de investigación es el de las celdas solares. Los dispositivos de este tipo que se encuentran disponibles comercialmente se basan en semiconductores de silicio, cuya demanda se espera que aumente en los próximos años. Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés) surgen como una alternativa prometedora para la producción de energía a gran escala en el futuro. En estas celdas, el sensibilizador es uno de los componentes clave que absorbe la radiación solar y la convierte en corriente eléctrica.²

Los esfuerzos en la síntesis de sensibilizadores para DSSC se pueden agrupar en tres áreas amplias: 1) complejos funcionales de rutenio, 2) complejos de porfirina-zinc, y 3) colorantes orgánicos de tipo *push-pull* libres de metales. La primera clase resulta bastante costosa y tanto la síntesis como la purificación son complicadas. En comparación, la síntesis de los colorantes orgánicos presenta menos dificultades y tiene, además, la ventaja de poder modular su absorción y propiedades electroquímicas a través de un diseño molecular adecuado.³

¹ A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.

² M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12330-12396.

³ H. Tian, F. Meng, (2005), *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices* (Eds.: S.-S. Sun, N. S. Sariciftci), CRC, London, (pp. 313-330).

Por otra parte, el fragmento de benzotiazol ha sido utilizado exitosamente para distintos propósitos. Se conoce como una pieza clave para los materiales orgánicos fotofuncionales y ha sido incorporado en algunas cianinas.⁴ En su forma catiónica, han sido añadidos en estilbenos heteroatómicos, funcionando así, como foto-interruptores moleculares.⁵ Por último, se han insertado en compuestos mecanofluorocrómicos con posible aplicación en tintas de seguridad.⁶

El grupo de investigación ha estado muy interesado en estudiar el comportamiento óptico de colorantes ferrocénicos de tipo *push-pull* que incluyen fragmentos heterocíclicos como aceptores y que han demostrado un gran potencial como semiconductores para su posible uso como dopantes de la capa activa de celdas DSSC. A manera de extender esta línea de investigación, en este trabajo se sintetizaron colorantes de tipo *push-pull* en los que se incluye al benzotiazol como grupo aceptor, debido al comportamiento que ha mostrado en los ejemplos anteriores, con el propósito de mejorar las propiedades ópticas de los compuestos.

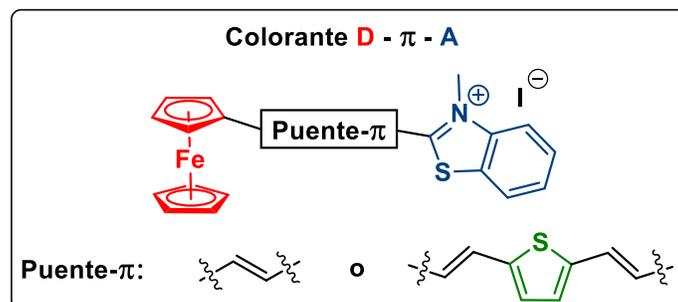


Figura 1. Estructura general de los colorantes sintetizados.

⁴ H. Fujiwara, S. Yokota, S. Hayashi, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *Physica B*, **2010**, *405*, S15-S18.

⁵ P. J. Coelho, M. C. R. Castro, M. M. M. Raposo, *Dyes Pigm.*, **2015**, *117*, 163-169.

⁶ X.-L. Lu, M. Xia, J. Mater. Chem. C, **2016**, *4*, 9350-9358.

2. Antecedentes

2.1. Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes son dispositivos que convierten la energía solar en energía eléctrica a través de un proceso fotoelectroquímico. En comparación con otras celdas solares, las DSSC tienen diversas ventajas, ofrecen una fácil preparación, bajo costo, son amigables con el ambiente y los componentes que la forman poseen una alta modulabilidad.

Por esta razón, han obtenido gran popularidad y se han convertido en una importante área de investigación desde su primera publicación por los químicos Brian O'Regan y Michael Grätzel en 1991.⁷

Una DSSC está constituida por los siguientes componentes: i) un fotosensibilizador o colorante fotosensible, ii) un fotoánodo generalmente hecho de una capa de óxido mesoporoso sobre un sustrato de vidrio con una capa transparente de óxido conductor (OCT), iii) un electrolito, necesario para la regeneración del colorante, y iv) un contraelectrodo recubierto principalmente con platino.

El óxido poroso es comúnmente TiO_2 ; un ejemplo de OCT es el óxido de estaño dopado con flúor (OEDF), mientras que el sistema redox más utilizado como electrolito es una mezcla en solución yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-).⁸

⁷ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.

⁸ S. Sharma, B. Siwach, S. K. Ghoshal, D. Mohan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 70, 529-537.

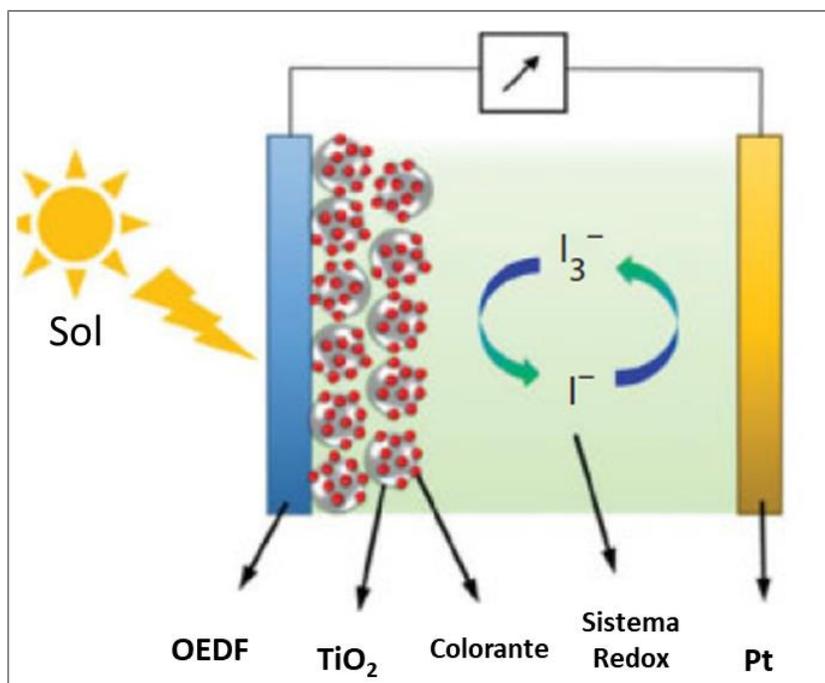
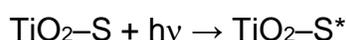


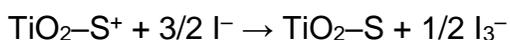
Figura 2. Funcionamiento de una DSSC.

En las celdas DSSC la luz incidente es absorbida por el colorante, el cual se encuentra anclado a la superficie de nanocristales de TiO₂. Cuando esto sucede, el cromóforo pasa de su estado basal a un estado excitado, es decir, uno de sus electrones pasa del orbital HOMO al LUMO. Posteriormente, se transfiere el electrón a la banda de conducción (BC) del semiconductor mesoporoso, es decir, hacia el fotoánodo, lo que produce la oxidación del colorante. Este proceso se puede representar con las siguientes ecuaciones químicas:



Donde S, S* y S⁺ representan al colorante en estado basal, estado excitado y en estado oxidado respectivamente, hν es la luz absorbida y e_{BC}⁻ es el electrón transferido en la BC del semiconductor.

La corriente de electrones acumulada en el fotoánodo es transferida del circuito externo al sistema redox gracias al contraelectrodo. El sistema redox realiza la transferencia de electrones para regenerar el colorante oxidado a su estado basal, completando el circuito. El proceso se representa a continuación:



El cromóforo debe cumplir los siguientes requisitos para ser considerado como un fotosensibilizador eficiente: i) ser capaz de absorber la luz en un amplio intervalo del espectro UV-Vis, ii) anclarse fuertemente en la superficie del semiconductor, iii) tener un buen nivel de coincidencia entre su orbital LUMO y la banda de conducción del semiconductor, iv) poseer una energía del orbital HOMO ligeramente menor en comparación con el potencial redox del electrolito y v) proporcionar suficiente estabilidad para la aplicabilidad.^{9,10,11}

2.2. Sensibilizadores

Los fotosensibilizadores (cromóforos o colorantes) están dirigidos a absorber y convertir energía solar en energía eléctrica, y se encuentran enlazados químicamente al semiconductor (usualmente nanopartículas de TiO₂). Es importante mencionar que la estructura molecular del colorante es clave para absorber luz en un amplio intervalo del espectro solar, por lo tanto, impacta directamente en el funcionamiento del dispositivo. Los sensibilizadores más usados en DSSC pueden ser clasificados de acuerdo con su naturaleza en: complejos basados en rutenio, complejos de porfirina-Zn(II), sensibilizadores orgánicos libres de metales, sensibilizadores naturales, puntos cuánticos (*quantum dots*) y perovskitas.

⁹ M. Grätzel, *Nature*, **2001**, *414*, 338–344.

¹⁰ M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, *Mater. Today*, **2015**, *18*, 155-162.

¹¹ J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 2136-2173.

2.2.1. Complejos de Ru(II)

El primer grupo de sensibilizadores es el de los complejos de rutenio(II), los cuales han mostrado eficiencias superiores al 10 %. Algunos ejemplos son los colorantes N3 (I),¹² N719 (II),¹³ Z907 (III)¹⁴ y el llamado “Black Dye” (IV),¹⁵ mostrados en la Figura 3.

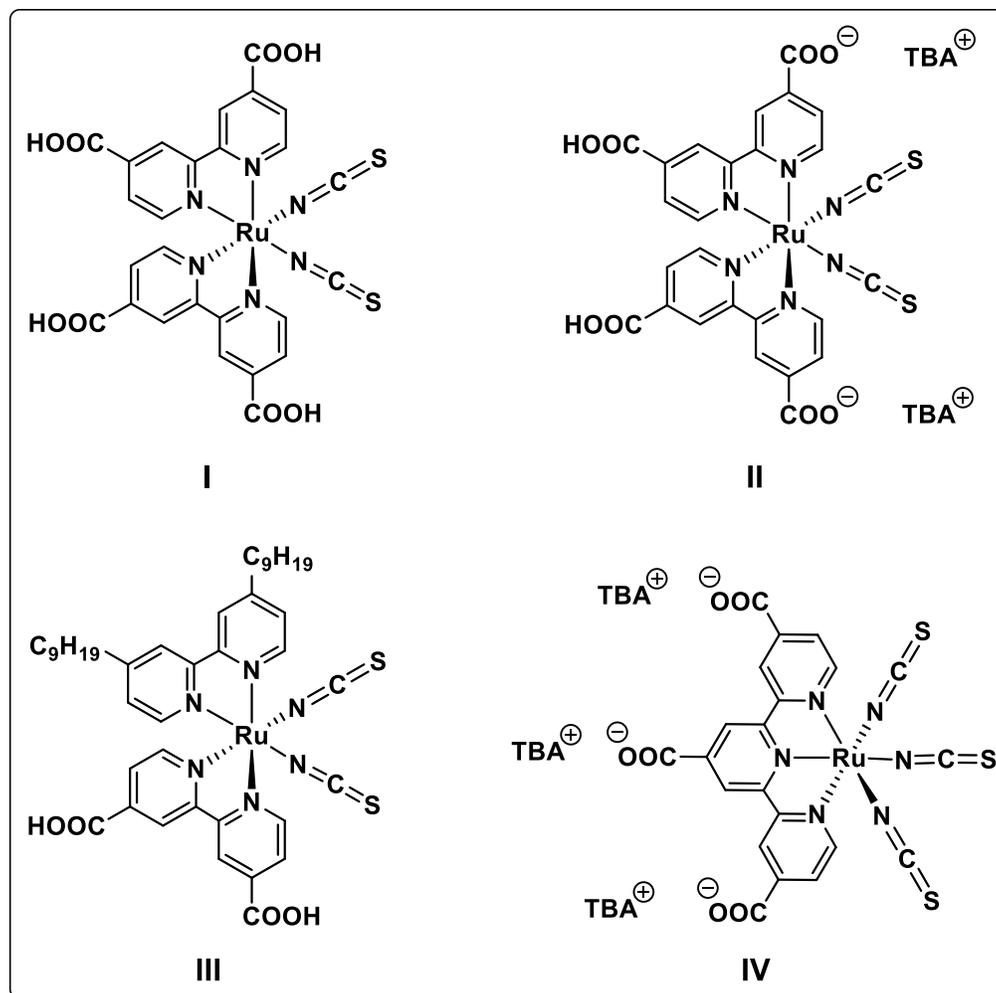


Figura 3. Ejemplos de complejos de Rutenio como sensibilizadores.

¹² M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382-6390.

¹³ N. Sekar, V. Y. Gehlot, *Reson.*, **2010**, *15*, 819-831.

¹⁴ P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2002**, 2972-2973

¹⁵ M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1613-1624.

Las altas eficiencias de estos cromóforos pueden ser atribuidas a sus amplios intervalos de absorción que van desde el visible hasta la zona cercana al infrarrojo. Además, los grupos carboxilato unidos al fragmento bipyridilo disminuyen la energía del orbital π del ligante. Ya que la transición electrónica es una transferencia de carga metal-ligante (TCML), la energía de excitación se canaliza efectivamente al grupo carboxilato, en donde toma lugar la inyección electrónica a la banda de conducción del semiconductor. Sin embargo, los coeficientes de extinción molar de estos colorantes son moderados ($\epsilon \leq 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). A pesar de la baja absorptividad, el grosor de la capa de TiO_2 nanoestructurada se puede ajustar para absorber casi toda la luz incidente.

Estos compuestos presentan algunas desventajas, por ejemplo, altos costos de producción, pasos largos y complicados de síntesis y purificación, además de coeficientes de extinción molar relativamente bajos.

2.2.2. Complejos Porfirina-Zn(II)

Otro grupo interesante de sensibilizadores son los complejos de porfirina-Zn(II). Las porfirinas son un grupo de macrociclos orgánicos heterocíclicos, que se han utilizado en tecnologías fotovoltaicas debido a su intensa absorción en el intervalo de los 400 a 500 nm. Se observó que generando estructuras de tipo *push-pull* se podía conseguir un mejor rendimiento. En el año 2011,¹⁶ se reportó el colorante YD2-o-C8 (V) con una eficiencia en DSSC de 11.9 %. En 2014, fueron publicados los colorantes GY50¹⁷ (VI) y SM315¹⁸ (VII) con eficiencias de 12.7 y 13 % respectivamente. Las estructuras de estos complejos se muestran en la **Figura 4**.

¹⁶ A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, **2011**, *334*, 629-634.

¹⁷ A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C. Y. Yeh, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2973-2977.

¹⁸ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 242-247.

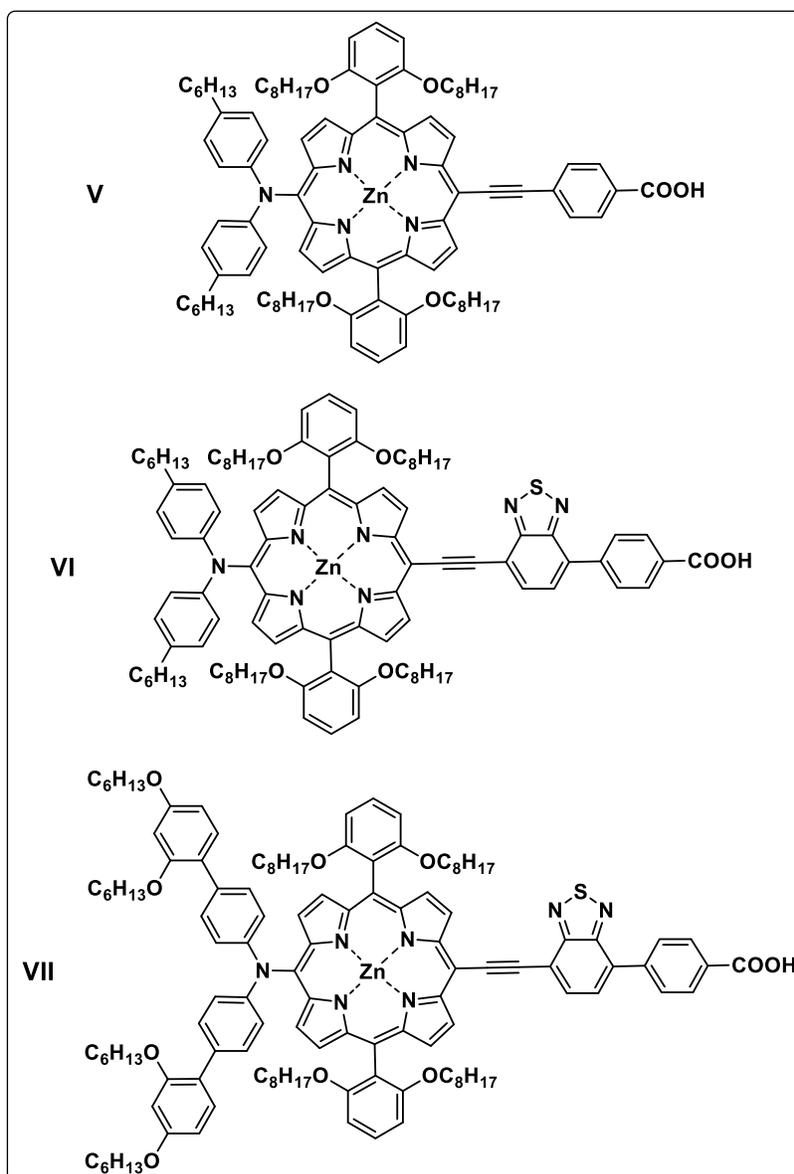


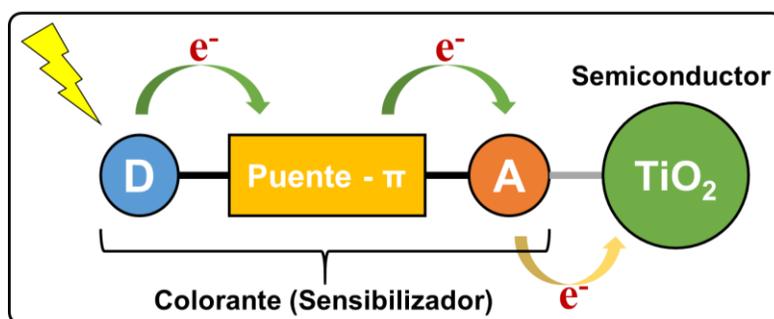
Figura 4. Ejemplos de sensibilizadores de complejos porfirina-Zn.

Algunos de los aspectos a mejorar de esta clase de sensibilizadores es la absorción en la región cercana al infrarrojo, evitar la agregación de los colorantes, inhibir los mecanismos de recombinación de carga y la estabilidad bajo iluminación durante largos periodos de tiempo.

También se han reportado sensibilizadores naturales que son extraídos directamente de plantas.¹⁹ En esta área destacan los carotenoides, sin embargo, estos colorantes han mostrado eficiencias muy bajas, alcanzando apenas el 2.6 % para un solo carotenoide²⁰ y el 4.2 % para una combinación de carotenoides y derivados de clorofila.²¹

2.2.3. Cromóforos orgánicos libres de metales

Por último, tenemos a los sensibilizadores orgánicos libres de metales. El interés en este tipo de sensibilizadores ha aumentado exponencialmente desde inicios del siglo. Se han informado celdas preparadas con este tipo de cromóforos que han alcanzado altas eficiencias. Las principales ventajas asociadas a este tipo de compuestos son la facilidad para modificar sus estructuras, comúnmente muestran coeficientes de extinción molar mayores, suelen ser más baratos comparados con los complejos basados en Ru y son más amigables con el medio ambiente.



Esquema 1. Estructura y funcionamiento general de sensibilizadores orgánicos.

El diseño general de un sensibilizador orgánico es una estructura de tipo *push-pull*, formado por un fragmento donador y un fragmento aceptor, separados por un puente π conjugado. En este arreglo, el electrón es transferido del donador al aceptor a través del puente π conjugado, para finalmente llegar al semiconductor.

¹⁹ H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Appl. Energy*, **2014**, *115*, 216-225.

²⁰ X.-F. Wang, Y. Koyama, H. Nagae, Y. Yamano, M. Ito, Y. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *420*, 309–315.

²¹ X.-F. Wang, A. Matsuda, Y. Koyama, H. Nagae, S.-ichi Sasaki, H. Tamiaki, Y. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *423*, 470-475.

Las propiedades de absorción del cromóforo dependen de la habilidad de sus fragmentos para donar y aceptar electrones respectivamente, así como de las características electrónicas del puente o conector π conjugado.

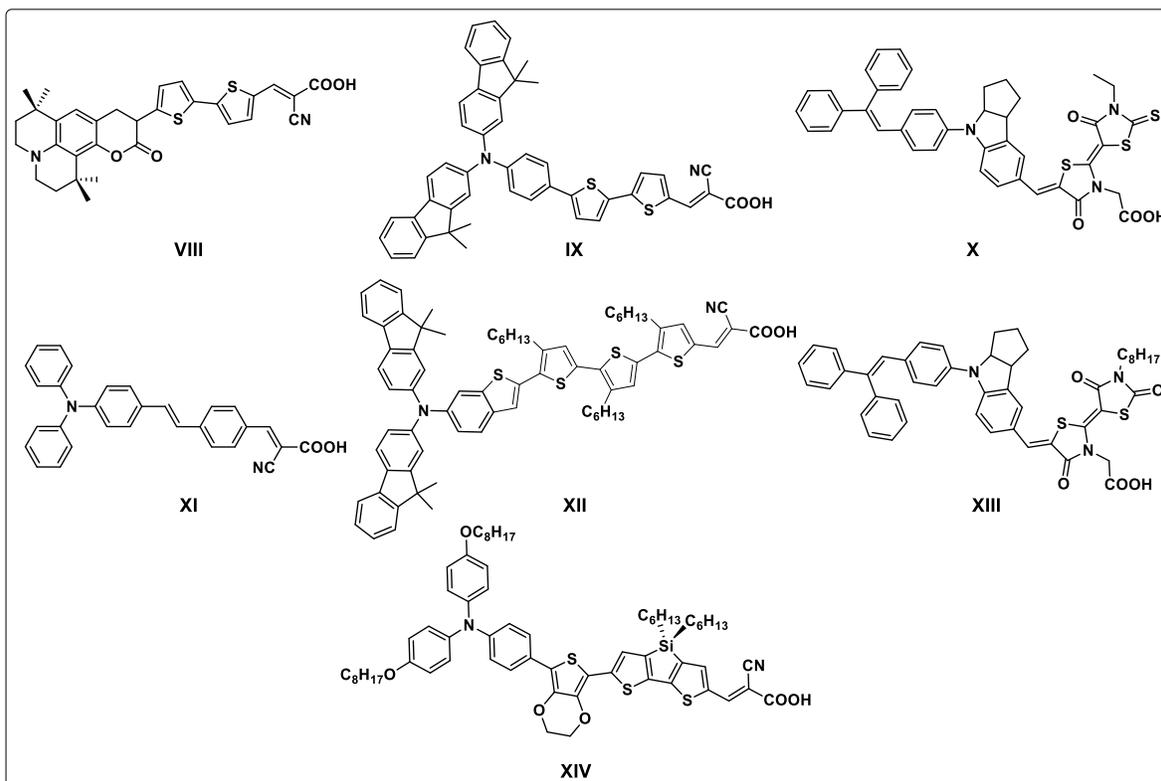


Figura 5. Ejemplos de sensibilizadores orgánicos libres de metales.

Durante la década del 2000 se lograron grandes avances en la síntesis de este tipo de compuestos, los cuales se pueden observar en la **Figura 5**. Muestra de lo anterior es el compuesto VIII en 2003,²² los compuestos IX²³ y X²⁴ en 2006, el

²² K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 783–785.

²³ S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J. H. Yum, S. Fantacci, F. DeAngelis, D. DiCenso, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16701-16707.

²⁴ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1202–1205

compuesto XI en 2007²⁵ y los compuestos XII²⁶ y XIII²⁷ en 2008, obteniendo eficiencias del 8 al 9.5 %. Finalmente, en el año 2010 se reportó el cromóforo XIV²⁸ alcanzando una eficiencia del 10 %.

Algunos retos que se presentan en este tipo de cromóforos son: la agregación de las moléculas, lo cual reduce el rendimiento de la inyección electrónica al semiconductor, bandas de absorción débiles en el espectro de UV-Vis, pasos complicados de purificación y posible toxicidad del colorante o de algún subproducto.

2.3. Diseño de sensibilizadores de tipo *push-pull*

Para el diseño de este tipo de moléculas es necesario considerar distintos factores, entre ellos, deben ser compuestos que absorban en un amplio intervalo del espectro electromagnético, deben poseer altos coeficientes de extinción molar y su estructura debe permitir una fácil transferencia electrónica a través de la molécula.

2.3.1 Espectro de radiación solar

Un primer paso para el diseño de estos compuestos es conocer en qué intervalo de longitud de onda deben absorber. Por esta razón se debe analizar el espectro de emisión del Sol.^{29,30} En la **Gráfica 1** se presenta un resumen de distintos espectros de irradiación solar tomados a través de los años.

²⁵ S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887-4889.

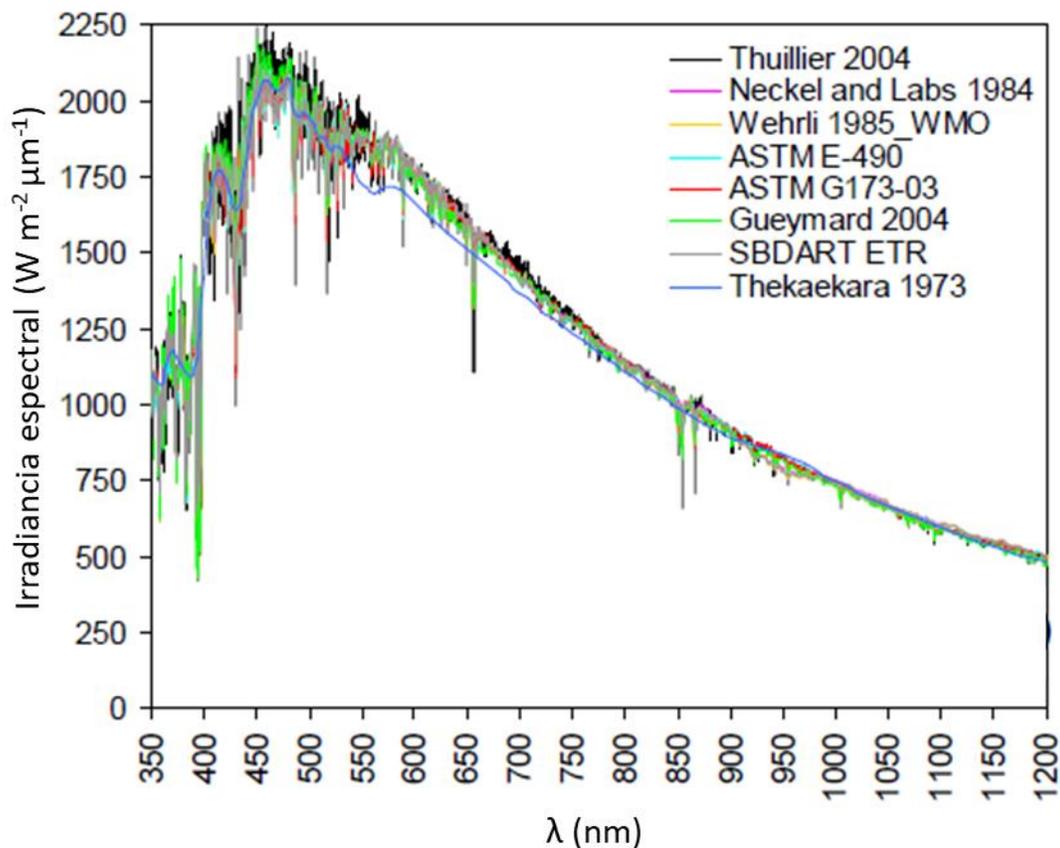
²⁶ S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194-5196.

²⁷ H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 327-330.

²⁸ W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1915-1925.

²⁹ P. Shanmugam, Y. H. Ahn, *Ann. Geophys.*, **2007**, *25*, 1235-1252.

³⁰ M. Taylor, P.G. Kosmopoulos, S. Kazadzis, I. Keramitsoglou, C. T. Kiranoudis, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, **2016**, *168*, 176-192.



Gráfica 1. Espectros de irradiación solar contra longitud de onda.²⁹

Como se puede observar, el máximo de emisión se encuentra entre los 450 y 600 nm. Por esta razón, es importante encontrar fragmentos, cuyos máximos de absorción se encuentren dentro de este intervalo.

Con esto en mente, el siguiente paso es el diseño de la estructura de los sensibilizadores. Un grupo funcional que se ha utilizado en la estructura de este tipo de colorantes *push-pull* es el ferroceno, mismo que ha sido capaz de funcionar adecuadamente como donador de densidad electrónica, por lo que se considera que vale la pena estudiar a este grupo funcional.

2.3.2. Ferroceno

El bis(η^5 -ciclopentadienil)hierro(II) es un sólido amarillo intenso, con punto de fusión de 172.5 °C. Fue sintetizado y publicado por primera vez por Pauson y Kealy a mediados del siglo XX,³¹ proponiendo una estructura de dos anillos de ciclopentadieno unidos iónicamente al átomo de hierro (**Figura 6**). Casi al mismo tiempo, en 1952,³² Miller, Tebboth y Tremain también lograron sintetizarlo y publicarlo.

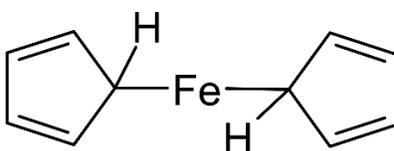


Figura 6. Estructura del ferroceno propuesta por Pauson y Kealy.

Posteriormente, Robert Burns Woodward y Geoffrey Wilkinson propusieron la estructura de tipo sándwich (**Figura 7**) como resultado de la observación de una única banda de absorción en espectroscopia de infrarrojo (IR). Esta estructura fue confirmada por diferentes estudios de difracción de rayos X.^{33,34}

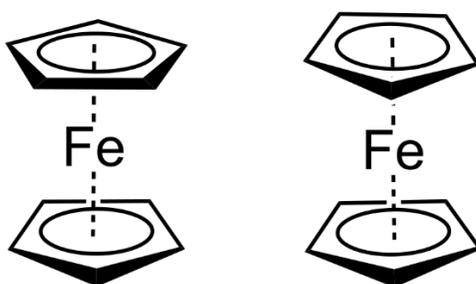


Figura 7. Estructura correcta del ferroceno, de tipo sándwich.

³¹ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040.

³² S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632-635.

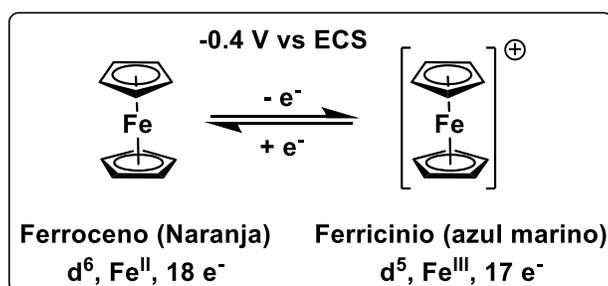
³³ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126.

³⁴ J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature*, **1953**, 171, 121-122.

La estructura tipo sándwich se encuentra bien caracterizada y requiere un solapamiento entre los orbitales d del metal y los orbitales π de del anillo aromático de ciclopentadienilo (Cp).

Su naturaleza aromática fue demostrada mediante diversas reacciones de sustitución electrofílica aromática y fue esta similitud con el benceno lo que condujo a Woodward y a su grupo a llamarlo ferroceno.

El ferroceno es un compuesto diamagnético, sin electrones desapareados, y con un momento dipolar efectivo cero. Se puede oxidar fácilmente para dar el catión ferricinio [diciclopentadienilhierro(III)] (**Esquema 2**), de color verde-azul en disoluciones diluidas o rojo-sangre en disoluciones concentradas. El ferricinio se puede aislar como sal, utilizando contraiones como BF_4^- , PF_6^- , etc. Además, es sensible ante nucleófilos y O_2 . La oxidación del ferroceno se puede conseguir electroquímicamente, fotoquímicamente o por agentes oxidantes.



Esquema 2. Reducción y oxidación de la pareja ferroceno/ferricinio.

Una de las características fundamentales del ferroceno es que se comporta como un sistema aromático, debido fundamentalmente a la aromaticidad proporcionada por los anillos de Cp. De este modo la reactividad del ferroceno se basa y se puede predecir en términos de la aromaticidad de los anillos Cp. Otra característica importante es su estabilidad hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁵

³⁵ D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 6–29.

En la literatura se encuentran muchos ejemplos de compuestos de tipo *push-pull* que incluyen al fragmento organometálico ferroceno como aceptor de electrones. Algunos ejemplos de estos compuestos se presentan en la **Figura 8**.

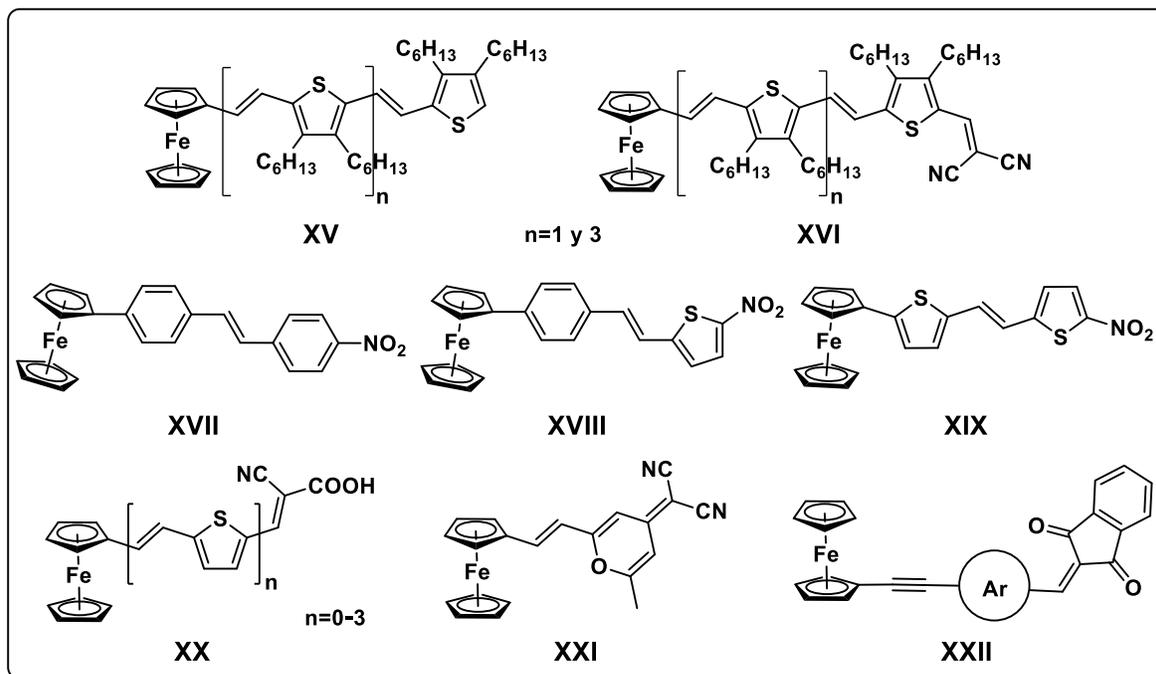


Figura 8. Compuestos push-pull neutros con ferroceno como donador de electrones. Ar: benceno, tiofeno, carbazol y fenotiazina.

Como se puede observar, estos compuestos tienen diversos conectores π , por ejemplo, cadenas de enlaces dobles y tiofenos (XV, XVI³⁶ y XX³⁷), dos anillos aromáticos separados por un enlace doble (XVII a XIX),³⁸ un enlace doble unido a un pirano (XXI)³⁹ y un enlace triple unido a distintos anillos aromáticos (XXII)⁴⁰, así como distintos grupos aceptores de electrones.

³⁶ J. Casado, S. R. González, M. C. R. Delgado, M. M. Oliva, J. T. L. Navarrete, R. Caballero, P. de la Cruz, F. Langa, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 2548-2559.

³⁷ M. Watanabe, Y. J. Chang, P.-T. Chou, A. Staykov, M. Shibahara, K. Sako, T. Ishihara, T. J. Chow, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 1548-1551.

³⁸ F. Bures, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 58826-58851.

³⁹ R. Teimuri-Mofrad, K. Rahimpour, R. Ghadari, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *811*, 14-19.

⁴⁰ W. Han, Y. Shi, T. Xue, T. Wang, *Dyes and Pigm.*, **2019**, *166*, 140-148.

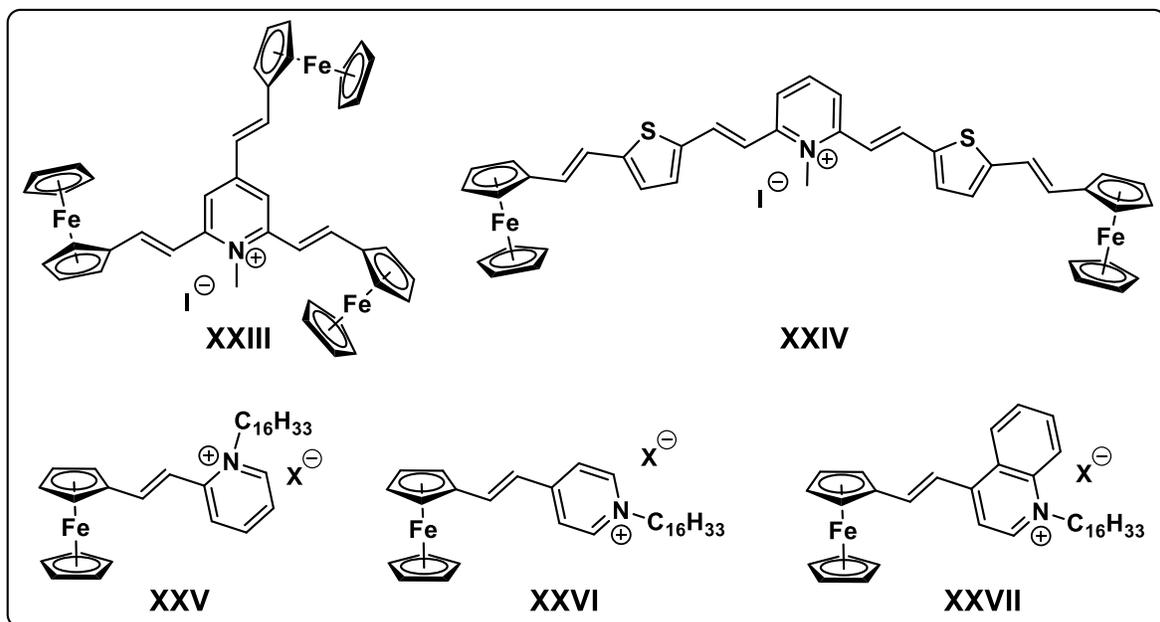


Figura 9. Compuestos push-pull iónicos con ferroceno como donador de electrones.

También se encuentran ejemplos de compuestos *push-pull* iónicos que incluyen el fragmento ferroceno. En 2007,⁴¹ se reportaron los compuestos XXIII y XXIV. En 2018,⁴² nuestro grupo de investigación reportó los compuestos XXV a XXVII, los cuales contienen fragmentos piridonio y quinolonio como aceptores de electrones y enlaces dobles como conectores π .

Todos estos compuestos mostraron excelentes propiedades ópticas y se piensa que tienen potencial para aplicaciones en óptica y optoelectrónica.

Como se observa en la **Figura 9**, se han utilizado satisfactoriamente heterociclos catiónicos como fragmentos electroattractores, por esta razón es factible pensar que otros heterociclos como el benzotiazol, pueden mostrar un comportamiento similar.

⁴¹ F. Yang, X.-L. Xu, Y.-H. Gong, W.-W. Qiu, Z.-R. Sun, J.-W. Zhou, P. Audebert, J. Tang, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 9188-9194.

⁴² B. López-Mayorga, C. I. Sandoval-Chávez, P. Carreón-Castro, V. M. Ugalde-Saldívar, F. Cortés-Guzmán, J. G. López-Cortés, M. C. Ortega-Alfaro, *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 6101-6113.

2.3.3. Benzotiazol

El 1,3-benzotiazol es un compuesto heterocíclico aromático que se encuentra en una gran cantidad de compuestos naturales. Este líquido incoloro fue aislado por primera vez en 1967,⁴³ de un tipo de arándano americano. Posteriormente se continuó extrayendo y aislando de otras fuentes orgánicas.

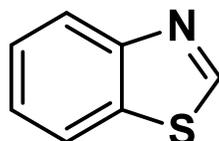


Figura 10. Estructura del 1,3-benzotiazol.

Algunos ejemplos de compuestos que contienen 1,3-benzotiazol en su estructura son el ácido 6-hidroxi-5-acetoxibenzotiazol, también conocido como antibiótico C304A o M4582 y la luciferina de la luciérnaga (**Figura 11**).⁴⁴

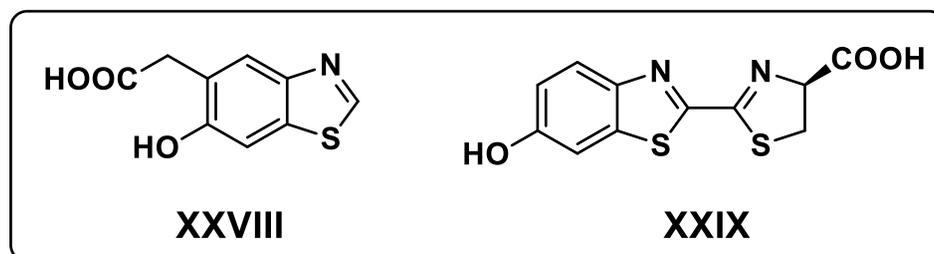


Figura 11. Estructuras del antibiótico C304A (XXVIII) y luciferina (XXIX).

Este fragmento ha sido utilizado en compuestos de tipo *push-pull* como aceptor de electrones debido a la electronegatividad de los átomos nitrógeno y azufre. En su forma neutra, fue utilizado en los compuestos XXX y XXXI⁴⁵ de la **Figura 12**, mostrando altos coeficientes de extinción molar (25000 a 45000 M⁻¹cm⁻¹), así como fluorescencia bajo luz UV con distintos disolventes.

⁴³ K. Anjou, E. von Sydow, *Acta Chem. Scand.* 21, **1967**, 8, 2076-2082.

⁴⁴ L. L. Bozec, C. J. Moody, *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 639-647.

⁴⁵ X. L. Lu, M. Xia, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 9350-9358.

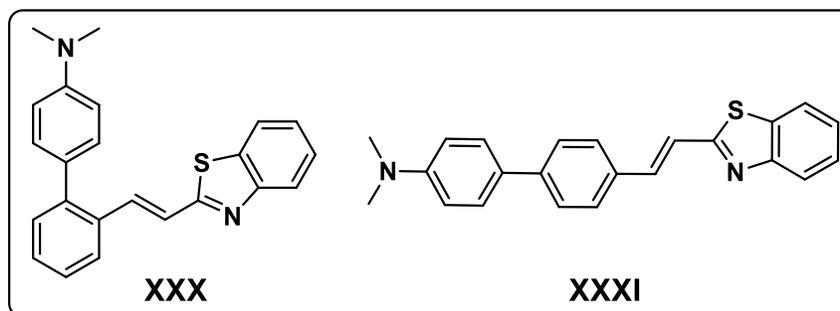


Figura 12. Compuestos de tipo push-pull con BTZ como aceptor de electrones.

En 2010,⁴⁶ fueron reportados compuestos *push-pull* en cuya estructura se incorporó al BTZ en su forma iónica, además de enlazarse a un grupo electroattractor con la intención de mejorar la transferencia de carga intermolecular. La estructura general de estos compuestos se muestra en la **Figura 13**.

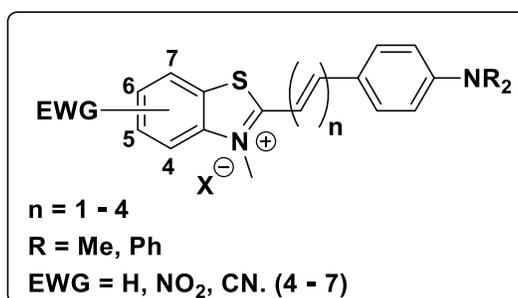


Figura 13. Estructura general de compuestos de tipo push-pull que incluyen al BTZ en su forma iónica.

Estos compuestos mostraron coeficientes de extinción molar muy elevados, que van desde 34000 hasta 86500 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, mismos que los hacen interesantes para aplicaciones en óptica no lineal.

Un ejemplo más de este tipo de compuestos se publicó en 2015, con posible aplicación como fotointerruptores activados por luz visible. Estos compuestos tienen coeficientes de extinción molar aceptables, así como un buen intervalo de absorción en el visible, como se muestra en la **Figura 14**.⁵

⁴⁶ P. Hrobárik, I. Sigmundová, P. Zahradník, P. Kasák, V. Arion, E. Franz, K. Clays, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 22289–22302.

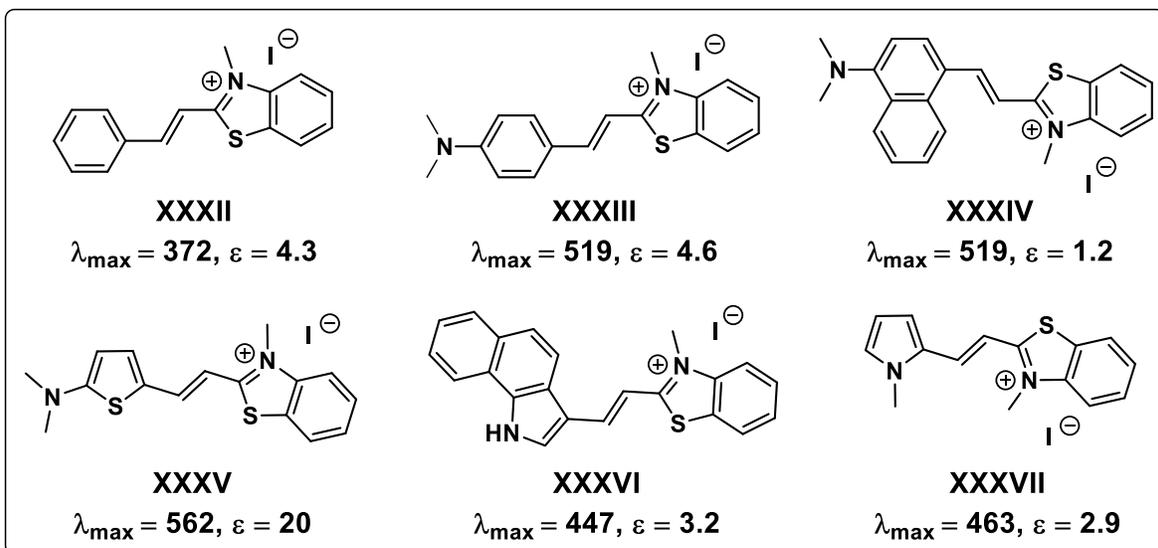


Figura 14. Cromóforos de tipo push-pull que incluyen al fragmento benzotiazolio como aceptor de electrones. λ_{\max} [=] nm y ϵ [=] $10^4 M^{-1}cm^{-1}$.

Por otro lado, en una gran variedad de sensibilizadores y compuestos *push-pull* encontramos al tiofeno como puente o conector π entre los fragmentos donador y aceptor de electrones. Por ejemplo, lo podemos ver en los sensibilizadores VIII, IX, XII y XIV (**Figura 5**), en los compuestos XV, XVI, XVIII y XX (**Figura 8**), XXIV y XXXV (**Figuras 9 y 14**). Por este motivo, también se propone incorporar este fragmento en la estructura de los sensibilizadores.

2.3.4. Tiofeno

El tiofeno es un compuesto heterocíclico aromático formado por cuatro átomos de carbono y uno de azufre (**Figura 15**). Es líquido a temperatura ambiente y es un poco más denso que el agua. Fue descubierto como un contaminante del benceno a finales del siglo XIX.⁴⁷



Figura 15. Estructura del tiofeno.

Varios años después de su descubrimiento se comenzó a poner atención a las propiedades de los materiales basados en tiofeno. Se ha encontrado que diferentes polímeros basados en tiofeno pueden aplicarse en distintos dispositivos ópticos y electrónicos gracias a sus propiedades.

Algunos ejemplos de estos polímeros son: i) PEDOT-PSS, utilizado en las capas conductoras y de transporte de huecos de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y celdas solares orgánicas (OSCs), ii) P3HT, usado como semiconductor en transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs), iii) 6T como semiconductor en OFET, iv) EC5T – EC7T, en OLED, v) 5T y 8T en OSC. Estos polímeros y oligómeros se muestran en la **Figura 16**.⁴⁸

⁴⁷ V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1882**, 15, 2893–2894.

⁴⁸ Perepichka, I. F. & Perepichka, D. F., (2009), *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, Chichester, United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd.

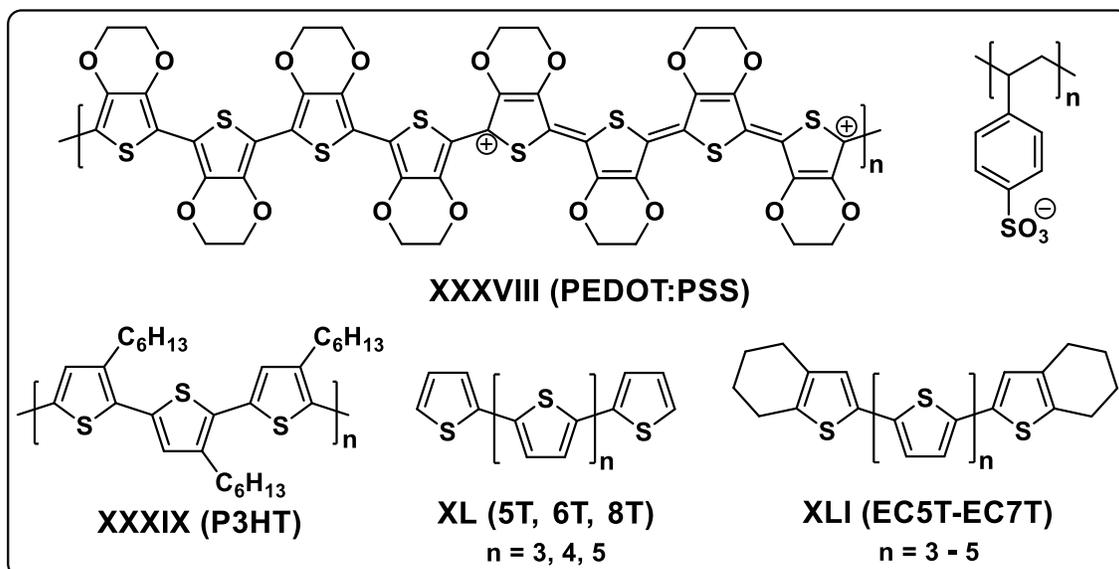


Figura 16. Ejemplos de polímeros y oligómeros basados en tiofeno.

Este fragmento también se ha incorporado en compuestos de tipo *push-pull* como conector π . En 1993 se reportaron los compuestos XLII y XLIII en los que se utilizaron aminas terciarias como grupos donadores y nitrilos como grupos aceptores. Más recientemente, en 2015, se sintetizaron los compuestos iónicos XLIV y XLV, los cuales mostraron altos coeficientes de absorptividad molar de hasta $4.58 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

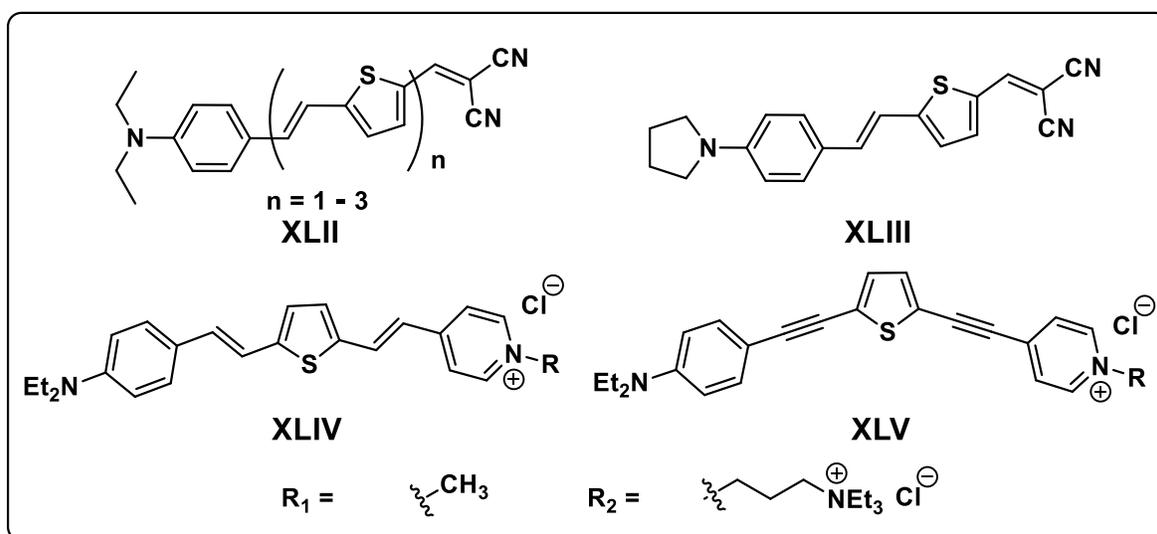


Figura 17. Compuestos de tipo push-pull con tiofeno como conector π .

Otro ejemplo que es importante mencionar es el compuesto XLVI, sintetizado en 2007, en el cual fueron incorporados dos de los fragmentos de interés: el tiofeno y el benzotiazol. Este compuesto presentó un alto coeficiente de extinción molar, lo que sugiere que la unión de estos dos fragmentos puede ser una buena combinación para el objetivo planteado.

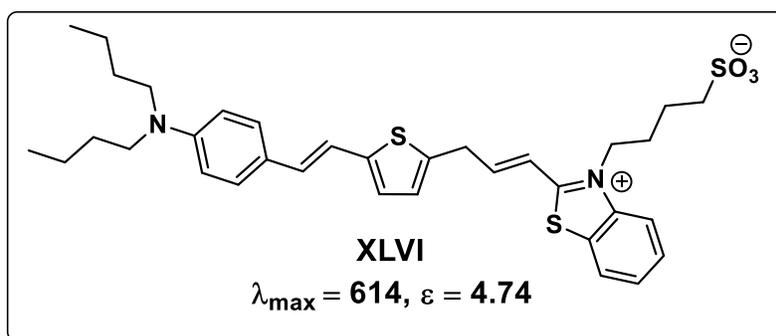


Figura 18. Compuesto push-pull que incluye a los fragmentos tiofeno y benzotiazol.

Después del diseño, es importante abordar la síntesis del sensibilizador. Ya que se debe tener una estructura π conjugada, es importante hablar ahora de los métodos para la formación de enlaces dobles, para lo cual se recurrirá a la reacción de Wittig y a la reacción de Knoevenagel.

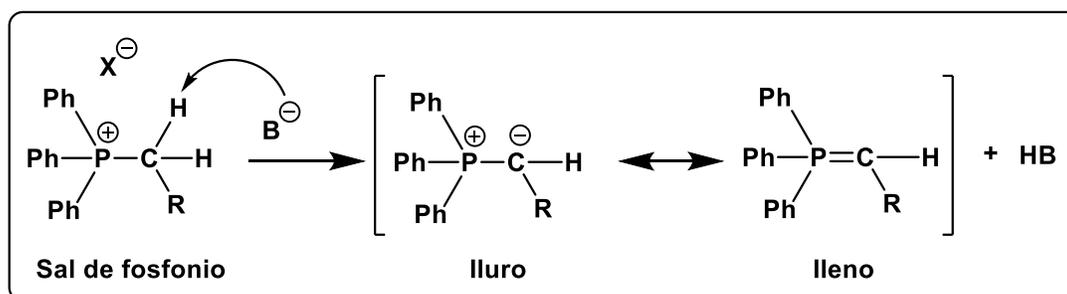
2.4. Síntesis de enlaces dobles

2.4.1 Reacción de Wittig

La reacción de Wittig es una reacción que ocurre entre un iluro de fósforo y un compuesto que contenga un grupo carbonilo.⁴⁹ En más del 99 % de las reacciones de Wittig se utilizan iluros con estructura de tipo $Ph_3P^+-CH^-R$, donde R son sustituyentes alquilo, arilo, CO_2 -alquilo o H.

⁴⁹ B. E. Maryanoffa, A. B. Reitz, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 863-927.

El primer paso es la formación del iluro, el cual se obtiene a partir de la desprotonación de una sal de fosfonio. Los protones del carbono adyacente al fósforo son levemente ácidos debido a la carga positiva del fósforo, por lo tanto, pueden ser extraídos por una base, formando así, el iluro. Este iluro se encuentra en equilibrio con la especie ileno.



Esquema 3. Formación del iluro y su equilibrio con el ileno.

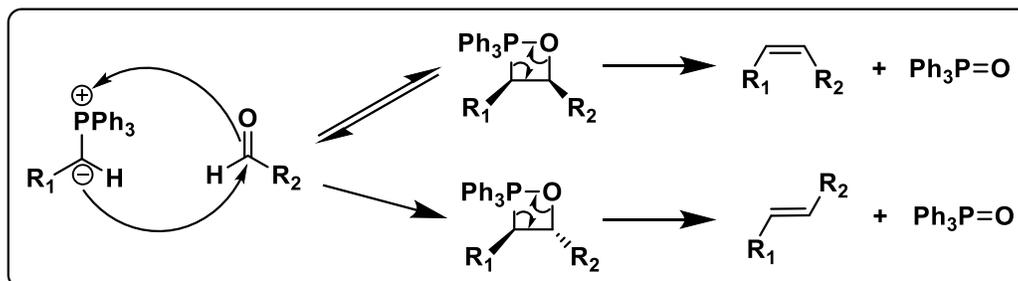
El tipo de iluro seleccionado es determinante para la estereoselectividad de la reacción. En la **Tabla 1** se muestra un resumen de los posibles resultados.

Tabla 1. Estereoselectividad de la reacción de Wittig.

Iluro de fósforo	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{H})-\text{Alquilo}$	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{H})-\text{Arilo}$	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{H})-\text{CO}_2\text{Alquilo}$
Tipo de iluro	No-estabilizado	Semi-estabilizado	Estabilizado
Preparación	<i>In situ</i>	<i>In situ</i>	En reacción previa
Obtenido a partir de: $\text{X}^{\ominus} \text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{H})-\text{R}$ +	<i>n</i> -BuLi NaCH ₂ SOCH ₃ NaNH ₂ <i>terc</i> -BuOK	NaOEt NaOH acuoso	NaOH acuoso
Estereoselectividad	≥ 90 % <i>cis</i>	Mezcla <i>cis/trans</i>	≥ 90 % <i>trans</i>

La formación del alqueno inicia con la cicloadición [2+2] del iluro al aldehído. Esto lleva a la formación del oxafosfetano. El oxafosfetano se descompone siguiendo una cicloreversión [2+2] en un paso, para dar óxido de trifenilfosfina y un alqueno.

Esta descomposición ocurre regioselectivamente: una distribución *cis* de oxafosfetano reacciona exclusivamente para dar el alqueno *cis*. Igualmente, una distribución *trans* da únicamente un alqueno *trans*. Es un proceso estereoespecífico.^{50,51}



Esquema 4. Formación del enlace doble y obtención de los dos isómeros (*E*) y (*Z*).

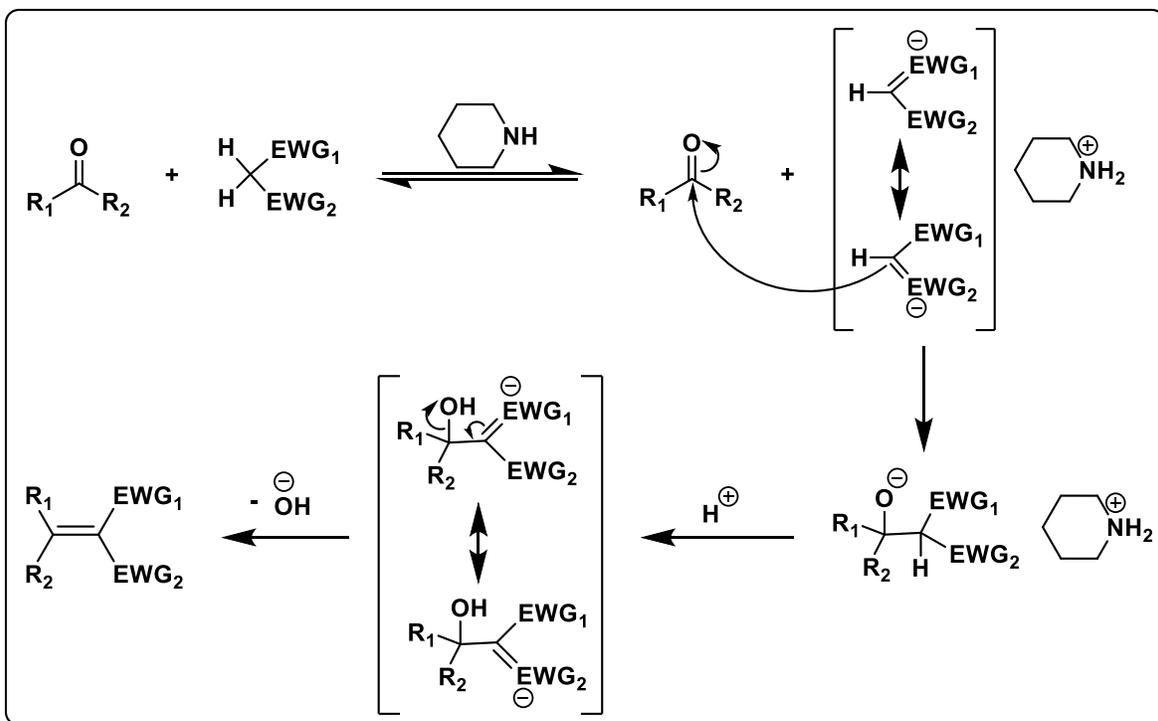
2.4.2. Condensación de Knoevenagel

La reacción de Knoevenagel es una condensación que ocurre entre un compuesto que contiene un metileno o metilo activado (deficiente de electrones) y un compuesto con un grupo carbonilo, dando como resultado un alqueno.

Esta reacción ocurre en un medio ligeramente básico, comúnmente se utiliza piperidina. El mecanismo de esta reacción se muestra en el **Esquema 5**. El primer paso es la extracción de un protón del metilo o metileno por medio de la base, formando el carbanión. A continuación, ocurre un ataque nucleofílico del carbanión al carbono del carbonilo, dando como producto la formación del alcóxido que es fácilmente protonado. Posteriormente, el carbono β se desprotona y el hidroxilo sale, siguiendo una eliminación $E1_{cb}$, formando así el doble enlace.^{50, 51}

⁵⁰ R. Bruckner, (2010), *Organic Mechanisms. Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, Germany, Springer, (pp. 457-467, 571-574).

⁵¹ F. A. Carey, R. J. Sundberg, (2007), *Advanced Organic Chemistry*, NY, USA, Springer, (pp. 147-148, 157-171).



Esquema 5. Mecanismo de la reacción de Knoevenagel.

3. Hipótesis

Se espera que utilizando el fragmento ferroceno como donador de electrones y el fragmento benzotiazol como aceptor de electrones, unidos mediante un conector π , se logre generar una estructura base de tipo *push-pull*, con las propiedades ópticas adecuadas para su posible aplicación como sensibilizador en celdas DSSC. Además, incorporando a esta estructura el fragmento 2,5-divinitiofeno como conector π se logrará mejorar la comunicación electrónica entre los fragmentos donador y aceptor. Asimismo, con las características químicas y ópticas de los fragmentos incorporados, se espera que los colorantes sintetizados presenten un perfil de absorción amplio en el espectro de UV-Vis, así como altos coeficientes de extinción molar.

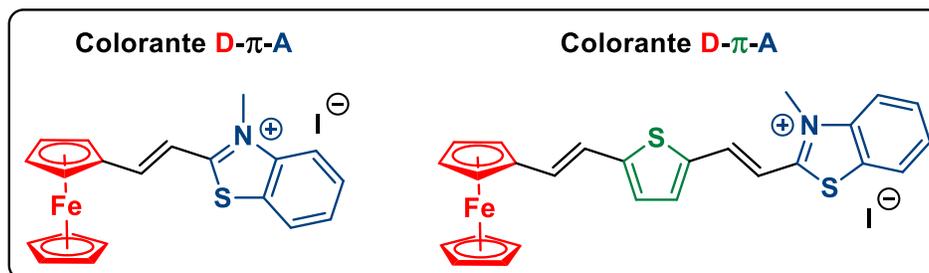


Figura 19. Colorantes push-pull a sintetizar.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Diseñar y llevar a cabo el proceso de síntesis de compuestos ferrocénicos de tipo *push-pull*, que incluyan al fragmento benzotiazol como aceptor de electrones y que al menos uno de ellos incluya un fragmento 2,5-divinitiofeno como conector de tipo π .

4.2. Objetivos particulares

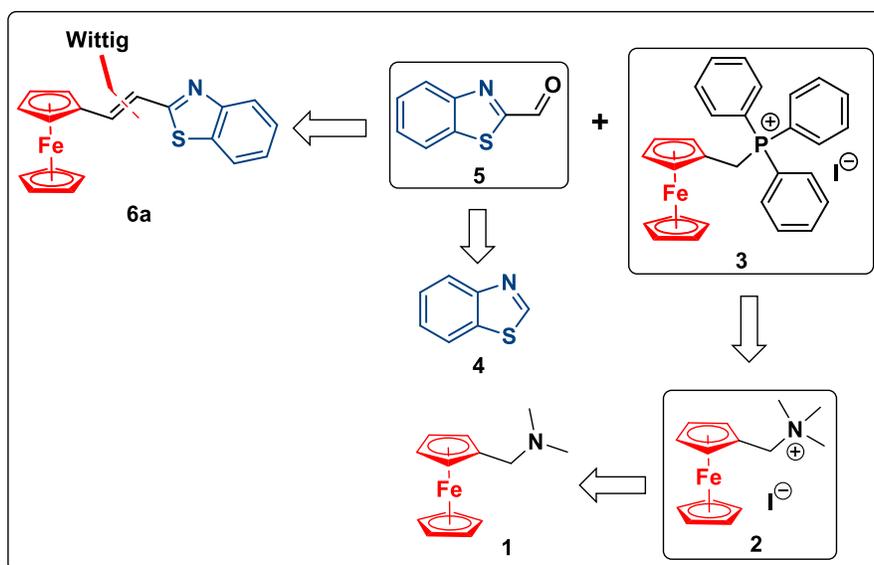
- Sintetizar compuestos de tipo *push-pull* neutros y iónicos para el análisis de su viabilidad como dopantes en la capa activa de una celda de tipo DSSC.
- Encontrar las condiciones de reacción más adecuadas para cada uno de los intermediarios y los productos finales.
- Analizar las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados a través de espectroscopía UV-Vis para la obtención de los espectros de absorción, coeficientes de absortividad molar (ϵ) y sus band gap ópticos.
- Comparar los distintos cromóforos y encontrar la relación entre la estructura de cada uno de ellos y sus propiedades.
- Caracterizar los compuestos obtenidos a través de técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear de protón y carbono (RMN ^1H y RMN ^{13}C), espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectrometría de masas (EM).

5. Resultados y discusión

5.1 Retrosíntesis

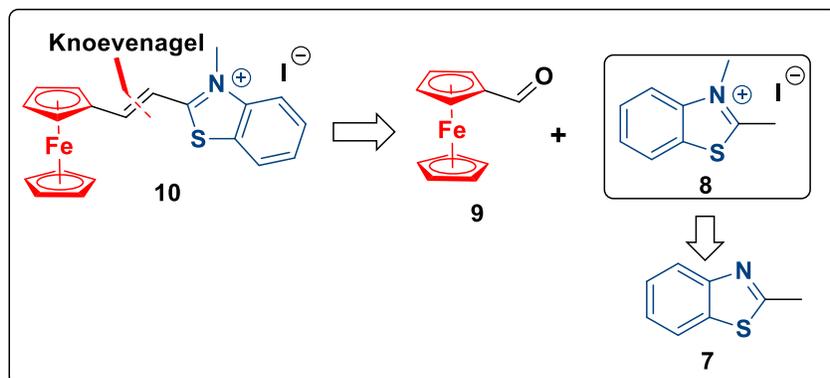
En una primera etapa de este trabajo se decidió abordar las síntesis de los compuestos de tipo *push-pull* **6a** y **10**, en su forma neutra y catiónica respectivamente, y que incorporan al ferroceno como grupo donador y al benzotiazol como aceptor de electrones (**Esquemas 6 y 7**). Se hizo un análisis retrosintético para obtener un posible método de síntesis para cada uno de ellos.

Al observar la estructura del compuesto **6a**, se propone hacer un corte en el enlace doble que se encuentra entre los fragmentos ferroceno y benzotiazol. La formación de este enlace se puede dar por medio de una reacción de Wittig entre el benzotiazol-2-carboxaldehído (**5**) y el yoduro de ferroceniltrifenilfosfonio (**3**). El compuesto **5** proviene de una reacción de formilación del 1,3-benzotiazol (**4**) y el compuesto **3** de la reacción entre yoduro de *N,N,N*-trimetilferrocenilmetilamonio (**2**) y trifenilfosfina. A su vez, el compuesto **2** se puede obtener a partir de la metilación de la *N,N*-dimetilferrocenilamina (**1**). Este proceso se muestra en el **Esquema 6**.



Esquema 6. Retrosíntesis del compuesto **6a**.

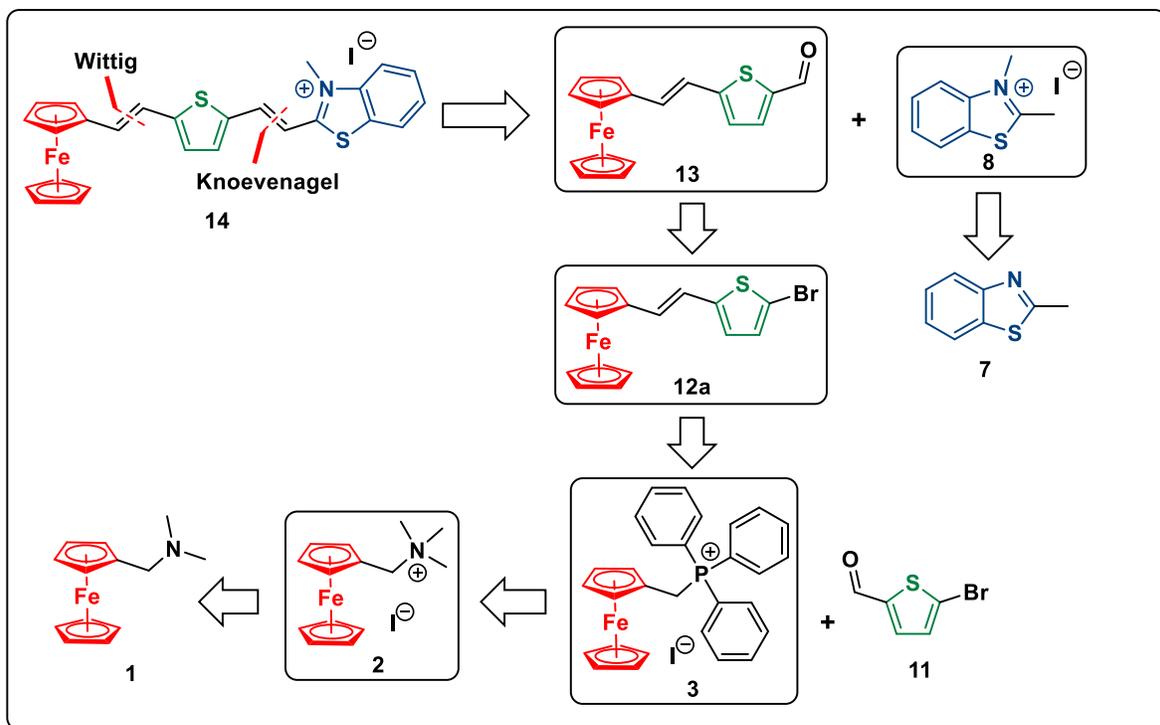
Para el análisis retrosintético del compuesto **10** (**Esquema 7**) se realiza un corte en el enlace doble unido al fragmento ferroceno y al fragmento benzotiazolio. En este caso, el enlace doble se puede formar a partir de una reacción de Knoevenagel entre el ferrocencarboxaldehído (**9**) y el yoduro de 2,3-dimetilbenzotiazolo-3-lio (**8**). El compuesto **8** se puede obtener a partir de la metilación del 2-metilbenzotiazol (**7**).



Esquema 7. Retrosíntesis del compuesto **10**.

En la segunda etapa se abordó la síntesis del compuesto **14** que incluye un fragmento 2,5-diviniltiofeno entre los fragmentos ferroceno y benzotiazolio.

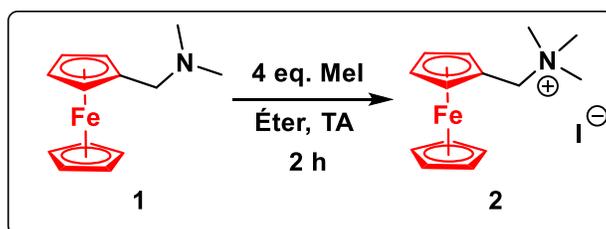
Para su análisis retrosintético (**Esquema 8**) se propone un corte en el enlace doble existente entre los fragmentos tiofeno y benzotiazolio, el cual se puede obtener a partir de una reacción de Knoevenagel entre el (*E*)-2-(ferrocenil)vinil-5-tiofen-2-carboxaldehído (**13**) y del compuesto **8**. Al compuesto **13** se le realiza un corte en el enlace doble entre el ferroceno y el tiofeno, mismo que puede ser formado por medio de una reacción de Wittig entre el 5-bromotiofen-2-carboxaldehído (**11**) y el compuesto **3**.



Esquema 8. Retrosíntesis del compuesto 14.

5.2. Síntesis de intermediarios

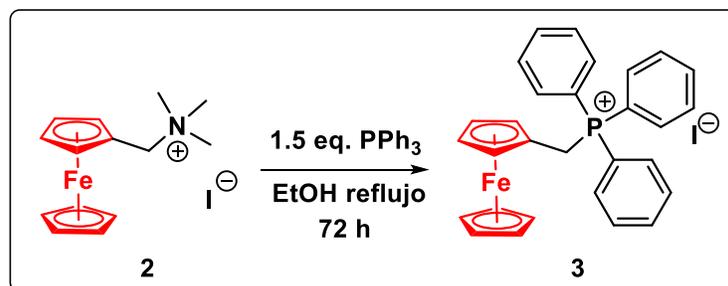
2. Yoduro de *N,N,N*-trimetilferrocenilmetilamonio



La formación de esta sal de amonio se forma vía una reacción de metilación en la que se utiliza yoduro de metilo en exceso. Se utiliza éter etílico como disolvente y se coloca a temperatura ambiente durante 2 horas.

Las ventajas de esta reacción son que se realiza condiciones suaves y el producto se obtiene con un rendimiento del 89 %. El punto de descomposición es de 220 °C, que coincide con lo reportado en la literatura.⁵²

3. Yoduro de ferroceniltrifenilfosfonio



Esta sal de fosfonio se preparó a reflujo de etanol y con un leve exceso de trifenilfosfina. Es una reacción lenta, se deja a reflujo durante 72 horas, sin embargo, se obtiene un excelente rendimiento del 91 %. El espectro de IR de este compuesto fue comparado con el encontrado en la literatura.⁵³

En la **Figura 20** se muestra el espectro de RMN ¹H del compuesto **3**. En este espectro es importante destacar las señales características del ferroceno monosustituido. La señal H1 que corresponde a los protones del Cp sin sustituir, la cual integra para 5H. Además, las señales H2 y H3 que corresponden a los dos pares de protones en el Cp sustituido, señales que integran para 2H cada una.

Por otro lado, también es interesante destacar que los protones de la posición 5, aparecen como una señal doble debido al acoplamiento con el átomo de fósforo, con una constante de acoplamiento de 12 Hz.

⁵² J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 656-660.

⁵³ X.-C. Wang, J.-F. Li, J.-Y. Wu, H.-P. Zhou, J.-X. Yang, B.-K. Jin, Y.-P. Tian, *Transit. Met. Chem.*, **2007**, 32, 551-557.

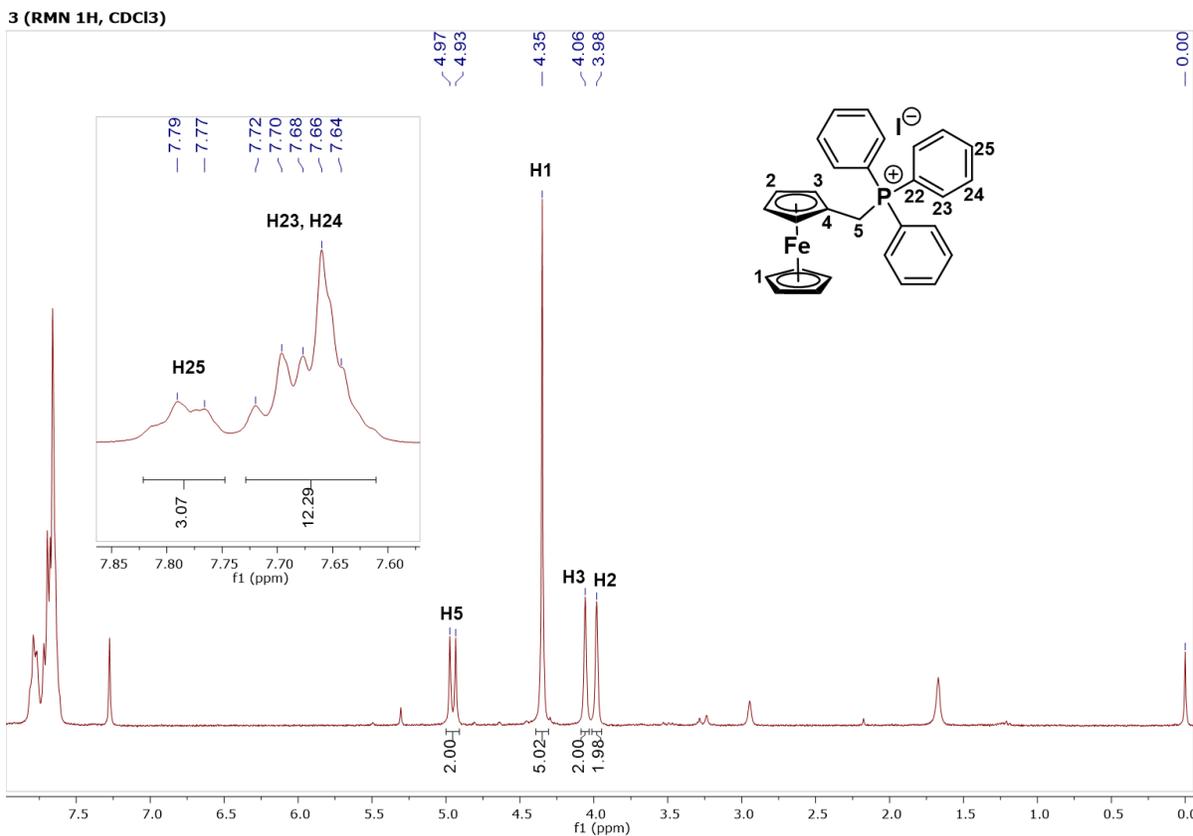
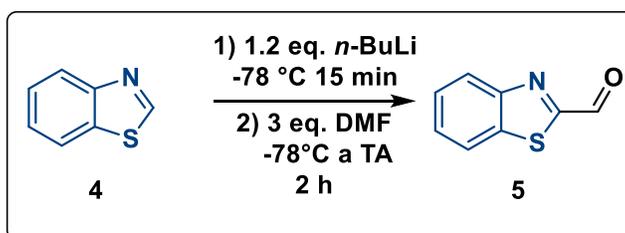


Figura 20. Espectro de RMN ^1H 300 MHz (CDCl_3) del compuesto 3.

5. Benzotiazol-2-carboxaldehído



La formación del aldehído del benzotiazol se realizó en dos pasos. Primero se realizó la litiación del benzotiazol a una temperatura de -78°C para formar el anión correspondiente. Posteriormente, también a -78°C , se agregó la *N,N*-dimetilformamida y se deja que la temperatura aumente gradualmente.

El mayor problema de esta reacción es la purificación del producto, ya que se obtienen algunos subproductos con un RF muy similar al del producto esperado. Además, se observó que el compuesto tiende a descomponerse durante la purificación. A pesar de esto, se obtuvo un rendimiento del 62 %.

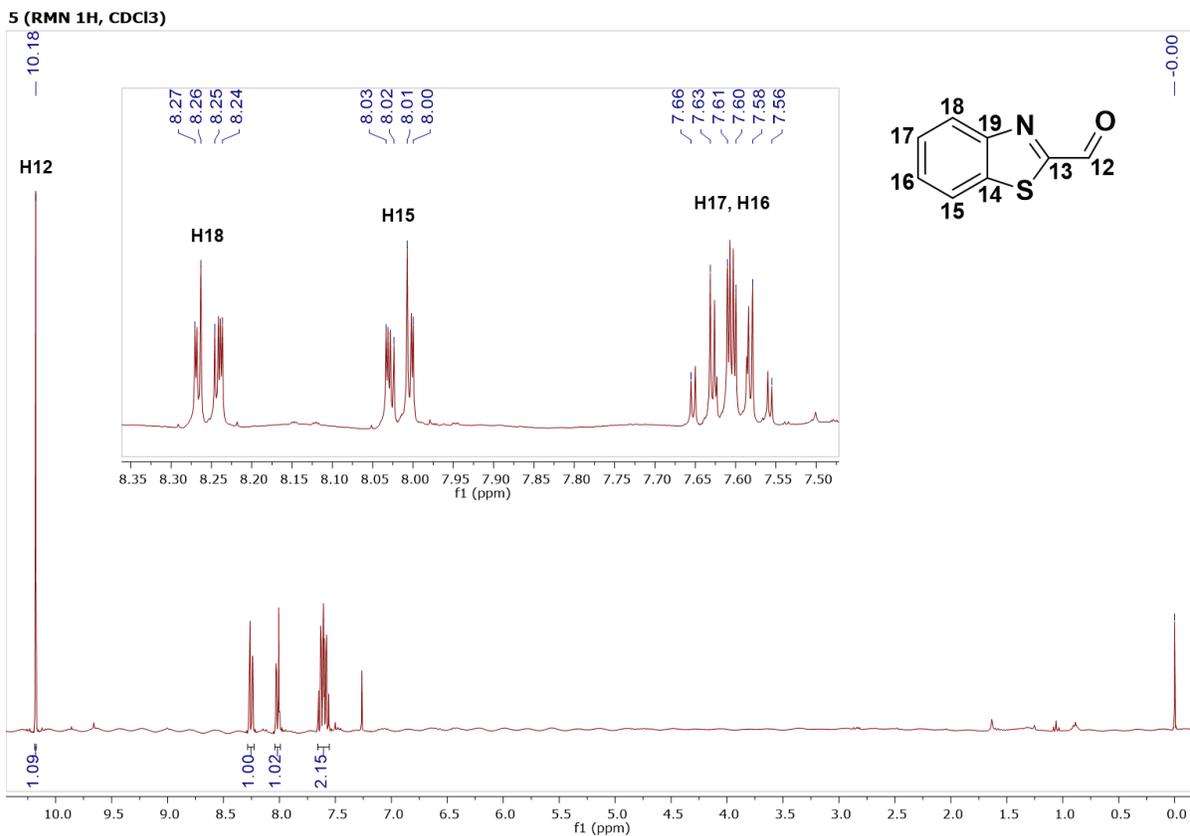
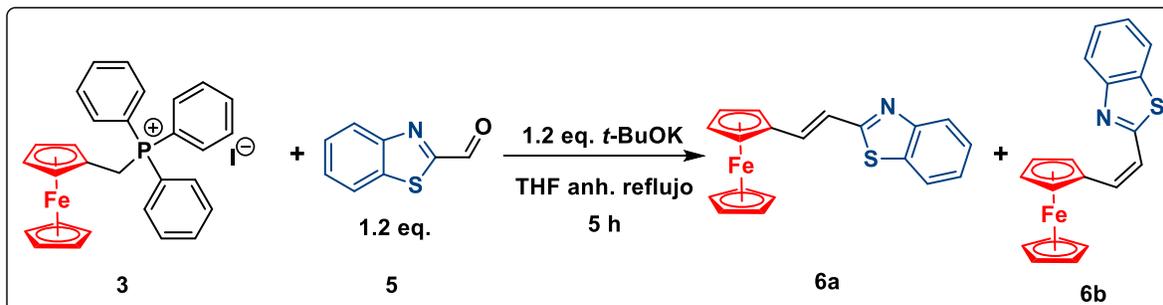


Figura 21. Espectro de RMN ^1H 300 MHz (CDCl_3) del compuesto **5**.

En la **Figura 21** se presenta el espectro de resonancia magnética de protón (RMN ^1H) del compuesto **5**. Observamos que la señal más desplazada hacia campo bajo está en 10.18 ppm, misma que corresponde al protón unido al carbono 12 (aldehído) y que integra para 1H. Posteriormente, se encontraron dos señales múltiples que van de 8.27-8.24 y 8.03-8.00 ppm, las cuales corresponden a los protones de los carbonos 18 y 15 respectivamente; ambas señales integran para un protón. Por último, se encontró una señal múltiple que va de 7.66-7.56 ppm, misma que integra para 2H y corresponde a los protones unidos a los carbonos 17 y 16.

6. (E)-2-(Ferrocenil)vinilbenzotiazol y (Z)-2-(Ferrocenil)vinilbenzotiazol



La síntesis de los compuestos **6a** y **6b** se realizó a través de la reacción de Wittig. Se colocó primero la sal de fosfonio en THF y se agrega el *terc*-butóxido de potasio para formar el iluro correspondiente. Después de una hora se añade el aldehído y la reacción se coloca a reflujo durante 5 horas. En esta reacción se obtiene una mezcla de los dos isómeros, en una relación *E/Z* de 75:25 y con un rendimiento total de 81 %.

En los espectros de RMN ¹H para los compuestos **6a** y **6b** (Figuras 22 y 23) se puede observar un acoplamiento característico entre las señales de los protones pertenecientes al doble enlace. Para cada compuesto este acoplamiento será distinto debido a la disposición de los átomos de hidrógeno del enlace doble en los isómeros en *E* y *Z* y se pueden identificar analizando la constante de acoplamiento (*J*) de cada uno de ellos. La *J* se calcula a través de la diferencia entre las dos señales a analizar, multiplicando por la frecuencia del equipo en el que fue adquirido el espectro de resonancia. Por ejemplo, para el compuesto **6a**, se realizó la siguiente operación para calcular *J* de H5:

$$J = (7.03 - 6.98) \cdot 300 \text{ Hz} = 15 \text{ Hz}$$

Esta constante calculada es la misma en las señales de H5 y H6, además es característica de una disposición *E* de los hidrógenos del enlace doble en la molécula. En cambio, para los protones H5 y H6 del compuesto **6b**, las constantes de acoplamiento son de 12 Hz, lo que corresponde con una disposición *Z* de la molécula.

En estos espectros también podemos observar las señales características del ferroceno monosustituido. La señal H1 que corresponde a los protones del Cp sin sustituir y las señales H2 y H3 que corresponden a los dos pares de protones en el Cp sustituido.

La mayor diferencia que encontramos entre estos dos compuestos es que las señales del sistema conjugado del enlace doble están más desplazadas hacia el campo bajo en el caso de la configuración *E* (**Figura 22**), lo que sugiere que esta configuración permite que el fragmento benzotiazol atraiga con mayor fuerza a los electrones.

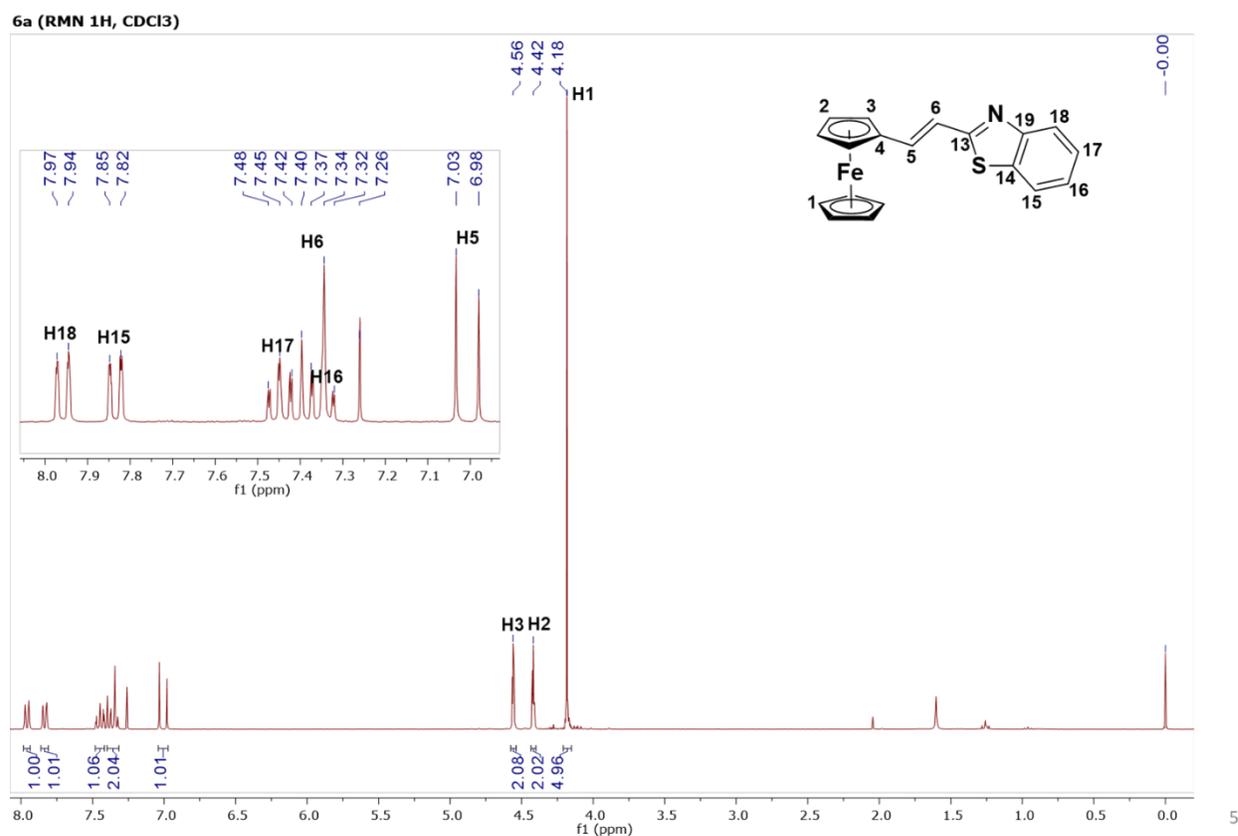


Figura 22. Espectro de RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) del compuesto **6a**.

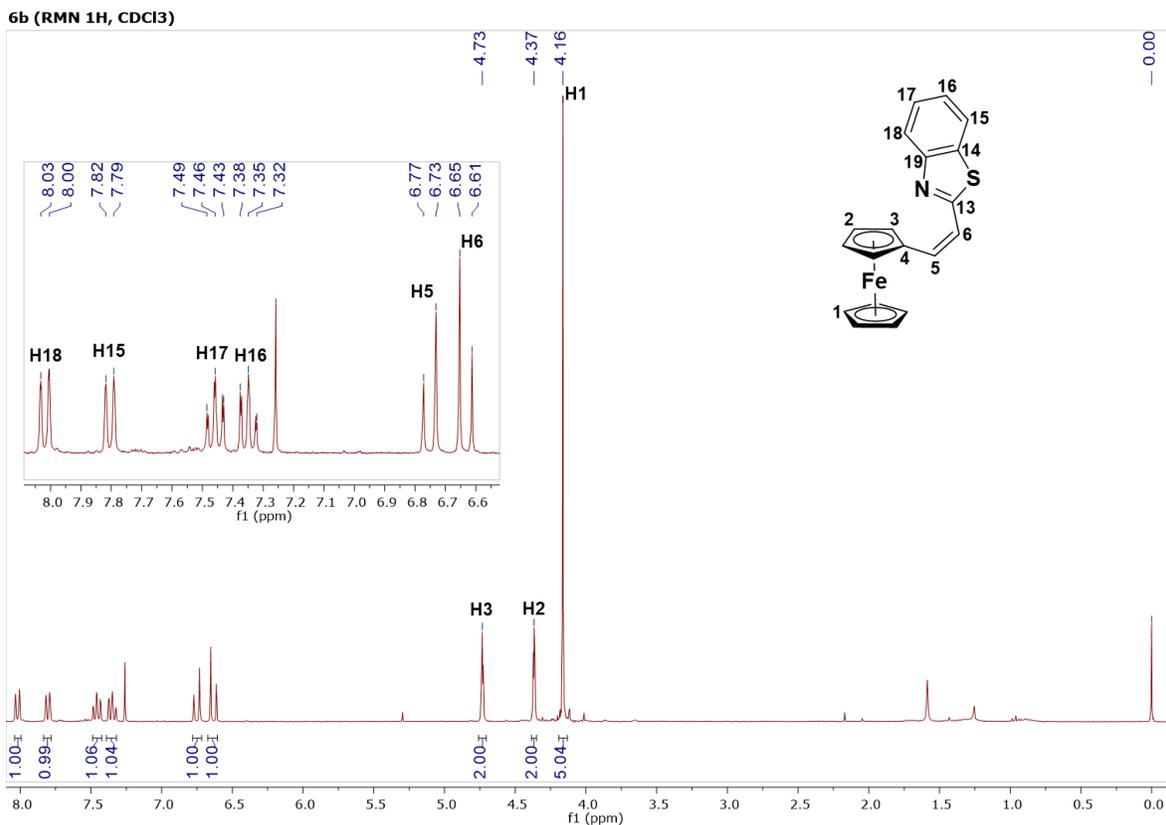
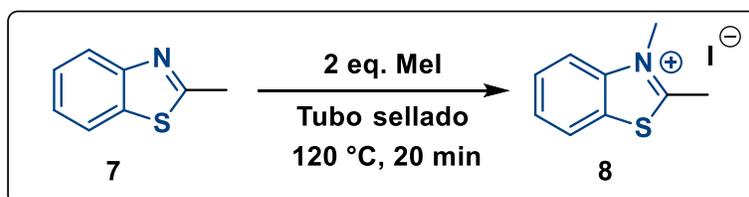


Figura 23. Espectro de RMN ^1H 300 MHz (CDCl_3) del compuesto **6b**.

8. Yoduro de 2,3-dimetilbenzotiazio-3-lio



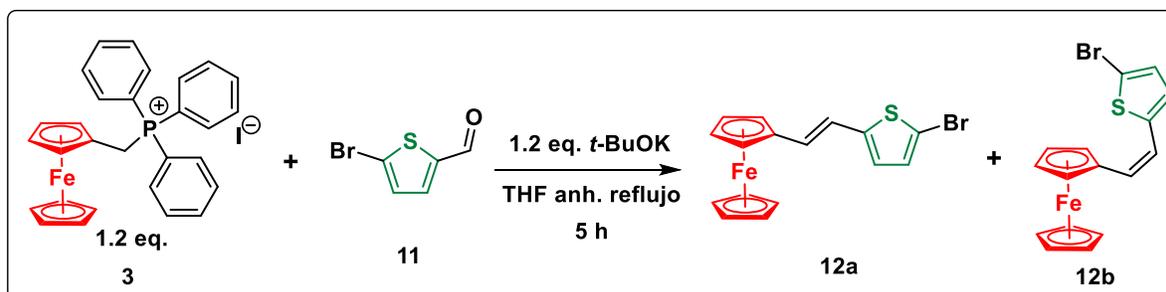
Para esta metilación se probaron dos métodos. El primero fue a reflujo de acetonitrilo durante 5 horas, sin embargo, se formó una mezcla de sólidos azul, verde y blanco.

El segundo fue un método sin disolvente⁵⁴ y en un reactor de tubo sellado. Se coloca un exceso de yoduro de metilo y la reacción se deja a 120 °C durante, 20 minutos. Con este método se alcanzó un rendimiento del 89 %. Los ensayos realizados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Condiciones para la reacción de metilación del compuesto 7.

Ensayo	Mel	Disolvente	Tiempo	T	Rendimiento
	eq.			°C	%
1	4	CH ₃ CN	23 h	80	---
2	2	-----	20 min	120	89

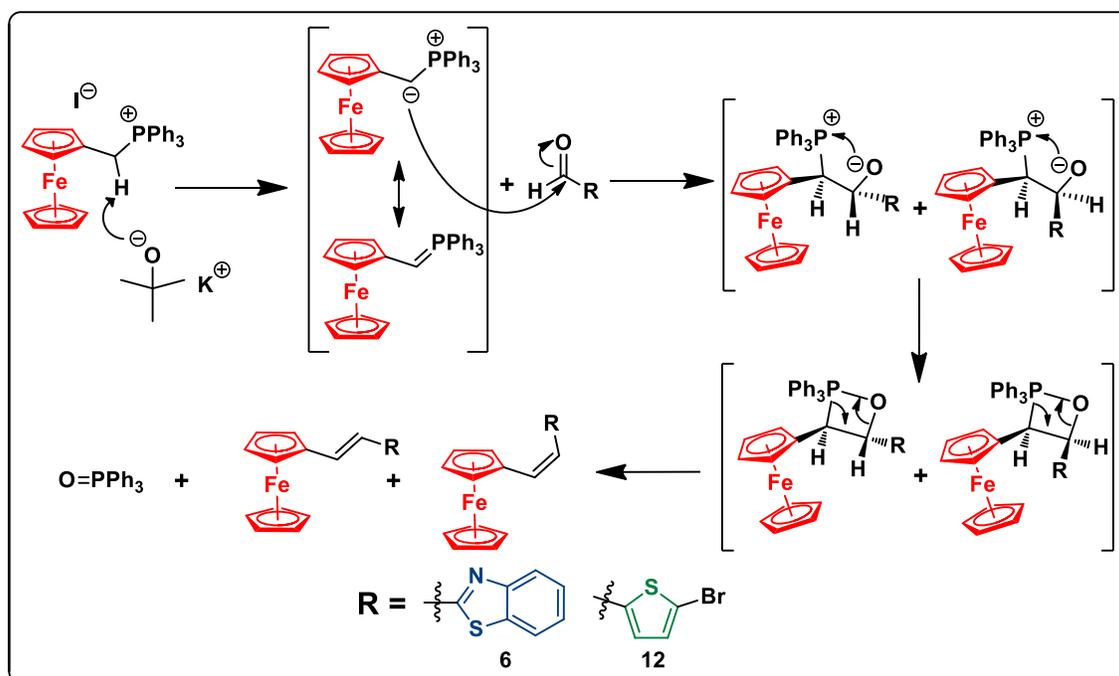
12. (E)-2-(Ferrocenil)vinil-5-bromotiofeno y (Z)-2-(Ferrocenil)vinil-5-bromotiofeno



Se siguió el mismo procedimiento que en la reacción de Wittig anterior. En este caso se obtuvo una relación *E/Z* de 7:3 y un rendimiento total de 72 %.

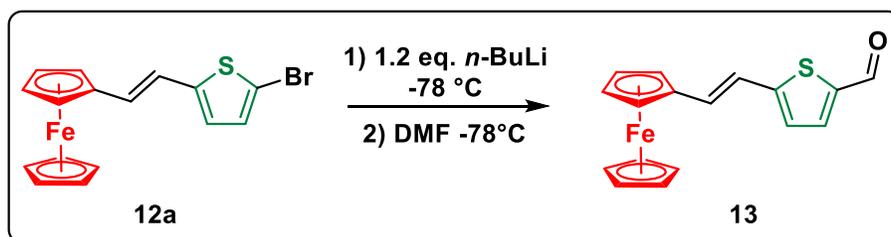
A continuación, en el **Esquema 9**, se muestra el mecanismo de reacción propuesto para las reacciones de Wittig.

⁵⁴ A. J. Winstead, N. Fleming, K. Hart and D. Toney, *Molecules* **2008**, *13*, 2107-2113.



Esquema 9. Mecanismo de reacción propuesto para las reacciones de Wittig realizadas.

13. (*E*)-2-(Ferrocenil)vinil-5-tiofen-2-carboxaldehído



Esta formilación también se llevó a cabo en dos pasos. El primer paso es la adición a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ del *n*-BuLi al compuesto **12a**. Esta mezcla se dejó en agitación durante 15 minutos; posteriormente se añadió dimetilformamida, se aumentó la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se dejó en agitación durante una hora.⁵⁵ Se obtuvo un sólido rojo oscuro con un rendimiento del 50 %.

⁵⁵ V. Mamane, I. Ledoux-Rak, S. Deveau, J. Zyss, O. Riant, *Synthesis*, **2003**, 3, 455-467.

Además de realizar la caracterización espectroscópica mediante RMN de ^1H y ^{13}C , fue posible confirmar la estructura de este compuesto mediante su análisis por difracción de rayos X de monocristal (**Figura 24**).

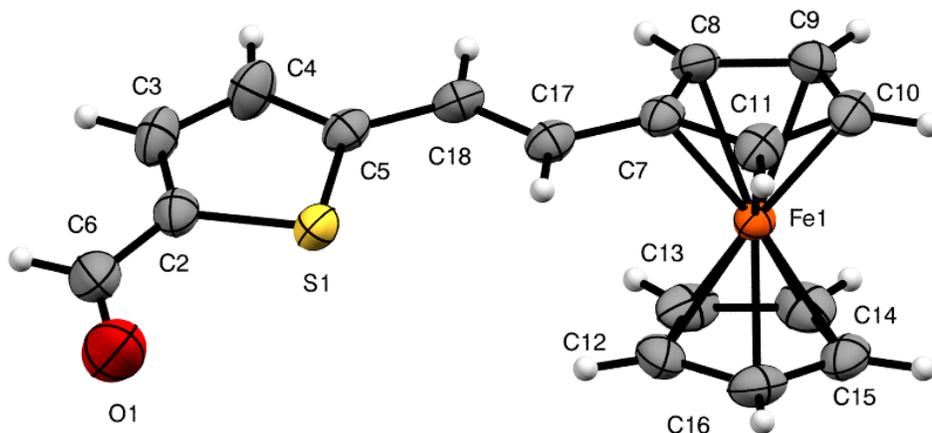


Figura 24. Estructura de rayos X del compuesto **13**.

Las longitudes de enlace más representativas se muestran en la **Tabla 3**. Como se puede observar, la longitud del enlace 2 es la correspondiente para un enlace doble; el enlace 5 tiene la longitud esperada para un enlace C-O de tipo carbonílico; por último, los enlaces 1, 3 y 4 poseen la longitud característica de un enlace sencillo C-C en sistemas conjugados como este.

Tabla 3. Longitudes de enlace del compuesto **13**.

Enlace	Enlace	Longitud de enlace (Å)
1	C17 – C7	1.450
2	C18 = C17	1.328
3	C5 – C18	1.445
4	C6 – C2	1.426
5	O1 = C6	1.199

Por otro lado, en la **Tabla 4** se presentan los ángulos de enlace. El valor de los ángulos de las entradas 1 y 2 corresponden a una geometría de tipo *E* en el enlace doble. En la entrada 3 se presenta el valor del ángulo correspondiente para un aldehído.

Tabla 4. Ángulos de enlace representativos del compuesto **13**.

Entrada	Ángulo	Valor (error)
1	C7 – C17 – C18	125.4 (3)
2	C17 – C18 – C5	126.4 (3)
3	C2 – C6 – O1	125.0 (5)

En la **Figura 25** se puede observar que la molécula tiene una disposición lineal, lo que significa que debe tener una buena comunicación electrónica intramolecular.

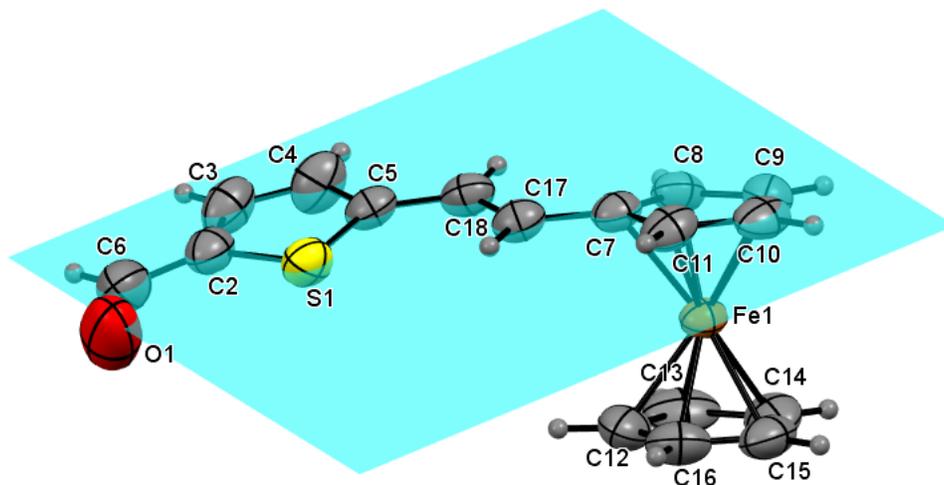


Figura 25. Planaridad de la estructura de rayos X del compuesto **13**.

5.3. Síntesis de colorantes iónicos de tipo *push-pull*

Para la síntesis de los compuestos **10** y **14** se recurrió a la condensación de Knoevenagel. El compuesto **8** se coloca junto con el aldehído y la piperidina (o DIPEA) a reflujo de etanol. Ya que los productos son fotosensibles, se tuvo cuidado

de cubrirlos de la luz desde el proceso de síntesis hasta la purificación. Para la síntesis del compuesto **10**, se realizaron diversos ensayos con la intención de encontrar las condiciones óptimas de reacción. Las condiciones de estos ensayos se resumen en la **Tabla 4**.

10. Yoduro de (*E*)-2-(ferrocenil)vinil-3-metilbenzotiazol-3-ilo

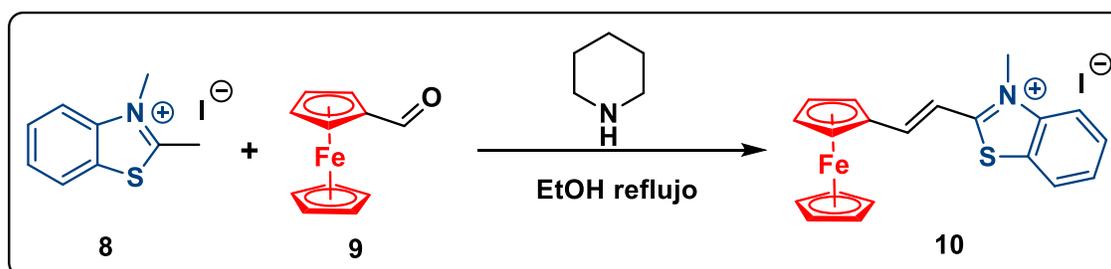


Tabla 5. Condiciones de la reacción de Knoevenagel para la síntesis de **10**.

Ensayo	9	Base	mL	EtOH	Tiempo	Rendimiento
	eq.			mL	h	%
1	1.2	Piperidina	0.1	1	1	41
2	1.2	Piperidina	0.1	1	0.5	50
3	1	Piperidina	0.05	2	0.5	51
4	1	Piperidina	0.1	2	1	65
5	1	DIPEA	0.1	2	1	33
6	1	Piperidina	0.1	5	1	53

Como se puede observar en la tabla anterior, se modificaron distintas variables como: equivalentes del aldehído, tiempo de reacción, cantidad de disolvente, base y cantidad de base. Se encontró que las mejores condiciones son las del ensayo 4, ya que en esta se obtiene el rendimiento más alto. El producto resultante es un sólido oscuro que en solución es verde o azul, dependiendo del disolvente.

En la **Figura 26** se muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto **10**. Nuevamente, en este compuesto se observan las señales características del ferroceno monosustituido, sin embargo, entre las señales H1 y H2 se encuentra la señal H20 que corresponde al grupo metilo unido al nitrógeno del benzotiazol.

A pesar de que las señales se superponen, es posible observar el sistema conjugado correspondiente al enlace doble (H5 y H6). Las constantes de acoplamiento de estas señales son de 15 Hz, lo que también indica una geometría de tipo *E*.

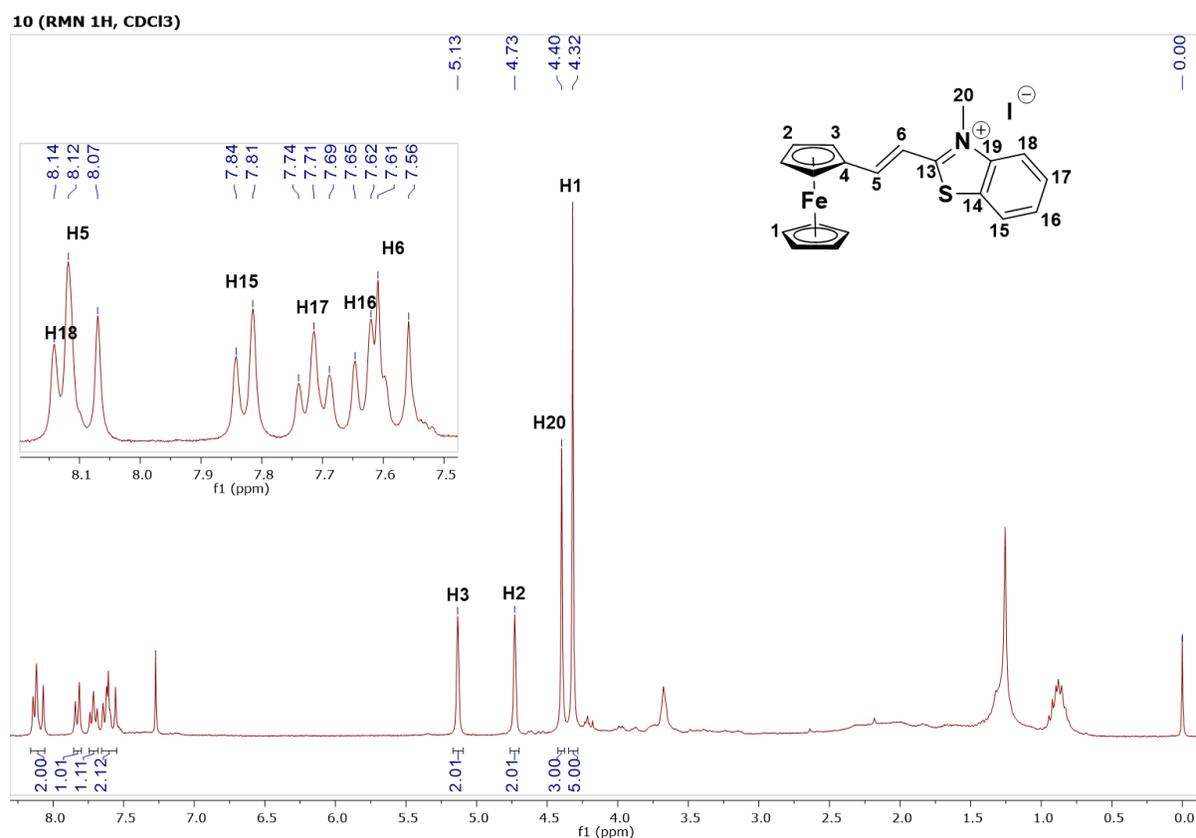
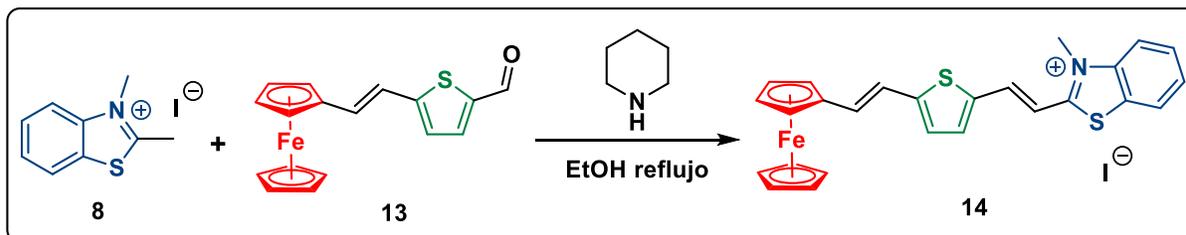


Figura 26. Espectro de RMN ^1H 300 MHz (CDCl_3) del compuesto **10**.

14. Yoduro de (*E*)-2-(ferrocenil)vinil-5-(tiofenil)vinil-3-metilbenzotiazio-3-lio



Para la síntesis del compuesto **14** se realizaron los ensayos que se muestran en la **Tabla 6**. Obteniendo el mejor rendimiento con las condiciones del ensayo 2. El producto resultante es un sólido oscuro que en solución puede tomar color morado o café, dependiendo del disolvente.

Tabla 6. Ensayos para la obtención del compuesto **14**.

Ensayo	13	Piperidina	EtOH	Tiempo	Rendimiento
	eq.	mL	mL		%
1	1	0.1	2	1 h	15
2	1	0.1	2	30 min	35

A continuación, en la **Figura 27**, se muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto **14** obtenido en un equipo de 700 MHz. En este espectro destacan las señales características del ferroceno (H1, H2 y H3) y la señal del metilo unido al nitrógeno (H20). Para la asignación de las siguientes señales fueron necesarios los espectros bidimensionales COSY y HMBC. En este compuesto encontramos dos sistemas conjugados: las señales H6-H5 y las señales H11-H12. El primer par posee una J de 15.4 Hz y el segundo de 16.1 Hz. Ambos corresponden con una geometría de tipo *E*.

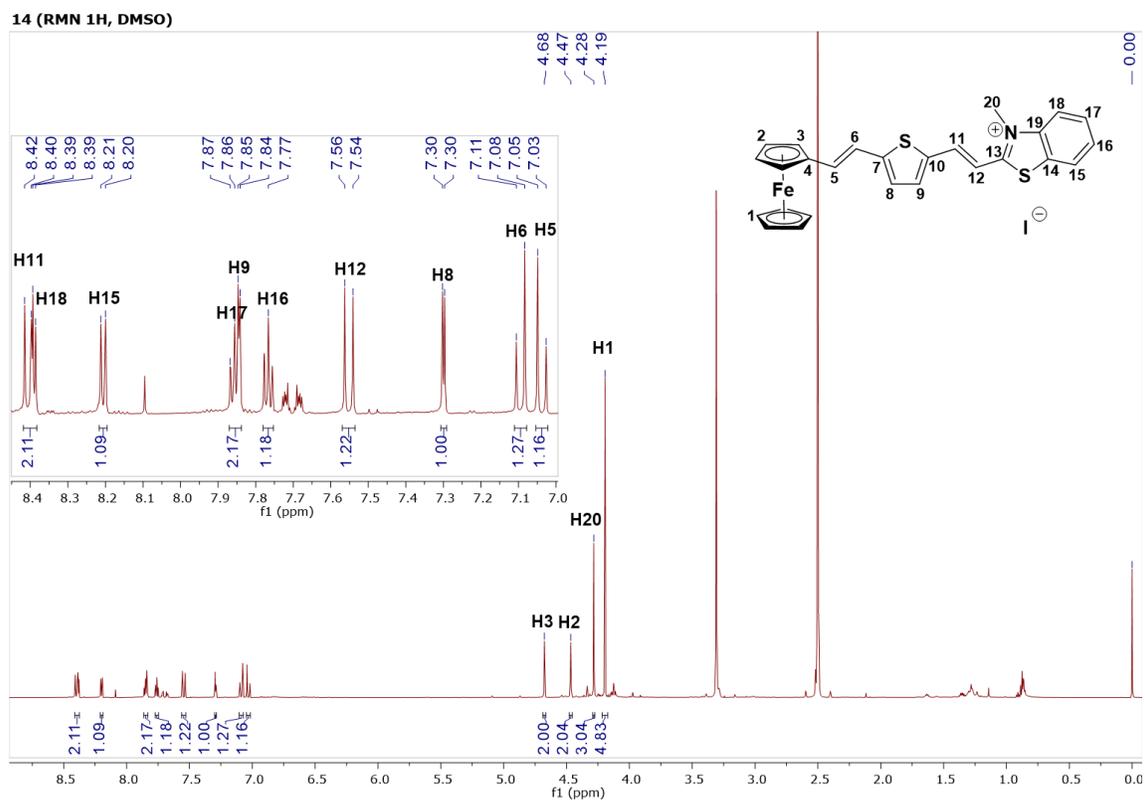
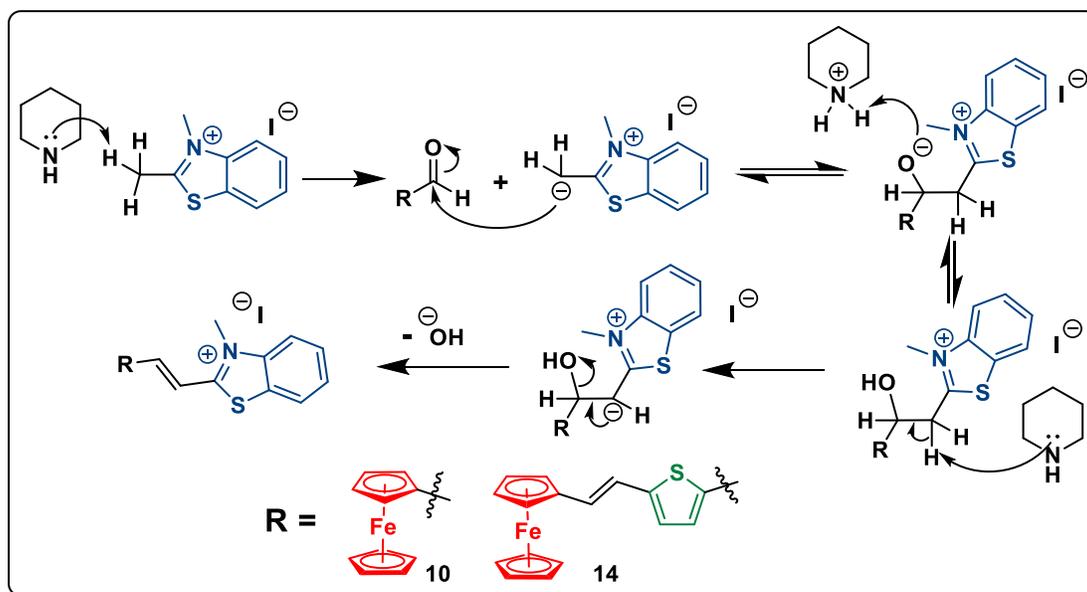


Figura 27. Espectro de RMN 1H 700 MHz (DMSO) del compuesto **14**.

Por otro lado, en el **Esquema 10** se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de los compuestos **10** y **14** mediante una reacción de Knoevenagel.



Esquema 10. Mecanismo propuesto para las reacciones de Knoevenagel realizadas.

Ambos compuestos mostraron una baja solubilidad en distintos disolventes orgánicos, siendo mayormente solubles en disolventes clorados. También es importante destacar un comportamiento solvatoacrómico dependiendo de la naturaleza del disolvente empleado. Estos resultados se presentan en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Solvatochromismo de los compuestos **10** y **14**.

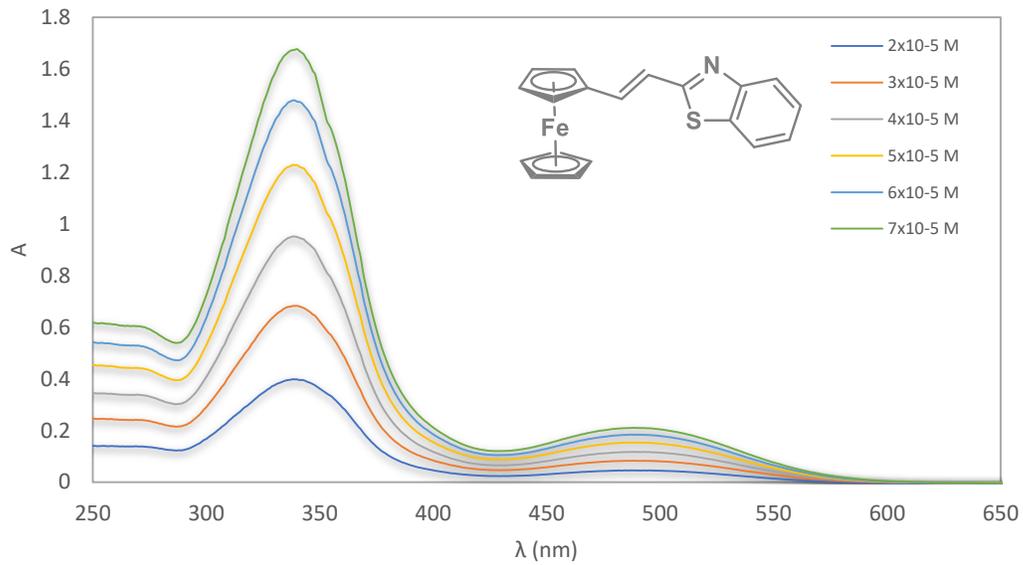
Disolvente	Compuesto	
	10	14
CH ₂ Cl ₂	Verde	Morado
CHCl ₃	Verde	Morado
MeOH	Azul	Café
EtOH	Azul	Café
DMSO	Azul	Café
CH ₃ CN	Azul	Café

5.4. Espectroscopía de UV-Vis para los colorantes *push-pull*

Para este análisis fue necesaria la preparación de soluciones en un intervalo de concentración entre 10^{-6} y 10^{-4} M. Estas soluciones se prepararon en matraces volumétricos ámbar para proteger a los compuestos de la luz. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando como disolvente metanol. Todas las mediciones fueron realizadas a una temperatura de 28 °C.

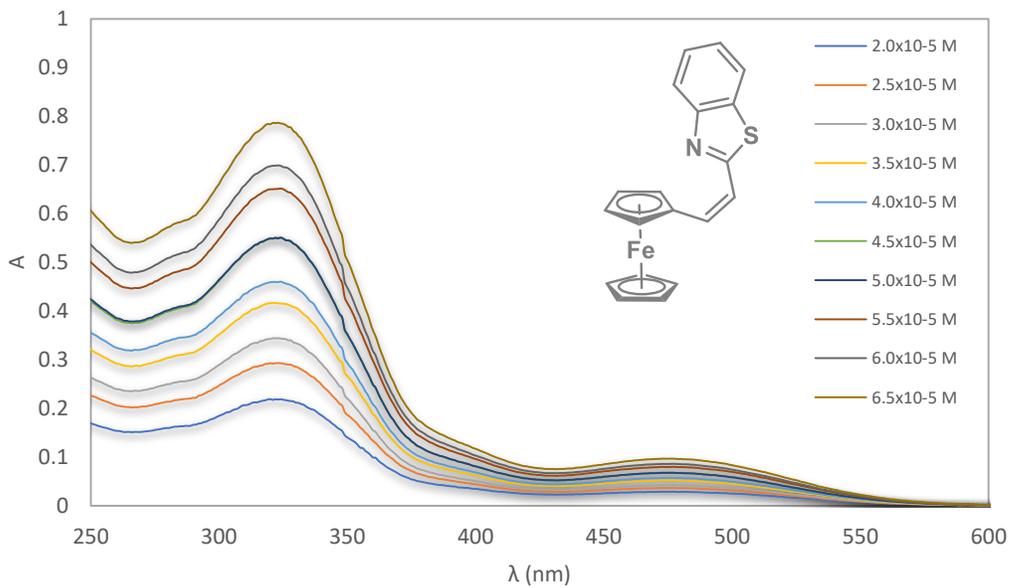
A partir de los espectros de absorción electrónica de UV-Vis se obtuvieron datos para construir una gráfica de absorbancia vs longitud de onda, los cuales se presentan en las **Gráficas 2-5** para los compuestos **6a**, **6b**, **10** y **14** respectivamente.

A vs λ (6a)



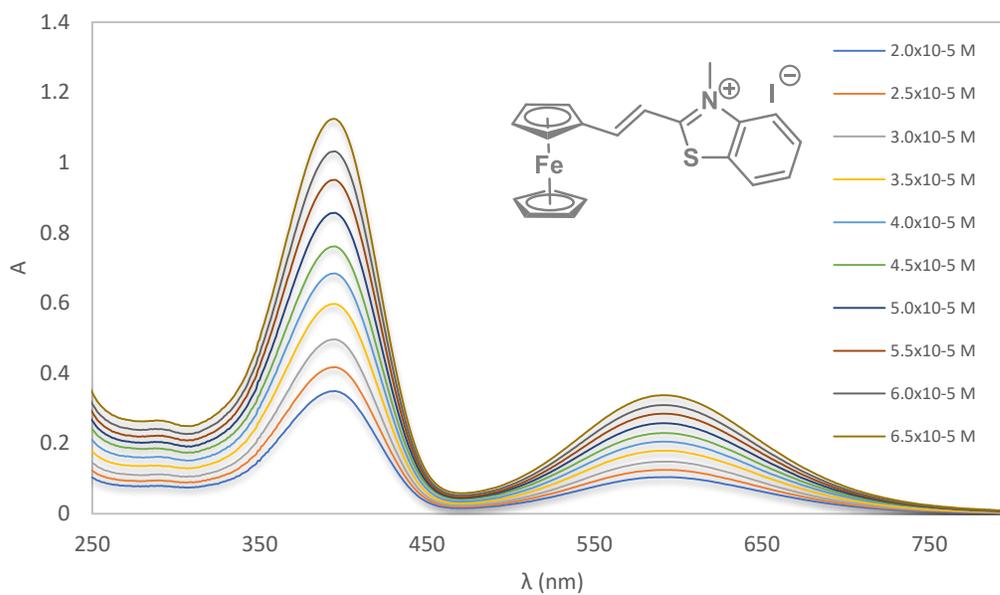
Gráfica 2. Espectros de absorción UV-Vis, compuesto **6a**.

A vs λ (6b)



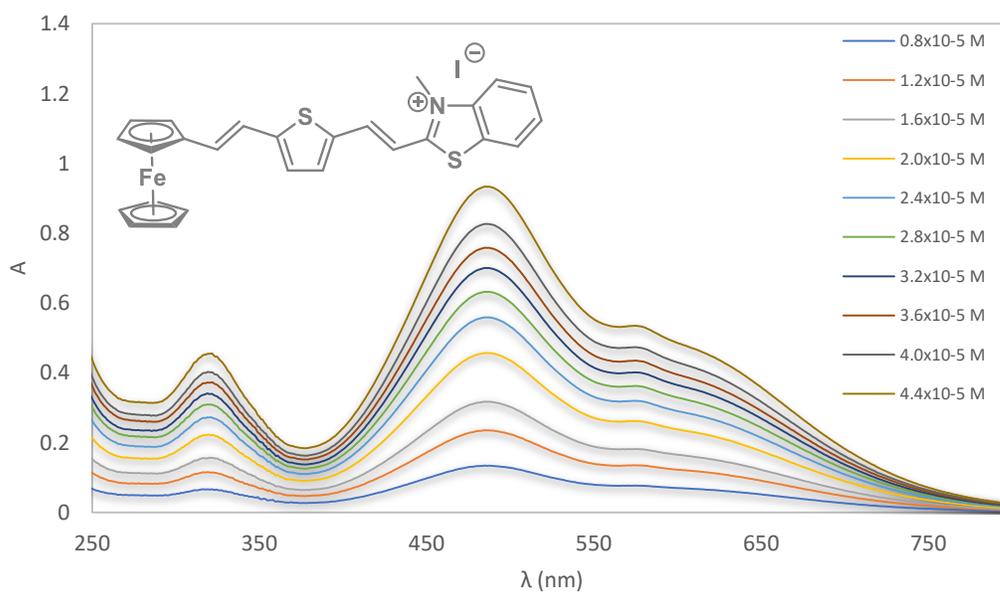
Gráfica 3. Espectros de absorción UV-Vis, compuesto **6b**.

A vs λ (10)



Gráfica 4. Espectros de absorción UV-Vis, compuesto 10.

A vs λ (14)



Gráfica 5. Espectros de absorción UV-Vis, compuesto 14.

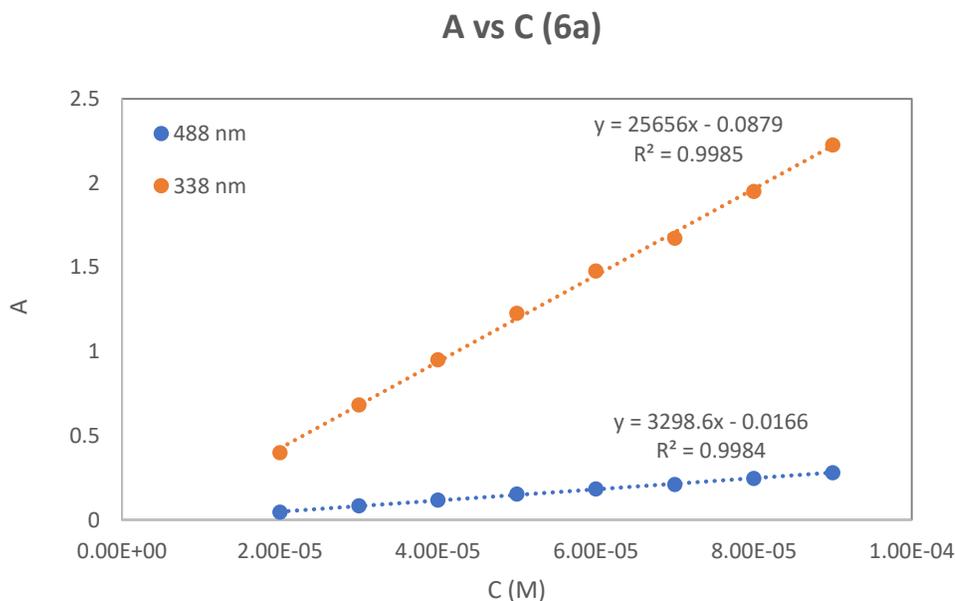
Debido a que de los espectros de UV-Vis se obtienen datos de absorbancia, se requiere una ecuación que relacione la absorbancia con una propiedad conocida. Esta relación la encontramos en la ley de Lambert – Beer, la cual relaciona la absorbancia con la concentración de la siguiente forma:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

En dónde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de extinción molar, c es la concentración y l es la distancia que recorre la luz a través de la disolución. Las unidades para estas magnitudes son: ε [=] $M^{-1}cm^{-1}$, c [=] M, l [=] cm y A es adimensional. Despejando ε , tenemos que:

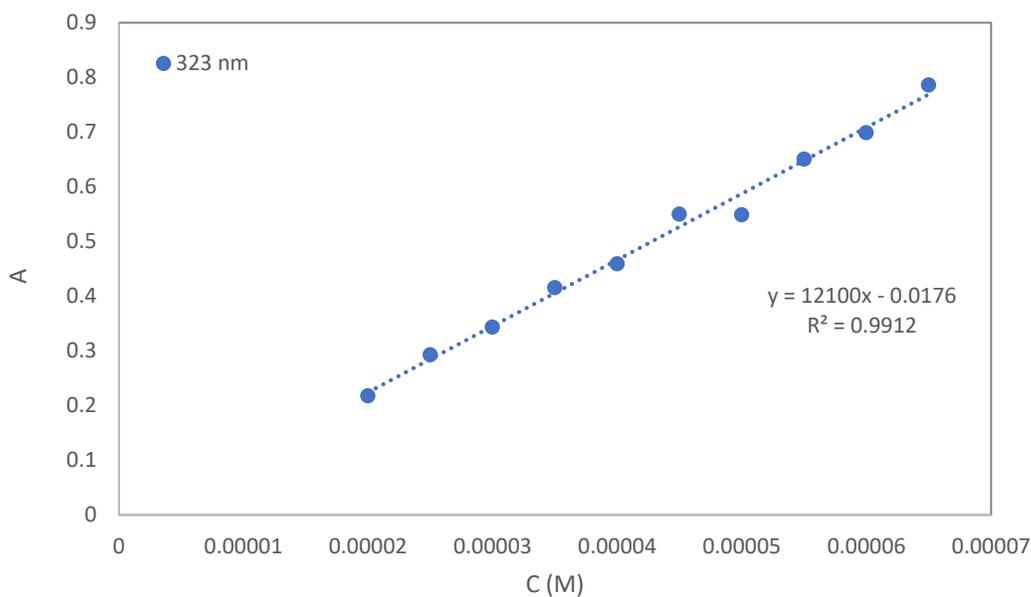
$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

Por lo tanto, para calcular ε , se decidió realizar gráficas de la absorbancia en los máximos de cada sustancia contra la concentración de cada una de las curvas. Debido a que el ancho de la celda utilizada es de 1 cm, el valor del coeficiente de extinción molar se puede tomar directamente como el valor de la pendiente de las rectas. Los resultados se muestran en las **Gráficas 6-9**.



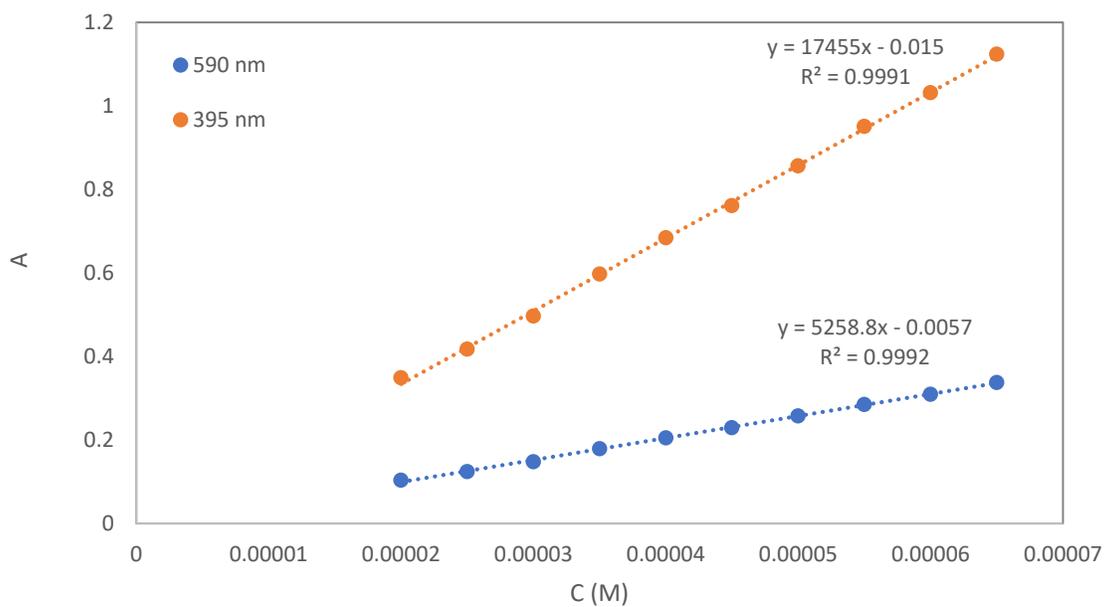
Gráfica 6. Cálculo de ε para el compuesto 6a.

A vs C (6b)

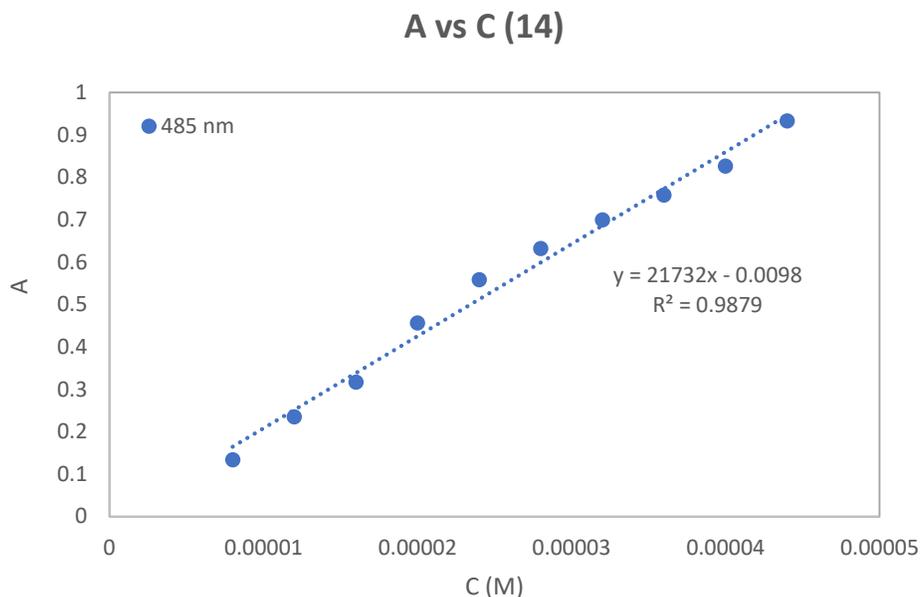


Gráfica 7. Cálculo de ϵ para el compuesto 6b.

A vs C (10)



Gráfica 8. Cálculo de ϵ para el compuesto 10.



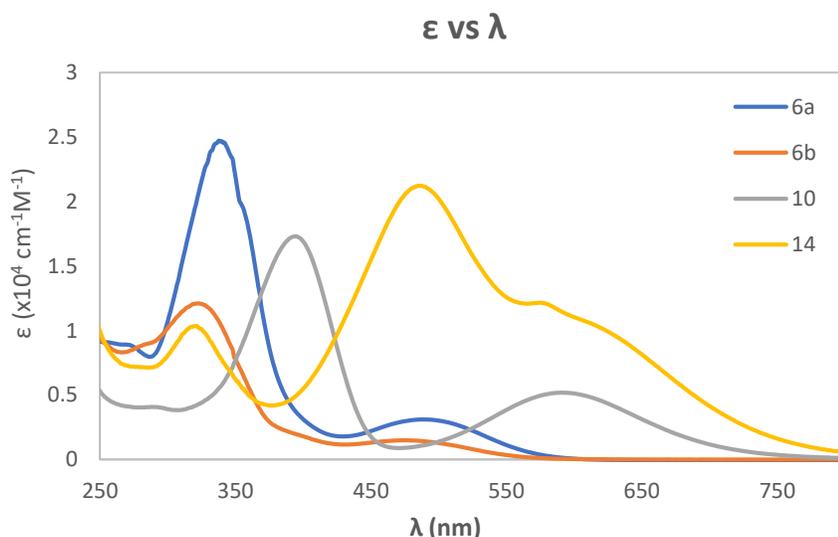
Gráfica 9. Cálculo de ϵ para el compuesto **14**.

Tabla 8. Resumen de los coeficientes de extinción molar.

Compuesto	λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ M ⁻¹)
6a	338	25656
	488	3299
6b	323	12100
10	395	17455
	590	5259
14	485	21732

Se puede notar que los coeficientes más altos corresponden a los compuestos **6a** y **14**, sin embargo, el valor del compuesto **6a** está dado para un máximo de absorción que se encuentra en la zona del ultravioleta.

A continuación, se realizó una gráfica de coeficiente de extinción molar contra longitud de onda. De esta manera se pudieron comparar los perfiles de absorción de cada uno de los compuestos. Esta comparación se muestra en la **Gráfica 10**.



Gráfica 10. Comparación de los perfiles de absorción de los compuestos **6a**, **6b**, **10** y **14**.

En esta gráfica se puede observar que las bandas de absorción de los compuestos iónicos se desplazan hacia la derecha, lo que se conoce como efecto batocrómico. También se observó que, a comparación de los demás compuestos, las bandas de absorción del compuesto **14** se traslapan y ocupan toda la zona del espectro visible.

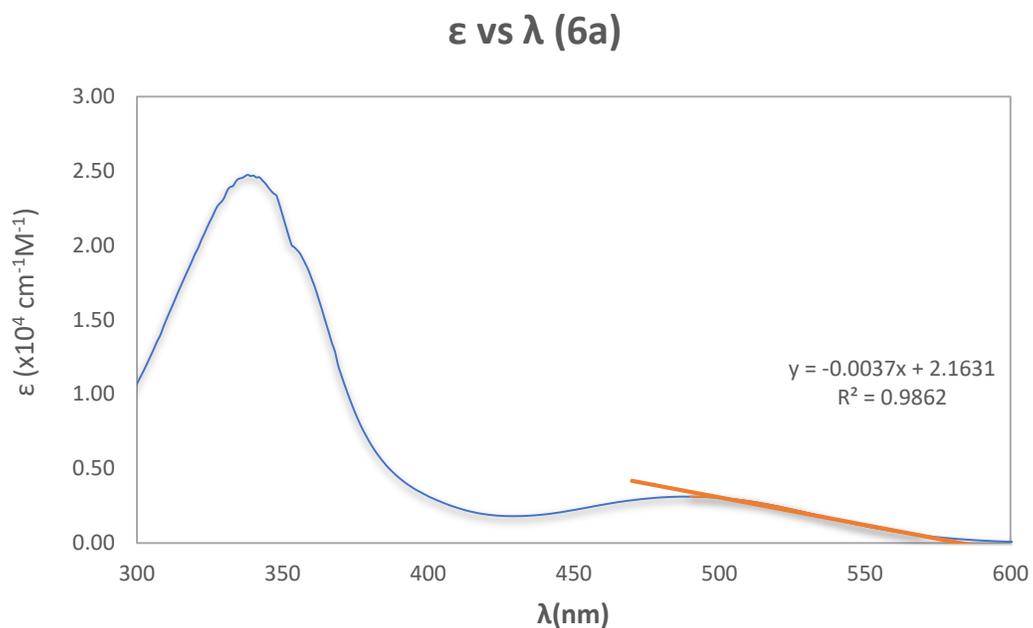
5.5. Cálculo de *Band Gap* Óptico (BGO)

El *Band Gap* Óptico es la energía lumínica que se requiere para que el cromóforo pase de su estado basal al estado excitado, es decir la cantidad de luz requerida para que un electrón pase del orbital HOMO al orbital LUMO.

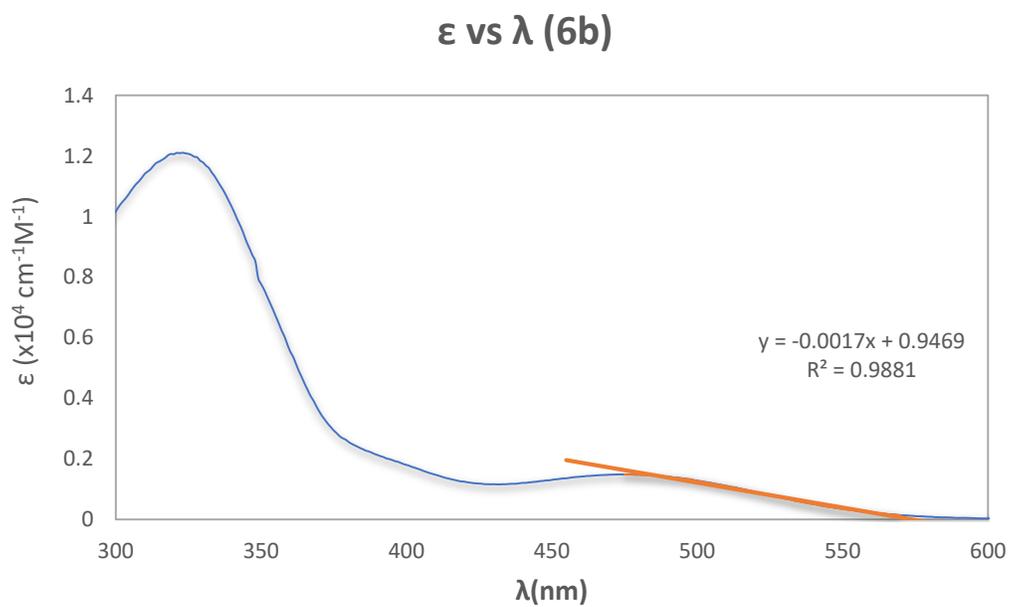
Para calcular este valor, se tomó la serie de datos mostrados en rojo en cada una de las gráficas siguientes con la intención de obtener una línea recta que al prolongarse se intersecte con el eje correspondiente a la longitud de onda.^{42,56,57}

⁵⁶ J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes, L. M. N. B. F. Santos, *Opt. Mater.*, **2016**, 58, 51-60.

⁵⁷ R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, C. D. Merritt, L. A. Crisafulli, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Surf. Sci.*, **2000**, 450, 142-152.

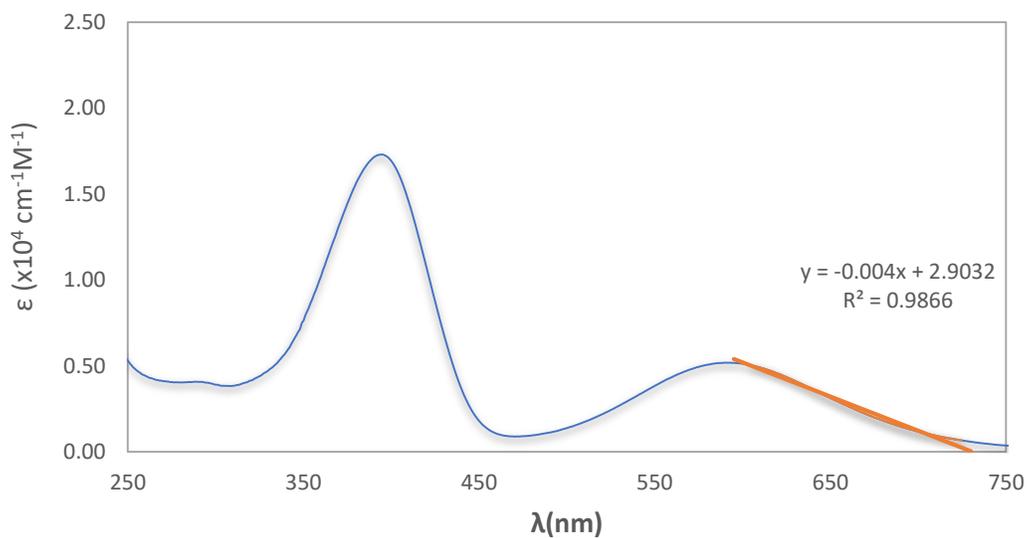


Gráfica 11. Coeficiente de extinción molar vs longitud de onda para el compuesto **6a**.



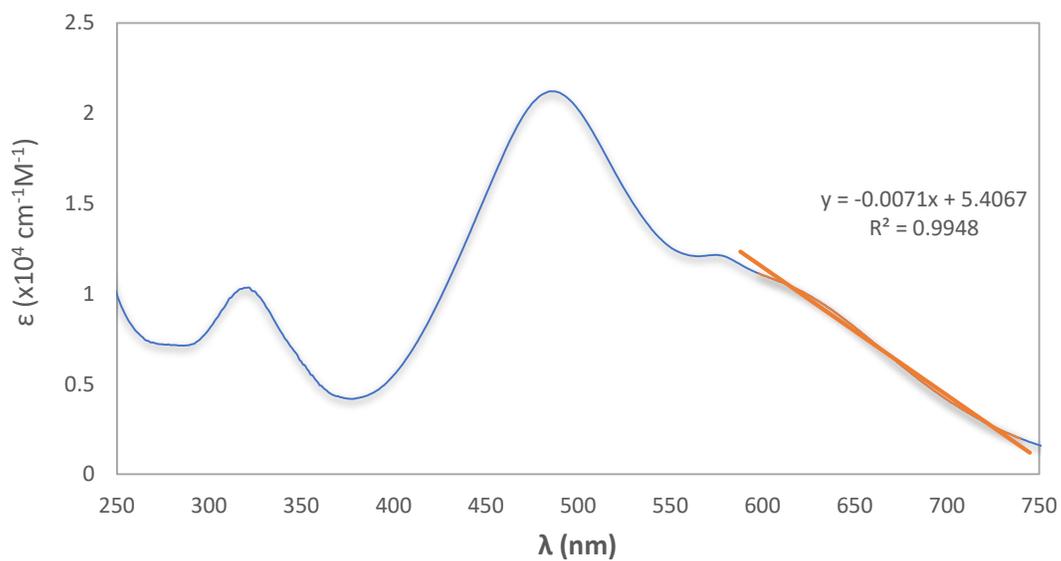
Gráfica 12. Coeficiente de extinción molar vs longitud de onda para el compuesto **6b**.

ϵ vs λ (10)



Gráfica 13. Coeficiente de extinción molar vs longitud de onda para el compuesto 10.

ϵ vs λ (14)



Gráfica 14. Coeficiente de extinción molar vs longitud de onda para el compuesto 14.

Teniendo la ecuación de la recta, el siguiente paso fue calcular λ cuando $\varepsilon = 0$. Este valor de longitud de onda se introduce en la relación de Planck-Einstein para calcular la energía asociada, que es el valor de BGO. A continuación, se presenta la relación de Planck-Einstein.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Los resultados se resumen en la **Tabla 9**.

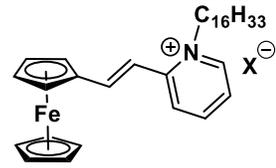
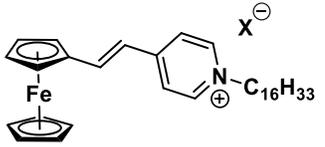
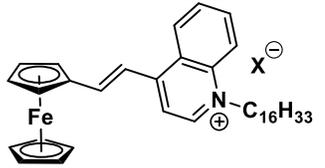
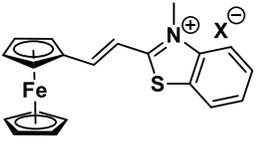
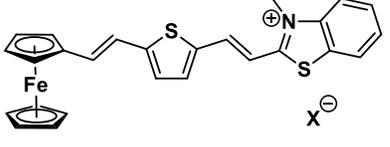
Tabla 9. Cálculo del BGO para cada compuesto.

Compuesto	m	b	λ (nm)	E (eV)
6a	-0.0162	9.3691	578	2.145
6b	-0.0066	3.7875	574	2.162
10	-0.0040	2.9032	726	1.709
14	-0.0071	5.4067	762	1.629

Para el propósito esperado, se consideran buenos los valores de BGO menores a 2 eV. Considerando lo anterior, los compuestos **10** y **14** son los que presentan un valor de BGO más adecuado.

A continuación, en la **Tabla 10**, se realiza una comparación entre los valores de ε y BGO de los compuestos **10** y **14** contra los valores para los compuestos XV, XVI y XVII. Como se puede observar los valores de ε son mayores para los compuestos **10** y **14**, lo que significa que pueden absorber mayor cantidad de energía. Respecto a los valores de BGO, los valores de 10 y 14 son menores que los de XV y XVI, lo que significa que pueden pasar de su estado basal a un estado excitado con mayor facilidad. Sin embargo, el BGO del compuesto XVII es menor al del compuesto **10** e igual al del compuesto **14**.

Tabla 10. Comparación del ϵ y del BGO con otros compuestos ferrocénicos.

Compuesto	Estructura	X	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	BGO (eV)
XV		Br	2000	1.87
		BF ₄	1900	1.88
XVI		Br	3600	1.85
		BF ₄	4500	1.85
XVII		Br	3300	1.63
		BF ₄	3300	1.63
10		I	5259	1.71
14		I	21732	1.63

6. Conclusiones

Se sintetizaron colorantes ferrocénicos neutros y catiónicos de tipo *push-pull*, que incluyen al benzotiazol como aceptor de electrones (compuestos **6a**, **6b**, **10** y **14**). Además, en el compuesto **14** se logró incorporar un fragmento 2,5-diviniltiofeno como conector π .

Los colorantes *push-pull* fueron analizados a través de espectroscopia UV-Vis a fin de conocer sus propiedades ópticas.

Por medio de los espectros de absorción se determinó que al metilar el nitrógeno del benzotiazol (compuestos iónicos **10** y **14**) se logra un desplazamiento de las bandas de absorción hacia la zona del visible (efecto batocrómico) debido al aumento del carácter *push-pull*. Otra característica interesante que mostraron los cromóforos **10** y **14** fue su solvatocromismo.

Por otro lado, se pudieron calcular los valores de *Band Gap* Óptico para cada compuesto (**Tabla 8**), de los cuales, el compuesto **14** mostró el valor más pequeño de 1.629 eV.

Por último, se puede decir que el compuesto con mejores características ópticas para la aplicación de interés es el **14**, ya que es el que posee el BGO más pequeño, y como se observa en la **Gráfica 10**, es el único que presenta un traslape en sus bandas de absorción. Este efecto, provocado por la presencia del fragmento 2,5-diviniltiofeno como conector π , indica que existe una buena comunicación electrónica entre el fragmento donador y el fragmento aceptor. Además, al observar los espectros de absorción de la **Gráfica 10**, es posible notar que el máximo de absorción del compuesto **14** corresponde aproximadamente con la longitud de onda máxima de emisión del Sol (**Gráfica 1**). Por estos motivos, se piensa que el compuesto **14** puede funcionar adecuadamente como semiconductor.

Los colorantes *push-pull*, así como sus intermediarios fueron caracterizados por medio de RMN ^1H y ^{13}C , IR y EM. Además, fue posible confirmar la estructura del intermediario **13** a través de la técnica de difracción de rayos X de monocristal, comparando las longitudes y los ángulos de enlace característicos de la molécula, específicamente para el doble enlace entre los fragmentos ferroceno y tiofeno, así como el grupo carbonilo.

7. Metodología experimental

7.1. Reactivos y equipo

Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV₂₅₄ de 0.25 mm como fase estacionaria y diferentes mezclas de disolventes como fase móvil. Como reveladores se utilizaron una lámpara de luz ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm y vapores de I₂.

Los reactivos empleados en este trabajo fueron adquiridos de Sigma Aldrich® (grado reactivo) y los disolventes utilizados, tanto en la síntesis como en la purificación de los diferentes compuestos, fueron adquiridos de distintos proveedores comerciales y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se obtuvieron en un equipo Bruker, Avance de 300 MHz utilizando CDCl₃ o DMSO-d₆ como disolvente. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) respecto al tetrametilsilano (TMS) utilizado como referencia interna.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de 700 MHz, así como los espectros de RMN de dos dimensiones, se obtuvieron en el Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN), UNAM, con un equipo Bruker, Ascend de 700 MHz.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas Jeol, SX 102 A.

Los espectros de IR se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio de polarización ATR. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 600 cm⁻¹ y las frecuencias de las bandas se reportan en cm⁻¹.

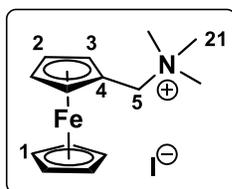
Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Stuart Melting Point SMP10 y no están corregidos.

Los espectros de absorción UV-Vis fueron obtenidos a 303.15 K en un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-Vis, utilizando disolventes HPLC y celdas de cuarzo de 1 cm.

7.2. Métodos de síntesis y Resumen espectroscópico

2. Yoduro de *N,N,N*-Trimetilferrocenilmetilamonio

En un matraz bola de 50 mL se coloca 1 mL de *N,N*-dimetilferrocenilmetilamina (5.05 mmol) y 5 mL de éter etílico. Posteriormente se añaden 1.26 mL de MeI (20.20 mmol) gota a gota. La reacción se deja en agitación y a temperatura ambiente durante 2 horas.

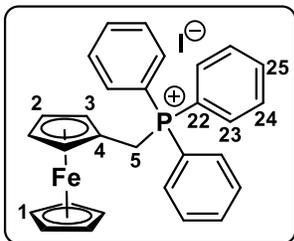


Sólido Amarillo. Rendimiento: **89 %**. **P. des.:** 220 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 4.78 (s, 2H, H5), 4.48 (s, 2H, H2), 4.17 (s, 7H, H1 y H3), 3.17 (s, 9H, H21). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 72.2 (C2), 70.5 (C3), 69.5 (C1), 66.9 (C5), 52.5 (C21).

EM (FAB+, m/z): 258 [M⁺ - I].

3. Yoduro de Ferroceniltrifenilfosfonio

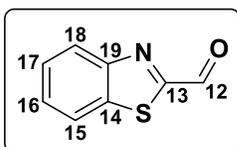
En un matraz bola de 100 mL se coloca 1 g de **2** (yoduro de *N,N,N*-trimetilferrocenilmetilamonio) (2.60 mmol) y 1.02 g de PPh₃ (3.90 mmol). Se adicionan 30 mL de EtOH y el sistema se pone a reflujo durante 72 horas. El sólido resultante se lava con éter etílico.



Sólido amarillo oscuro. Rendimiento: **91 %**. **IR** (cm^{-1}): 3087, 3011, 2854, 1600, 1491, 1435, 1109, 1034, 1000, 837, 750, 691, 525, 499. **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.81 – 7.77 (m, 3H, H25), 7.72 – 7.64 (m, 12H, H23 y H24), 4.97 – 4.93 (d, $J = 12$ Hz 1H, H5), 4.35 (s, 5H, H1), 4.06 (s, 2H, H3), 3.98 (s, 2H, H2). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 135.03 (C25), 134.33 (d, $J = 9.75$ Hz, C23), 130.16 (d, $J = 12.75$ Hz, C24), 117.83 (d, $J = 84$ Hz, C22), 73.54 (C4), 70.43 (C3), 69.89 (C1), 68.83 (C2), 27.89 (d, $J = 44.25$ Hz, C5).

5. Benzotiazol-2-carboxaldehído

A un matraz bola de 25 mL se añade 1 mL de benzotiazol (9.16 mmol) y se coloca bajo atmósfera de argón. Se añaden 5 mL de THF anhidro y se baja la temperatura a -78 °C. Se añaden 4.4 mL de *n*-BuLi 2.5 M (10.99 mmol). Se deja en agitación por 15 minutos y se agrega por cánula lentamente una solución, preparada y enfriada previamente a -78 °C, de 2.1 mL de DMF (27.48 mmol) en 3 mL de THF (ambos anhidros). Después de la adición, la reacción se deja 1 hora a -78 °C y entonces se permite que la temperatura aumente hasta temperatura ambiente. El crudo de reacción se extrae con una solución acuosa saturada de NaHCO_3 y acetato de etilo, luego dos veces con 30 mL agua destilada. La fase acuosa se extrae de nuevo con acetato de etilo (3 x 30 mL). La fracción total de acetato de etilo se concentró y se obtuvo un líquido rojo espeso, mismo que se pasa por una columna flash de sílice de 7 cm utilizando como fase móvil una mezcla 7:3 hexano/ CH_2Cl_2 .



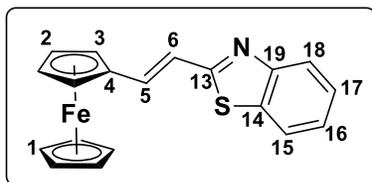
Sólido blanco. Rendimiento: **63 %**. **PF**: 67 °C, **IR** (cm^{-1}) 3056, 3033 (C – H), 2847, 2820 (H – CO), 1692 (HC=O), 1589 (C=N), 1551, 1485 (C=C). **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 10.18 (s, 1H, H12), 8.27 – 8.24 (m, 1H, H18), 8.03 – 8.00 (m, 1H, H15), 7.66 – 7.56 (m, 2H, H17 y H16). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 185.50 (C12), 165.88 (C13), 153.57 (C19), 136.96 (C14), 128.44 (C17), 127.40 (C18), 125.82 (C16), 122.67 (C15). **EM** (DART, m/z): 164 [M^+].

6. (E)-2-(Ferrocenil)vinilbenzotiazol y (Z)-2-(Ferrocenil)vinilbenzotiazol

En un matraz bola de dos bocas se colocaron 0.5 g de **3** (0.85 mmol), se instaló un refrigerante y se purgó el sistema con argón. Se adicionaron 10 mL de THF anhidro y se colocó un baño de hielo con NaCl para disminuir y mantener la temperatura en 0 °C. Se añadió gota a gota 1.02 mL de *t*-BuOK 1 M (1.02 mmol) y la mezcla se dejó a 0 °C durante 1 hora. El compuesto **5** (0.166 g, 1.02 mmol) se disolvió en 5 mL de THF anhidro y luego de una hora se adicionó por cánula a la mezcla anterior. Al concluir la adición el sistema se colocó a reflujo durante 5 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente y se realizó una extracción con agua fría y éter etílico.

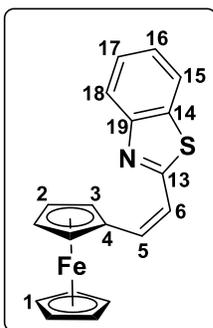
Los compuestos **6a** y **6b** se purificaron por placa preparativa con un sistema 95:5 hexano/acetato de etilo. El compuesto **6a** es un sólido rojo y el **6b** un líquido rojo espeso. Rendimiento: 0.238 g (81 %), Relación *E/Z*: 75/25 (0.179 g/0.059 g).

6a. (E)-2-(Ferrocenil)vinilbenzotiazol



Sólido rojo. Rendimiento: **61** %. **PF**: 149-150 °C, **IR** (cm⁻¹): 1663 (C=C, *E*). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.95 (d, 1H, H18), 7.83 (d, 1H, H15), 7.45 (m, 1H, H17), 7.34 (m, 1H, H16), 7.36 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, H5), 7.01 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, H6), 4.56 (m, 2H, H3), 4.42 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, H2), 4.18 (s, 5H, H1). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 167.56 (C13), 138.8 (C5), 133.42 (C14), 126.25 (C17), 124.91 (C16), 122.55 (C15), 121.43 (C18), 119.29 (C6), 80.37 (C4), 70.49 (C1), 69.62 (C3), 67.97 (C2). **EM** (DART, *m/z*): 346 [M⁺].

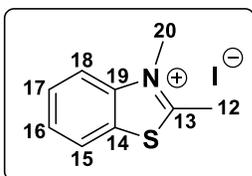
6b. (Z)-2-(Ferrocenil)vinilbenzotiazol



Líquido rojo. Rendimiento: **20 %**. IR (cm⁻¹): 1607 (C=C, Z) **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.02 (d, 1H, H18), 7.80 (d, 1H, H15), 7.46 (m, 1H, H17), 7.35 (m, 1H, C16), 6.75 (d, *J* = 12 Hz, 1H, H5), 6.63 (d, *J* = 12 Hz, 1H, H6), 4.73 (m, 2H, H3), 4.37 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, H2), 4.16 (s, 5H, H1). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 163.230 (C13), 136.15 (C5), 131.65 (C14), 126.01 (C17), 125.03 (C16), 122.86 (C15), 121.34 (C18), 119.42 (C6), 82.03 (C4), 71.05 (C1), 69.92 (C3), 69.56 (C2). **EM** (DART, *m/z*): 346 [M⁺].

8. Yoduro de 2,3-dimetilbenzotiazol-3-lio

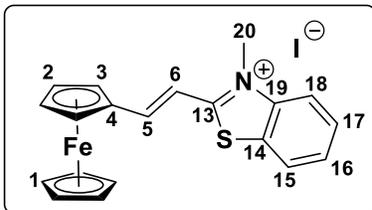
En un tubo sellado se colocan 1 mL de 2-metilbenzotiazol (7.86 mmol) y 1 mL de MeI (15.72 mmol). El reactor se cierra y se coloca a 120 °C por 20 minutos. El sólido blanco resultante se lava con éter etílico frío.



Sólido blanco. Rendimiento: **89 %**. **PF**: 222 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.46 (m, 1H, H18), 8.44 (m, 1H, H15), 7.90 (m, 1H, H17), 7.81 (m, 1H, H16), 4.21 (s, 3H, H20), 3.18 (s, 3H, H12). **RMN ¹³C** (75 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 177.75 (C13), 142.02 (C19), 129.74 (C14), 129.19 (C17), 128.57 (C16), 124.99 (C18), 117.26 (C15), 36.71 (C20), 17.64 (C12). **EM** (DART, *m/z*): 164 [M⁺ - I].

10. Yoduro de (E)-2-(Ferrocenil)vinil-3-metilbenzotiazol-3-lio

En un matraz de 5 mL se colocan 0.100 g de **8** (0.34 mmol), 0.073 g de ferrocencarboxaldehído (0.34 mmol), 2 gotas de piperidina y 2 mL EtOH, el sistema se coloca a reflujo durante 1 hora. Al término de la reacción se elimina el disolvente por destilación a presión reducida y el crudo de reacción se purifica por medio de placa preparativa, utilizando un sistema de elusión 95:5 CH₂Cl₂/MeOH.

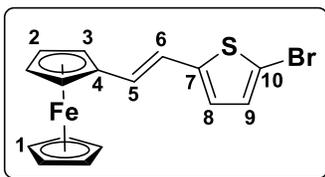


Sólido negro. Rendimiento: **65 %**. **P. desc.:** >200 °C. **IR** (cm⁻¹): 1600 (C=C, *E*). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.13 (d, 1H, H18), 8.09 (d, 2H, H5, *J* = 15 Hz), 7.83 (d, 1H, H15), 7.71 (m, 1H, H17), 7.65 – 7.56 (m, 2H, H16 y H6, *J* = 15 Hz), 5.13 (s, 2H, H3), 4.73 (s, 2H, H2), 4.40 (s, 3H, H20), 4.32 (s, 5H, H1). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 170.64 (C13), 155.22, 149.31 (C19), 129.55, 127.95, 123.81, 115.55, 108.80, 78.55, 75.06, 71.75, 71.18. **EM** (DART, *m/z*): 362 [M⁺ – I].

12. (*E*)-2-(Ferrocenil)vinil-5-bromotiofeno y (*Z*)-2-(Ferrocenil)vinil-5-bromotiofeno

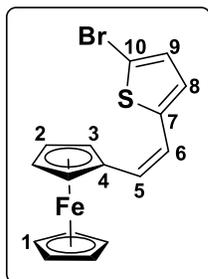
Se sigue el mismo procedimiento que en la reacción de Wittig anterior, con la excepción de que el reactivo limitante es ahora la sal de fosfonio. Se colocan 0.5 g de **3** (0.85 mmol) y se utilizan 0.135 g de **11** (5-bromotiofen-2-carboxaldehído, 0.71 mmol). Los compuestos **12a** y **12b** también fueron purificados por placa preparativa, utilizando hexano y eluyendo la placa 4 veces. El compuesto **12a** es un sólido rojo y el **12b** es un líquido rojo espeso. Rendimiento: 0.227 g (71.6 %), Relación *E/Z*: 7/3 (0.154 g/0.073 g).

12a. (*E*)-2-(Ferrocenil)vinil-5-bromotiofeno



Sólido rojo. Rendimiento: **49 %**. **PF:** 136-137 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.90 (d, 1H, H9), 6.71 – 6.65 (m, 2H, H5 *J* = 15 Hz y H8), 6.57 (d, 1H, H6, *J* = 15 Hz), 4.39 (m, 2H, H3), 4.27 (m, 2H, H2), 4.12 (s, 3H, H20), 4.32 (s, 5H, H1). **RMN ¹³C:** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 145.25 (C7), 130.40 (C5), 127.59 (C8), 124.37 (C9), 118.65 (C6), 109.55 (C10), 82.44 (C4), 69.28 (C1), 66.82 (C2 y C3). **EM** (IE+, *m/z*): 372 [M⁺].

12b. (Z)-2-(Ferrocenil)vinil-5-bromotiofeno

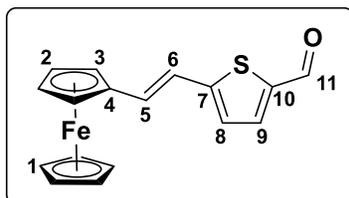


Líquido rojo. Rendimiento: **23 %**. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.87 (d, 1H, H9), 6.76 (d, 1H, H8), 6.35 (d, 1H, H5, *J* = 11.7 Hz), 6.29 (d, 1H, H6, *J* = 12 Hz), 4.37 (t, 2H, H3, *J* = 1.8 Hz), 4.27 (t, 2H, H2, *J* = 1.8 Hz), 4.13 (s, 5H, H1). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 142.06 (C7), 129.36 (C5), 128.28 (C8), 127.57 (C9), 120.08 (C6), 111.18 (C10), 80.91 (C4), 69.69 (C3), 69.39 (C1), 68.93 (C2). **EM**

(DART, *m/z*): 373 [M⁺].

13. (E)-2-(Ferrocenil)vinil-5-tiofen-2-carboxaldehído

En un matraz bola de 25 mL se añadieron 0.250 g de **12a** (0.67 mmol) y se colocó bajo atmósfera de argón. Se añadieron 5 mL de THF anhidro y se bajó la temperatura a -78 °C. Se agregaron 0.32 mL de *n*-BuLi 2.5 M (0.8 mmol). Se agitó durante 15 minutos. Posteriormente se adicionó por cánula lentamente una solución, preparada y enfriada previamente a -78 °C, de 0.24 mL de DMF (3.35 mmol) en 3 mL de THF (ambos anhidros). La reacción fue llevada a temperatura ambiente y agitada durante 1 hora. Se añadieron 30 mL de agua destilada a la mezcla de reacción y fue extraída con 30 mL de CH₂Cl₂. El producto se purificó por cromatografía en columna con un sistema de elusión 9:1, hexano/CH₂Cl₂.

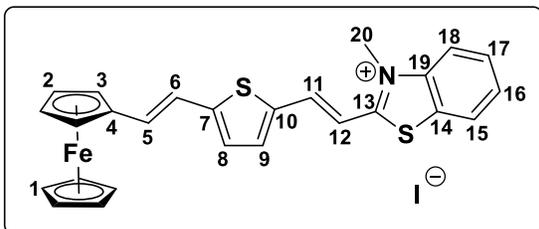


Sólido rojo. Rendimiento: 50 %. **PF**: 136 °C, **IR** (cm⁻¹): 1660 (C = O). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 9.83 (s, 1H, H11), 7.62 (d, 1H, H9), 7.02 (d, 1H, H8), 6.98 (d, 1H, H5, *J* = 15.9 Hz), 6.79 (d, 1H, H6, *J* = 15.9 Hz), 4.48

(m, 2H, H3), 4.37 (m, 2H, H2), 4.16 (s, 5H, H1). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 182.45 (C11), 153.47 (C7), 140.43 (C10), 137.61 (C5), 132.89 (C9), 124.87 (C8), 118.07 (C6), 81.35 (C4), 70.11 (C3), 69.48 (C1), 67.47 (C2). **EM** (IE⁺, *m/z*): 322 [M⁺].

14. Yoduro de (*E*)-2-(Ferrocenil)vinil-5-(tiofenil)vinil-3-metilbenzotiazio-3-lio

En un matraz de 5 mL se colocan 0.100 g de **8** (0.34 mmol), 0.140 g de **13** (0.34 mmol), 2 gotas de piperidina y 2 mL EtOH, el sistema se coloca a reflujo durante 30 minutos. Al término de la reacción se evapora el disolvente y el crudo de reacción se divide en dos fracciones para su purificación por medio de dos placas preparativas, utilizando un sistema de elusión 95:5 CH₂Cl₂/MeOH.



Sólido negro. Rendimiento: **35 %**. **P desc.:**

210 °C. **IR** (cm⁻¹): 1595 (C=C, *E*), 1580 (C=C, *E*). **RMN** ¹H (700 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.41 – 8.39 (d, 1H, H11 *J* = 15.4 Hz), 8.39 – 8.38 (d, 1H, H18), 8.20 (d, 1H,

H15), 7.86 – 7.83 (m, 2H, H17 y H9), 7.76 (m, 1H, H16), 7.55 (d, 1H, H12, *J* = 15.4 Hz), 7.30 (d, 1H, H8), 7.09 (d, 1H, H5, *J* = 16.1 Hz), 7.03 (d, 1H, H6, *J* = 16.1 Hz), 4.68 (m, 2H, H3), 4.47 (m, 2H, H2), 4.28 (s, 3H, H20), 4.19 (s, 5H, H1). **RMN** ¹³C (175 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 171.33 (C13), 152.17 (C7), 142.51 (C19), 141.45 (C14), 138.16 (C10), 137.21 (C11), 133.38 (C5), 129.74 (C17), 127.96 (C6), 127.47 (C16), 124.60 (C15), 118.88 (C18), 116.96 (C18), 110.79 (C12), 82.04 (C4), 70.69 (C2), 69.80 (C1), 68.08 (C3), 36.47 (C20). **EM** (FAB+, *m/z*): 468 [M⁺ – I].